

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Génie chimique

Par

M^{lle}. ARAB Loubna

Thème

Propriétés physico-chimiques et catalytiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dopés à l'or. Application par l'oxydation du CO.

Soutenue publiquement le : 20 / 04 / 2017, devant la commission d'examen :

Mr.	L. BENCHEIKH	Professeur, Université de Sétif-1	Président
Mr.	M. BOUTAHALA	Professeur, Université de Sétif-1	Directeur de thèse
Mme.	V. PITCHON	Directrice de Recherche au CNRS, Strasbourg (France)	Co- Directrice de thèse
Mr.	S. NACEF	Professeur, Université de Sétif-1	Examineur
Mr.	H.M. BENCHEIKH	Professeur, Université de Constantine-3	Examineur
Mr.	A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine-3	Examineur

À la mémoire du Pr. Brahim Djellouli qui nous a quitté brusquement

À la mémoire de mon père, toujours vivant dans mon cœur

A ma gracieuse mère que Dieu la bénisse et la protège de tout mal

A tous ceux qui m'ont illuminé la voie de la science

A tous ceux qui me sont chers...

Loubna ARAB

« Le guerrier ne pense pas en terme de victoire ou de défaite, ni même en terme de vie ou de mort, il combat seulement pour accomplir sa destinée ... »

Miyamoto Musashi, Gorin no sho (1584-1645)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC) de l'université de Sétif-1 en collaboration avec l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé du CNRS (ICPEES), de Strasbourg en France, dans le cadre d'une bourse ministérielle PROFAS au titre de l'année universitaire 2011-2012.

J'aimerais consacrer ces premières lignes à exprimer mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ces travaux de recherche :

*Je voudrais avant tous remercier **DIEU** d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat et de m'avoir donné la force pour la mener à terme.*

Cette étude n'aurait été possible sans une quelconque subvention. Je souhaite donc remercier sincèrement le Gouvernement Algérien et le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique pour son assistance financière, qui m'a permis d'accomplir ce travail.

*La première personne à laquelle je pense lorsqu'il s'agit de remerciements, est mon co-directeur de thèse directrice de Recherches au CNRS, Madame **Véronique Pitchon**, pour de multiples raisons : Je la remercie vivement d'avoir consenti à co-diriger cette thèse, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son équipe de recherche, pour toute l'attention qu'elle m'a portée tout au long de ma thèse, pour ses conseils avisés ainsi que pour toutes les remarques pertinentes et son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit. Merci enfin de m'avoir laissé une entière et pleine liberté d'action dans la réalisation de ces travaux de thèse et de me donner les bonnes conditions pour mener à bien mes recherches.*

*Je voudrais adresser mes sincères remerciements également à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Mokhtar Boutahala** d'avoir dirigé ce travail, pour les précieux conseils qu'il a pu m'apporter en encadrant ce travail, pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour le soin qu'il a bien voulu apporter à la réalisation et la lecture de cette thèse, leur sollicitude et son soutien continu. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour ces années de travail sous sa direction.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Monsieur **Lahcen Bencheikh**, Professeur à l'Université de Sétif-1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements les plus vifs vont également à Monsieur **Saci Nacef**, Professeur à l'université de Sétif-1, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse et qui m'a fait de plus l'honneur d'évaluer et d'examiner ce travail. J'adresse mes plus vifs remerciements aussi aux membres de jury, Monsieur **El-Hocine Bencheikh**, Professeur à l'Université de Constantine-3, et Monsieur **Abdesalam Hassen Meniai**, Professeur à l'Université de Constantine-3, pour avoir accepté d'expertiser ce travail en tant que rapporteurs.*

*Le mot merci ne suffirait pas à exprimer toute la reconnaissance que j'ai envers Monsieur le Docteur **Yassine Azizi** avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de ma thèse à Strasbourg. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir toujours soutenue et encouragée, pour ses conseils avertis et pour toutes ses suggestions, qui m'ont permis de dépasser les difficultés que j'ai affrontées pour mener à bien ce travail. Je lui souhaite beaucoup de réussite dans son avenir professionnel.*

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à la direction de l'ICPEES de m'avoir accueilli, ainsi que l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, pour leur convivialité, leur aide et leur disponibilité, qui ont contribué à l'avancement de ce travail par la réalisation de diverses analyses de caractérisations, et notamment :

*Monsieur **Sécou Sall**, je le remercie très sincèrement pour sa sympathie et son aide précieuse et renouvelée dans la réalisation des analyses thermogravimétrique (ATG–TD) et dans la mise au point et la réalisation des expériences de réduction en température programmée (RTP) ; Un grand merci pour tout ! Je tiens particulièrement à remercier Monsieur **Thierry Dintzer** pour la réalisation des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) ; veuillez trouver ici mes remerciements et mon profond attachement. Sans oublier Monsieur **Pierre Bernardt** pour la spectroscopie de photoélectrons X (SPX) ; Qu'il trouve également l'expression de toute ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier plus spécialement Monsieur **Alain Rach** pour son aide constante, son humanisme, sa bonne humeur et sa grande disponibilité quotidienne, pour avoir été présent dès que j'en avais besoin, pour ses innombrables qualités qui ont permis de venir à bout des difficultés techniques rencontrées en la conception et mise au point du bâti catalytique ; Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **Corinne Petit**, Directrice de Recherche au CNRS de Strasbourg, tout spécialement pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et pour son accueil chaleureux lors de mes visites. Je voudrais également adresser toute ma sympathie au Madame **Ioana Fechete** pour sa gentillesse, sa bonne humeur. Merci pour tes invitations, de repas ou pots, je ne saurai oublier ses qualités humaines très exceptionnelles. Un grand merci également à Monsieur **François Garin** professeurs à l'ICPEES pour ses qualités humaines, sa sympathie et sa gentillesse.*

*Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée très amicale à tous les membres de l'équipe de l'ICPEES, **Ingrid, Anaïs, Marlène**, ...et particulièrement les anciens thésards : (**Amel, Olivier, Mathieu, Angela**). Mes collègues du bureau **Xumei et Asma** ne sont pas oubliés dans ces remerciements. Je transmets également mes remerciements chaleureux à tous mes amis spécialement à **Rima, nabila, Rofia**,... pour leur amitié et pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer. Merci à toutes pour les bons moments inoubliables que l'on a passé... et dont je garderai un excellent souvenir. Merci également à tous mes collègues de la faculté de Technologie de l'université de Bejaia, en particulier Madame **Khadouj Guessoum**, qui m'a continuellement encouragé et m'a toujours soutenu aux moments les plus difficiles de la thèse ... Que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillez bien me pardonner.*

*Enfin, ma profonde gratitude et mon obligeance va ensuite envers **ma famille**. Merci pour leur soutien moral sans faille et leur réconfort inébranlable dans les moments de doutes et de découragements. Merci de m'avoir toujours laissé faire mes choix ; Qu'elle trouve dans ce travail le témoignage de mon affection.*

Sétif, le 21 Septembre 2016

Loubna Arab

Table des matières

Liste des abréviations	1
Introduction Générale	3
I-. Revue bibliographique : Notions, concepts et état de l'art.....	10
I-1. Partie A : la catalyse de l'or	10
I-1.1. Généralités	10
I-1.2. Champs d'applications	12
I-1.2.1. Réaction d'oxydation de CO et mécanismes proposés	13
I-1.3. Méthodes d'élaboration des catalyseurs à base d'or.....	15
I-1.3.1. Imprégnation	15
I-1.3.2. Déposition-précipitation (DP)	15
I-1.3.3. Coprécipitation (CP).....	15
I-1.3.4. Synthèses par la méthode dite EDA	16
I-1.3.5. Procédés d'élaboration par voie colloïdale	16
I-1.4. Origines et facteurs influençant l'activité catalytique de l'or.....	17
I-1.4.1. Effet de la taille	17
I-1.4.2. Nature et formes des sites actifs	18
I-1.4.3. Espèces actives : Etat d'oxydation	18
I-1.4.4. Rôle de l'humidité.....	18
I-1.4.5. Traitement thermique	19
I-1.4.6. Rôle du substrat	19
I-2. Partie B : Généralités sur les matériaux lamellaires et catalyse de l'or.....	22
I-2.1. Structure lamellaire.....	22
I-2.2. Etats de l'art sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)	22
I-2.2.1. Description structurale.....	22

a. Composition des feuillets	23
b. Distance interlamellaire- Anions compensateurs	24
I-2.2.2. Propriétés fondamentales des HDL	24
a. Propriétés d'échange anionique.....	24
b. Propriétés acido-basiques.....	25
I-2.2.3. Méthodes de synthèse	26
a. Coprécipitation directe	26
b. Echange anionique.....	27
c. Calcination– Recomposition	28
d. Délamination.....	28
I-2.2.4. Domaines d'application.....	29
A) Applications environnementales, Echangeurs d'ions	29
B) Applications biomédicales	29
C) Charges inorganiques dans les polymères	30
D) Nouvelles structures hôtes pour la catalyse	30
1.2.2.5. Nouvelle application : Support de AuNPs	32
Bilan du chapitre I.....	37
Objectifs de la thèse.....	38
Bibliographie du chapitre I	39
II-. Synthèse, Appareillage et Techniques de Caractérisation	47
II-1. Produits chimiques utilisés	47
II-2. Préparation des échantillons et Techniques d'analyse	47
II-2.1. Élaboration et conditions expérimentales.....	47
II-2.1.1. Préparation des supports.....	47
II-2.1.2. Préparation des catalyseurs supportés.....	48
II-2.1.2.1. Spéciation et différentes espèces chimiques de l'acide tétrachloro-aurique	50
II-2.1.2.2. Point isoélectrique.....	52
II-2.2. Techniques d'analyse expérimentales.....	54
II-2.2.1. Analyse élémentaire (ICP).....	55
II-2.2.2. Mesure de la surface spécifique (BET).....	55
II-2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	55
II-2.2.4. Analyse Thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD)	56

II-2.2.5. Thermo-Réduction Programmée (H₂-RTP).....	56
II-2.2.6. Techniques microscopies électroniques	57
A. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
B. Microscopie électronique à transmission (MET)	58
C. Microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)	59
II-2.2.7. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)	59
II-2.2.8. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	60
II-3. Tests catalytiques et Conditions de réaction	61
II-3.1. Schéma du banc catalytique	61
II-3.2. Conditions opératoires.....	62
II-3.3. Activation in-situ des catalyseurs avant réaction	63
II-3.4. Choix et optimisation des conditions de réaction.....	64
Références Bibliographiques du chapitre II	65
III-. Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base d'or supporté sur Hydroxydes doubles lamellaires. Étude préalable	66
III-1. Optimisation des paramètres influençant la synthèse	68
III-1.1. Synthèse, Caractérisation et Performance catalytique.....	68
III-1.1.1. Élaboration et caractérisation de supports.....	68
III-1.1.1.1. Influence du Ratio Mg/Al	68
a. Mise au point des conditions opératoires	68
b. Diffraction des rayons X (DRX)	69
III-1.1.1.2. Influence du pH	73
a. Conditions opératoires de la synthèse	73
b. Diffraction des rayons X (DRX)	73
III-1.1.2. Synthèse et caractérisation préliminaire des catalyseurs Au-MgAlCO ₃ : Catalyseur de référence. Étude de l'influence des conditions de préparation	75
III-1.1.2.1. Réalisation du dépôt d'or.....	75
A. Influence du ratio Mg/Al.....	76
A.1. Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs.....	76
A.2. Performances catalytiques	78
B. Influence du pH.....	79

B.1. Caractérisation.....	80
B.1.1. Analyse élémentaire et surface spécifique	80
B.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	81
B.2. Effet du pH sur les performances du catalyseur en oxydation de CO.....	82
Conclusion de la première partie et conditions optimales	83
III-2. Influence de la présence d'un deuxième métal divalent dans le feuillet sur les caractéristiques des supports	86
III-2.1. Préparation et caractérisation des phases de type M^{II}_y/Mg_{1-y}-HT	86
III-2.1.2. Caractérisations des supports élaborés.....	87
A. Structures cristallographiques	87
A.1. Supports Ni_y/Mg_{1-y} -HT	87
A.2. Supports Zn_y/Mg_{1-y} -HT	89
A.3. Supports Cu_y/Mg_{1-y} -HT.....	91
A.4. Supports Mn_y/Mg_{1-y} -HT	92
A.5. Les autres familles de supports $M^{II}_{0.5}/Mg_{0.5}$ -HT ($M^{II}=Fe^{2+}$ et Co^{2+})	93
III-2.2. Élaboration, caractérisation physicochimique et sélection des systèmes catalytiques cibles pour l'oxydation de CO	94
III-2.2.1. Préparation des catalyseurs d'or	94
III-2.2.2. Caractérisations des catalyseurs.....	95
A. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote	95
B. Étude structurale.....	97
C. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD).....	99
III-2.2.3. Tests catalytiques.....	104
Conclusion de la seconde partie	108
Conclusion du chapitre III et Condition d'optimisation	109
Références Bibliographiques du chapitre III.....	111
IV-. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du matériau cible. Optimisation des conditions de préparation des catalyseurs.....	115
Préambule	115

IV-1. Catalyseurs d'or supporté sur une matrice HT à base de nickel : Optimisation et influence des paramètres de préparation sur la répartition et la taille des nanoparticules. 117

IV-1.1. Optimisation des conditions	117
IV-1.1.1. Influence de l'ajout de l'or	117
IV-1.1.1.1. Évolution des propriétés physico-chimiques	117
a. Diffraction des rayons X	117
b. Surface spécifique BET et porosité.....	119
c. Étude de la réductibilité	120
d. Spectroscopie UV-Visible	123
IV-1.1.1.2. Réactivité catalytique.....	124
IV-1.1.2. Influence de la pré-réduction	125
IV-1.1.2.1. Caractérisation des phases produites après réduction	125
a. Porosimétrie par adsorption d'azote.....	125
b. Diffraction des rayons X.....	126
c. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)	127
d. Analyse par microscopie électronique MET et spectrométrie par dispersion d'énergie X ...	129
e. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible	133
IV-1.1.2.2. Activité catalytique	134
➤ Spectroscopie des photoélectrons X (SPX).....	136
IV-1.1.2.3. Évolution des propriétés physicochimiques des catalyseurs après tests	141
A. Diffraction des rayons X après réaction.....	141
B. Observation par MET après test.....	142
IV.1.1.3. Optimisation de la teneur en nickel.....	143
IV-1.1.3.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques	144
IV-1.1.3.1.1. Rappel des conditions opératoires de préparation.....	144
IV-1.1.3.1.2. Caractérisations structurales, texturales et morphologiques de Au-Ni _y /Mg _{1-y} HT	144
a. Analyse élémentaire.....	144
b. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote.....	145
c. Diffraction des rayons X.....	147
d. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	152
e. Réduction en température programmée (RTP)	154
f. Taille des nanoparticules d'or et dispersion	158
f.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	158
f.2. UV-Visible.....	161

IV-1.1.3.2. Activité catalytique des catalyseurs en Oxydation de CO	163
a. Caractérisation de la composition de surface des catalyseurs.....	166
IV-1.1.3.3. Caractérisation structurale des catalyseurs après réaction	169
IV-1.1.4. Influence de la concentration initiale en or	170
IV-1.1.4.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques	170
IV-1.1.4.1.1. Conditions opératoires de synthèse	170
IV-1.1.4.1.2. Caractérisation des catalyseurs.....	170
a. Analyse élémentaire.....	170
b. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote.....	171
c. Diffraction des rayons X.....	171
d. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)	172
e. Analyse par microscopie électronique en transmission.....	173
IV-1.1.4.2. Activité catalytique	175
IV-1.1.5. Influence de la teneur en Or	177
IV-1.1.5.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques.....	177
IV-1.1.5.1.1. Conditions expérimentales.....	177
IV-1.1.5.1.2. Résultats de caractérisation.....	178
a. Analyse élémentaire.....	178
b. Mesure de l'aire spécifique.....	178
c. Étude structurale	179
d. Réductibilité des catalyseurs via H ₂ -RTP	179
e. Microscopie Électronique à Transmission (MET)	181
f. UV-visible	183
IV-1.1.5.2. Performance catalytique.....	183
V-1.1.6. Effet de l'agent de lavage	185
IV-1.1.6.1. Préparation des catalyseurs	186
IV-1.1.6.2. Caractérisations physico-chimiques	186
a. Analyse élémentaire.....	186
b. Aire spécifique.....	186
c. Diffraction des rayons X.....	187
IV-1.1.6.3. Oxydation de CO.....	188
a. Microscopie Électronique à Transmission (MET)	189
V-1.1.7. Influence du temps d'échange.....	190
IV-1.1.7.1. Élaborations	191

IV-1.1.7.2. Caractérisations.....	191
a. Analyse élémentaire.....	191
b. Aire spécifique.....	191
c. Diffraction des rayons X.....	191
d. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).....	193
IV-1.1.7.3. Performances catalytiques.....	193
Conclusion de la première partie	197
IV-2. Optimisation des conditions d'élaboration des nanoparticules d'or supportées sur une matrice dérivé d'HT à base de zinc.....	199
IV-2.1. Influence du prétraitement.....	199
IV-2.1.1. Caractérisations physico-chimiques.....	200
a. Analyse élémentaire et aire spécifique.....	200
b. Diffraction des rayons X.....	200
c. Analyses par microscopies électroniques à balayage et à transmission.....	201
c.1. Aspects morphologiques.....	201
c.2. Observations par MET.....	204
d. UV-visible.....	205
IV-2.1.2. Oxydation de CO.....	206
➤ Spectroscopie des photoélectrons X (SPX).....	207
IV-2.2. Influence de la teneur en zinc.....	209
IV-2.2.1. Caractérisations structurale, texturale et morphologique.....	209
a. Analyse élémentaire.....	209
b. Surface spécifique.....	210
c. Cristallinité des catalyseurs Au-Zn _y /Mg _{1-y} HT.....	212
d. Comportement thermique.....	215
e. Profils RTP.....	217
f. Microscopie Électronique en Transmission.....	220
g. UV-visible.....	221
IV-2.2.2. Influence de la teneur en Zinc sur l'activité catalytique.....	221
IV-2.3. Influence du pourcentage d'or.....	224
IV-2.3.1. Évolution des propriétés physico-chimiques.....	225

a. Analyse élémentaire	225
b. Aire spécifique	225
c. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)	225
d. UV-visible	227
IV-2.3.2. Performances catalytiques	228
Conclusion de la partie IV-2.....	229
Conclusion du chapitre IV et comparaison.....	230
Références Bibliographiques du chapitre IV	233
V. Conclusion générale et Perspectives	237
 Annexe A	
Annexe A : Tableaux récapitulatifs.....	245
Annexe-B : Techniques expérimentales d'analyse utilisées.....	250

Liste des sigles et des abréviations

- ICPEES :** Institut de Chimie et Procédés pour l’Energie, l’Environnement et la Santé du CNRS de Strasbourg (France).
- LGPC :** Laboratoire des Génie des Procédés Chimique de Sétif-1 (Algérie).

Méthodes

- DPU :** Dépôt-Précipitation par l’Urée.
- DP-NaOH :** Dépôt-Précipitation par NaOH.
- DPA :** Dépôt-Précipitation par l’Ammoniaque.
- EDA :** Échange directe anionique.
- ACP :** Analyse élémentaire.
- ATG :** Analyse Thermo-Gravimétrique.
- ATD :** Analyse Thermique Différentielle.
- BET :** « Brunautt-Emmett-Teller ».
- DRX :** Diffraction des Rayons X.
- MEB :** Microscopie Electronique à Balayage.
- MET :** Microscopie Électronique en Transmission.
- SPX :** Spectrométrie de Photoélectrons X.
- UV-Vis. :** Ultraviolet/ visible.

Lettres grecques

- θ :** Angle de diffraction, en radian.

Unités

- Mol :** Mole.
- L :** Litre.
- g :** Gramme.
- °C :** Degré Celsius.
- min :** Minute.
- nm :** Nanomètre.
- Å :** 1 Angstrom = 10^{-10} m.

pds : Poids.
%pds . : Pourcentage massique.
% mol . : Pourcentage molaire.

Divers

Al : Aluminium.
Au : Or.
AuNPs : Nanoparticules d'or.
CNTP : Conditions normales de température et de pression.
Co : Cobalt.
CO : Monoxyde de carbone.
CO-PROX : Oxydation Préférentielle du Monoxyde de Carbone dans un milieu Riche en Hydrogène.
COV : Composés organiques volatils.
Cu : Cuivre.
d_{Au} : Taille de la particule d'or estimée par l'analyse MET, nm.
DTP : Distribution en taille des pores.
Fe : Fer.
HAuCl₄ : Acide tétrachloroaurique.
HDL : Hydroxyde Double Lamellaire.
HT : Hydrotalcite.
Mg : Magnésium.
Mn : Manganèse.
MO : Oxyde de métal.
Ni : Nickel.
NPs : Nanoparticules.
OCO : Oxydation de CO.
PCN : pH ou point de charge nulle.
Pd : Palladium.
PIE : Point Isoélectrique.
Zn : Zinc.

Introduction Générale



Introduction générale

L'or de tous les métaux, celui qui a attiré la première attention de l'homme par son éclat et son inaltérabilité. Il était considéré comme le plus parfait, comme **le roi** des métaux. Ce métal, tellement inerte qu'il n'intéressait pas les chimistes, alors que d'autres métaux nobles comme le platine, le palladium... sont très largement utilisés dans le domaine de la catalyse. Néanmoins, c'est dès la fin des années 1980 que l'on a assisté à une véritable explosion de la recherche sur la catalyse de l'or : **« à l'échelle nanométrique (~ 5 nm), l'or supporté sur oxydes métalliques réductibles (Fe_2O_3) possède des propriétés extraordinaires et inattendues dans l'oxydation de CO à basse température et ce même à température ambiante (jusqu'à $-70^\circ C$)¹ »**. Réaction qu'aucun autre métal, comme le Pt, qui est couramment utilisé dans les catalyseurs industriels, n'était capable de catalyser à de telles températures¹.

Depuis, grâce à ces propriétés inédites et inhabituelles, les nanoparticules d'or (AuNPs), nouvel eldorado des chercheurs, ont suscité un énorme engouement et de curiosité au sein de la communauté scientifique. Ainsi les progrès réalisés ces dernières années dans le développement des AuNPs ont ouvert la porte à de nombreuses investigations et applications multiples dans des domaines très variés tels que la biologie, l'optique, l'environnement, mais aussi la catalyse, l'électronique, la médecine,...

Une des principales applications des NPs d'or reste la catalyse. Initialement étudiées dans l'oxydation de CO, les AuNPs, grâce à leurs propriétés uniques, elles en font le candidat parfait pour de nombreuses réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures (alcools, aldéhydes, cétones,...), l'hydrogénation sélective des hydrocarbures insaturés (alcyne, alcène...), ou des molécules aromatiques, les réactions d'élimination des polluants comme par exemple la réduction des NO_x , ou l'oxydation des composés organiques volatiles, etc. Ces travaux ont ouvert le champ à des recherches de plus en plus nombreuses, si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôts de brevets sur le sujet, et par le nombre de réactions que l'or s'est avéré pouvoir catalyser depuis.

Toutefois, malgré le nombre important de travaux, les raisons de cette activité ne sont pas encore entièrement élucidées. En effet, aucune théorie ne permet encore d'expliquer pourquoi les NPs d'or sont si réactives. Plusieurs études ont été faites pour trouver la nature des sites actifs, ces études ne sont pas conclusives et le débat reste ouvert. Même s'il existe beaucoup de

controverse dans la littérature, nous pouvons conclure que la nature de la phase active dépend essentiellement de la taille des particules d'or, de leur géométrie structurale, ainsi leur état de dispersion. L'état d'oxydation des AuNPs, la nature du support et ses interactions avec les particules d'or, les paramètres de préparation ainsi les conditions de prétraitement tels que le traitement thermique ou les procédés d'activation du mélange réactionnel (présence d'eau, d' H_2 ,...), sont également des paramètres importants, et qui jouent énormément sur l'activité et la performance des AuNPs formées.

Cependant un autre facteur clé à prendre en compte est la méthode de préparation des catalyseurs, ainsi la synthèse de NPs de tailles et de formes bien contrôlées nécessite bien souvent le recours à des méthodes spécifiques par lesquelles il est possible de former ces nanoparticules. A cet effet, le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel. Différentes stratégies de synthèse ont été ainsi proposées dans la littérature, parmi la méthode d'*échange directe anionique*, dite **EDA**, qui a été développée par le groupe de Pitchon ², se révèle particulièrement attrayante et semble la méthode la plus appropriée pour préparer des particules d'or de quelques nanomètres en taille, c'est notre méthode de choix que nous allons utiliser lors de cette thèse.

En effet, l'obtention des nanoparticules n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. Or, une fois formées, les NPs présentent l'inconvénient majeur de s'agréger, que ce soit au cours de leur préparation, pendant leur stockage ou dans les conditions de la réaction catalytique. Pour empêcher cette agglomération, la présence d'un support joue un rôle d'un stabilisant est donc nécessaire. Le choix des supports stabilisants est un enjeu crucial car il ne permet pas non seulement de conférer au système la stabilité requise pour la plupart des applications, mais aussi de fournir des sites actifs participant à la réaction par le biais des interactions métal-support ³. Si l'or apparaît comme étant le principal site actif, il est tout aussi important de développer des supports efficaces permettant d'améliorer les performances catalytiques et de les maintenir pendant un long temps de fonctionnement. Toutefois, les supports les plus habituellement utilisés sont incontestablement les oxydes réductibles comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 ... En outre, les catalyseurs d'or supportés sur titane sont ceux qui ont le plus attiré l'attention en particulier depuis la description par *Haruta et coll.* ¹ en 1987 de leur synthèse, et ce sont les premiers catalyseurs faits à grande échelle pour une éventuelle utilisation industrielle et les plus couramment étudiés en bibliographie.

Actuellement, une très grande activité de recherche est menée afin de synthétiser des catalyseurs d'or de taille nanométrique et de développer des nouveaux matériaux et des stratégies de synthèse permettant d'en contrôler la taille, la structure et la morphologie. Dans la quête de nouveaux types de catalyseurs actifs, et parmi la diversité des supports, notre choix se focalisera sur les catalyseurs à base d'or dopé sur une structure basique de type *hydroxyde double lamellaire* (noté HDL), ou encore argile anionique.

Ces matériaux plaquettaires sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'*Hydrotalcite*, qui constitue avec la *Sjogrenite* [$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5 H_2O$], les composés types de cette grande classe de minéraux⁴, et suscitent actuellement un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas et font l'objet de nombreux travaux de recherches. Le succès de cette classe de matériaux lamellaires mis à profit les propriétés très attrayantes liées à : leur structure lamellaire, aux propriétés contrôlables de sa composition, leur propriété d'échange ou d'intercalation, de conduction, ou bien encore leur caractère redox et acido-basique⁵ qu'ils offrent de fantastiques perspectives et en font des matériaux « à la demande » dont les propriétés sont déjà exploitées dans divers domaines d'application tels que l'environnement, adsorbants, catalyseurs ou précurseurs de catalyseur, polymères. Autre filon : dans les applications médicales et pharmaceutiques, en biologie, électrochimie,⁶⁻⁸... Entre autres, ces matériaux possèdent en effet des surfaces spécifiques relativement importantes, une distribution régulière des différents métaux qui les composent ; favorisant ainsi les interactions intermétalliques, ils sont thermiquement stables ; ce qui réduit fortement les phénomènes de frittage qui pénalisent généralement l'activité des catalyseurs,... caractéristiques ont donné lieu à d'innombrables travaux en catalyse⁹.

Malgré ces atouts, par comparaison avec d'autres supports, très peu d'exemples de réactions catalysées par des nanoparticules d'or supporté sur ce type de structure basique et à ce jour ont été reportées. Cependant, le nombre de travaux portés sur le développement de nouvelles méthodes de préparation permettant un meilleur contrôle de la taille des AuNPs formées, ou d'étudier le rôle de la composition de ces structures lamellaires est plutôt plus rare. Ainsi l'activité obtenue de ce type de supports est très inférieure à celle trouvée en littérature pour d'autres oxydes connus d'être actifs et adéquats pour doper des nanoparticules d'or comme TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 . Ceci est lié principalement au point isoélectrique (IEP) élevé de ces matériaux basiques. À ce stade, il est aussi important de signaler que le point isoélectrique du support (*PIE*), est un paramètre aussi critique. Généralement, les supports ou les oxydes ayant un PIE proche de 7, y compris CeO_2 (PIE = 6.75)¹⁰, Fe_2O_3 (PIE = 6.5-6.9)¹¹, TiO_2 (PIE = 6),

et ZrO_2 (PIE = 6.7)¹¹, ont été largement utilisés avec succès en tant qu'un support à l'heure actuelle pour obtenir un catalyseur actif et de former des particules d'or de taille nanométrique. Alors qu'un support acide tel que le SiO_2 (PIE = 1-2)¹² ou basique comme les Hydrotalcites (PIE = 10)¹³, sont quasi-inactifs et ne sont pas typiquement employés comme supports, et seulement très peu de travaux à ce jour ont été publiés^{2,9}.

Malgré cet intérêt très limité à ce type de matériaux pour préparer et stabiliser des nanoparticules d'or de taille et de forme bien contrôlées, et dans la perspective de développer un catalyseur d'or stable et performant, notre étude se focalisera alors sur le dopage des particules d'or sur une matrice lamellaires, de type hydroxyde double lamellaire (*HDL*), ou Hydrotalcite (*HT*). Rapidement la question s'est posée concernant la possibilité d'utiliser les HT, de caractère basique, en les faisant fonctionner pour doper et stabiliser des particules d'or de taille nanométrique via la méthode de choix ?! C'est précisément la problématique à laquelle contribue l'étude présentée dans ce manuscrit.

Dans ce contexte, ce présent travail de thèse s'inscrit donc dans l'objectif d'une part la réussite de la préparation des nanoparticules d'Au sur un support basique en utilisant la méthode *EDA*, et d'autre part l'évaluation de la performance de ces catalyseurs d'or préparés. Outre, la grande stabilité thermique et la diversité de métaux qui constituent le feuillet d'HDL ouvrent une prévision d'améliorer leur activité et par conséquent la possibilité des formations des particules d'or de taille nanométriques possédant des propriétés catalytiques intéressantes, cette dernière reste un objectif cible pour notre travail de thèse.

Organisation du manuscrit et plan de thèse

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres auxquels s'ajoutent une partie expérimentale et des annexes. Il sera segmenté de la manière suivante¹ :

- ***Le premier chapitre de ce manuscrit*** est consacré à une étude bibliographique, afin de situer la thématique du sujet. Nous nous intéresserons, *en premier lieu*, à une présentation générale sur les nanoparticules d'Au. On décrira leurs vastes champs d'application, en se

¹ Chaque partie sera précédée d'une introduction plus détaillée et les parties relatives à notre travail seront achevées par une page récapitulative présentant le bilan et l'objectif atteint.

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer. Les articles publiés pendant cette thèse (en tant que premier ou second auteur) sont présentés en annexe de la thèse.

concentrant sur l'oxydation de CO qui sera utilisée par la suite comme réaction test afin de suivre la distribution de taille des NPs (**Chapitre III et IV**). On s'attachera par la suite à décrire les principales stratégies de synthèse et les nombreux aspects qui peuvent influencer leur activité. *Dans une deuxième partie*, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires. Après un survol du comportement de leurs structures, de leurs propriétés physicochimiques, on décrira les méthodes de synthèse les plus courantes, et nous mentionnerons aussi succinctement quelques-unes des nombreuses applications dans lesquelles ils tiennent un rôle prépondérant en catalyse d'or.

- Les aspects méthodologiques de l'ensemble du dispositif et les différents protocoles de préparation mis en œuvre ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse seront ensuite brièvement présentées dans **le second chapitre**. Le montage et les appareillages de tests catalytiques, ainsi que le procédé de l'activation des catalyseurs étudiés, y sont également présentés.

- **Dans un troisième chapitre**, nous nous attacherons d'abord à faire ressortir les paramètres déterminants de la préparation des phases HT pour le contrôle de la stabilité de NPs d'or dopé (*cf. partie III-A*). L'objectif étant l'obtention d'une structure, bien cristallisée, en évitant la formation des phases secondaires indésirables avec la phase principale HT, adéquate pour y doper l'or. La comparaison des matériaux est également menée du point de vue de l'activité catalytique, et pour cela, la réaction d'oxydation de CO a été choisie. Parallèlement nous chercherons, dans un deuxième temps (*cf. partie III-B*) à définir les éléments contribuant à l'activation du solide en examinant l'influence de la composition de la charpente métallique de HT sur la conversion de CO. Nous tenterons d'illustrer avec différents métaux insérés comment les propriétés physico-chimiques des catalyseurs influencent les réponses catalytiques et quels sont les métaux cibles permettant de former des NP d'or de très petite taille. Les critères retenus pour le choix et la sélection des métaux seront ensuite discutés et les catalyseurs sélectionnés, dans les conditions opérationnelles optimisées, seront étudiés dans le quatrième chapitre.

- Le contrôle des propriétés morphologiques apparaît également comme une étape obligée de la stratégie d'élaboration. **Le chapitre IV**, est dédié à l'optimisation des conditions de greffage, et l'étude de l'influence de divers paramètres de préparation des catalyseurs (teneur en métal, teneur en or, conditions de prétraitement, temps d'échange...) sur les propriétés

physico-chimiques, la réactivité, la taille et la répartition des AuNPs. La modification de ces propriétés sera étudiée systématiquement par les méthodes de caractérisation appropriées, qui mettront en évidence les caractéristiques des NPs formées particulièrement leur taille, leur morphologie et leur dispersion, leur état d'oxydation mais aussi leur réductibilité. Puis nous intéresserons à la réaction d'oxydation de CO dans le but de relier la morphologie des NP d'or à leur réactivité. Ce chapitre sera segmenté en deux grandes parties, **i)** nous focaliserons notre étude sur une première matrice cible choisie à base de nickel. **ii)** Une étude comparative a été menée sur une seconde matrice cible à base de zinc.

- *Enfin*, ce manuscrit se terminera par **une conclusion générale** résumant les faits marquants de ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et en proposant **quelques perspectives** sur le développement du sujet et par les prochaines voies d'investigation qu'elles suggèrent.

Bibliographie de l'introduction générale

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemical Letters* **1987**, 405-408.
2. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 267, 191-201.
3. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, and H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 232, 159-168.
4. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, 11, 173-301.
5. I. Rousselot, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, P. Leone, P. Palvadeau, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 167, 137-144.
6. (a) M. Sánchez-Cantú, J. A. Galicia-Aguilar, D. Santamaría-Juárez, L. E. Hernández-Moreno, *Applied Clay Science* **2016**, 121-122, 146-153; (b) L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, *Comptes Rendus Chimie* **2014**, 17 (7-8), 860-868; (c) X. Zhang, L. Ji, J. Wang, R. Li, Q. Liu, M. Zhang, L. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 414, 220-227; (d) H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 187, 142-149.
7. S. T. Liu, P. P. Zhang, K. g. Yan, Y. Zhang, Y. Ye, X. Chen, *Journal of applied polymer science* **2015**, 132 (39), 42524.
8. (a) J. Arratia-Quijada, C. Jimenez, A. Gurinov, A. Centeno, I. Andrade, G. Arizaga, *Materials science and engineering b-advanced functional solid-state materials* **2016**, 203, 7-12; (b) N. Zou, J. Plank, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, 76, 34-39; (c) X. Gao, L. Lei, D. O'Hare, J. Xie, P. Gao, T. Chang, *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, 203, 174-180.
9. (a) C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 332, 216-224; (b) C. T. Chang, B. J. Liaw, Y. P. Chen, Y. Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 300, 80-88.
10. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today* **2002**, 72, 51-57.
11. M. Haruta, *Catalysis Today* **1997**, 36, 153-166.
12. A. Wolf, F. Schuth, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 226, 1-13.
13. R. M. Torres Sanchea, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **1997**, 168, 125.

Chapitre I -

Introduction bibliographique et Objectifs de la thèse

Michael Faraday about "[...] gold: it is clear that metal, reduced to small dimensions by mere mechanical means, can appear of two colours by transmitted light, whatever the cause of the difference may be. The occurrence of these two states may prepare one's mind for the other differences with respect to colour, and the action of the metallic particles on light, which have yet to be described."

M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Phil. Trans. R. Soc. 1857, 147, 145-181.

Résumé

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les thématiques de recherche de ce travail. Nous allons définir, au cours de cette revue bibliographique, toutes les notions nécessaires à la compréhension du sujet de cette thèse. Après quelques notions générales, le lecteur est amené progressivement au cœur du sujet.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties : Dans une première nous dresserons un état de l'art des connaissances sur l'or. En relatant leurs vastes champs d'application liés à leurs propriétés physicochimiques extrêmement importantes. Les différents mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydation catalysées à l'or seront ensuite brièvement discutés. Dans la suite, l'accent sera mis sur les principales méthodes de synthèse développées dans la littérature pour l'obtention des nanoparticules d'or supportées, en accordant une attention particulière à la méthode d'échange directe anionique, dite EDA, qui nous servira de référence pour le chapitre II. Enfin, nous discuterons les différents paramètres qui font intervenir la formation de ces NPs supportées. Nous focaliserons ensuite notre attention sur le rôle du support, nous présenterons les différents types de supports couramment utilisés.

Les catalyseurs que nous avons développés au cours de ces travaux de thèse sont basés sur des structures lamellaires HDLs (ou Hydrotalcite, HT), il nous paraît important de faire le point sur les particularités de ces structures et sur les stratégies de synthèse les plus courantes. Nous donnerons ensuite quelques exemples d'applications potentielles de ces matériaux et de leur utilisation dans le domaine de la catalyse de l'or et notamment le type de réaction possible et la comparaison de certaines études qui ont été faites sur les réactions d'oxydation.

Pour clôturer ce chapitre, les grands points abordés seront résumés et les objectifs de cette thèse seront énoncés.

I-. Revue bibliographique : Notions, concepts et état de l'art

I-1. Partie A : la catalyse de l'or

I-1.1. Généralités

L'intérêt scientifique que représente les nanomatériaux aujourd'hui illustre l'énorme défi lancé en 1959 par le prix Nobel de physique Richard Feynman : *« il y a plein de place en bas de l'échelle... lorsque nous aurons quelques contrôles sur l'arrangement des atomes à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède des propriétés énormément plus étendue et qu'avec, nous pourrions réaliser beaucoup plus de choses »*¹.

C'est en 1985, avec la découverte des nanoparticules de carbone que le terme « nanoparticules » est né. Avant cette date, les nanoparticules (NPs) existaient mais elles portaient le nom de colloïdes ou de polycations². Depuis, les NPs, ces structures minuscules de moins de 100 nm, envahissent notre quotidien et représentent aujourd'hui un domaine scientifique en plein essor. L'enthousiasme pour cette nouvelle percée technologique ainsi les progrès réalisés ces dernières années dans le développement des nanomatériaux génèrent une course scientifique et commerciale dans le monde et ont ouvert la porte à de nombreuses investigations dans divers domaines encore inexplorés. Il est prévu que la production mondiale de NPs progressera de manière fulgurante ces prochaines années et elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

L'Or

L'or, symbole de puissance et de richesse, a depuis toujours fasciné les hommes. Par son éclat, sa rareté et sa maniabilité, il a toujours fait l'objet de convoitise. Il a conduit l'homme à le considérer comme « le roi des métaux ». L'or a joué un rôle important dans les civilisations anciennes et il figure parmi les métaux les plus recherchés au monde depuis son apparition.

Aujourd'hui, c'est à l'état dispersé qu'il nous intéresse. On retrouve quelques objets dans lesquels les nouvelles propriétés apparaissent déjà. L'exemple sans doute le plus célèbre est la fameuse *Coupe de Lycurgus*, un magnifique objet décoratif, d'époque romaine datant environ du IV^e siècle après J.-C.³, actuellement conservé au British Museum à Londres (**Figure I.1**). Grâce à la présence des NPs, cette coupe a la particularité de changer de couleur en fonction de l'éclairage. On sait aujourd'hui que le verre qui la compose contient des NPs d'or et d'argent incrustées, ce

qui lui confère la caractéristique particulière d'être verte quand elle est éclairée en réflexion et rouge quand elle est éclairée en transmission ³. De même Baccarat, dans sa collection de cristal *Véga* ⁴, a inclus des NPs d'or dans le cristal pour donner une coloration rouge-rubis. Il a été observé que la tonalité de rouge, dépend de la taille et de la forme des NPs. La taille optimale pour obtenir une coloration rouge de NPs sphériques doit être comprise entre 5 et 60 nm.

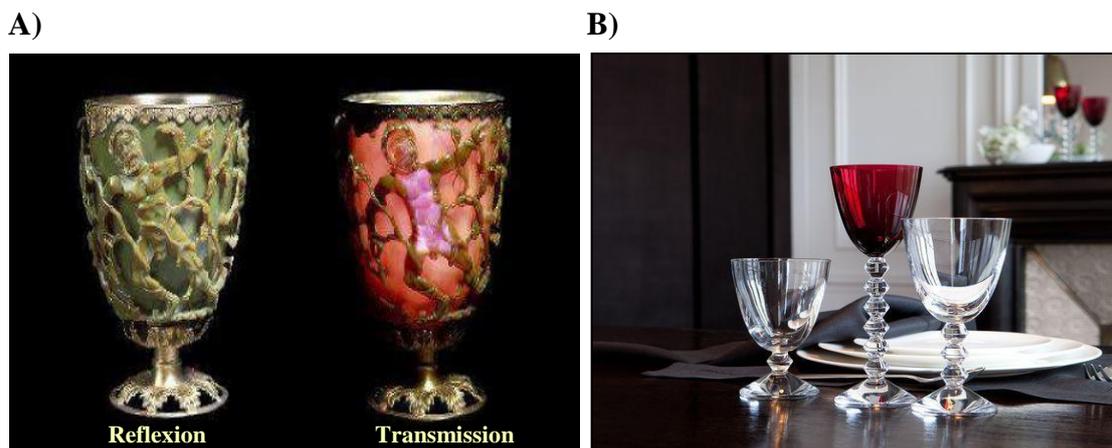


Figure I-1. (A) *Coupe de Lycurgus*. À gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission ³. (B) Photo du verre de couleur «Rubis » de la collection Martini Véga de Baccarat [StudioBaccarat, 2013].

En opposition avec la longue histoire de l'or, le développement de sa chimie a été retardé à cause de son état métallique. Le début de la chimie de l'or date du milieu du XIX^{ème} siècle, lorsque Michaël Faraday, un des pionniers de la synthèse colloïdale, réalise en 1857 la première synthèse de colloïdes de nanoparticules d'or (AuNPs) relativement mono-dispersées et attribue pour la première fois la couleur de différents verres dopés à la présence de ces NPs ⁵.

POURQUOI L'OR ?

Pourquoi avons-nous choisi l'or ? Quelles sont les caractéristiques qui font de l'or un matériau idéal pour les nanotechnologies ? et pourquoi cette ruée vers ce métal précieux ? Du point de vue chimique, l'or présente des propriétés exceptionnelles. Il est caractérisé par sa résistance à l'oxydation, ce qui en fait un métal qui ne se dégrade pas avec le temps, il ne s'oxyde pas et donc ne ternit pas, un avantage qu'on ne trouve pas avec la plupart des autres métaux. Pourtant, en catalyse, ce métal a longtemps été délaissé du fait de son caractère inerte ⁶. Mais l'or se pare aujourd'hui de nouveaux attraits.

Quelles sont les raisons de cet attrait croissant pour l'or ? Quelles spécificités nouvelles le rend intéressant ?

Un peu d'histoire...

L'or a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif, malgré un certain nombre de travaux publiés mais qui ne révélèrent qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. Il a fallu attendre 1970 pour que l'intérêt porté à l'or en chimie renaisse, en 1972 **Bond**⁷ dit : "*Bien que les propriétés catalytiques de l'or soient surpassées par celles des métaux du groupe VIII, particulièrement le palladium et le platine, des applications possibles dans des procédés catalytiques ont été largement étudiées*". Un peu plus tard, **Huchings** prévoyait que l'or serait le meilleur des catalyseurs pour l'hydro-chloration d'acétylène en chlorure de vinyle, ses travaux effectués ne purent être publiés qu'en 1985⁸.

Mais il fait sa réelle percée fin 1980 quand **Haruta et coll.** montrent que les catalyseurs à base d'or, sous forme de NPs, sont très actifs et révèlent des propriétés très inhabituelles et inattendues pour la réaction l'oxydation de monoxyde de carbone dès les très basses températures (jusqu'à -70°C)⁹. La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des AuNPs de taille inférieure à 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles (TiO₂, Fe₂O₃), Résultat : « *ce catalyseur est capable de faire ce qu'aucun autre catalyseur métallique ne peut réussir* ».

Depuis, l'intérêt pour les catalyseurs d'or de taille nanométrique n'a cessé de s'accroître et devenue ces vingt dernières années le centre d'une grande activité scientifique dans le monde.

I-1.2. Champs d'applications

Leur champ d'application est en pleine évolution : en électronique¹⁰, en optique¹¹, en biologie¹², en médecine¹³, ou encore dans l'environnement¹⁴, en chimie¹⁵ et en catalyse¹⁶. D'autres champs sont envisagés : additifs alimentaires, ou encore en cosmétiques, industrie automobile, décoration... Cependant, l'obtention de AuNPs de taille nanométrique et de forme contrôlée est un prérequis nécessaire pour toutes ces multiples applications.

En catalyse, les catalyseurs à base d'or supporté, se sont avérés actifs dans de nombreuses réactions comme : l'oxydation de CO¹⁷, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX)¹⁸, l'oxydation sélective des hydrocarbures (du méthane¹⁹, du propène²⁰, du propylène²¹, des oléfines²²...) ainsi que l'oxydation des molécules contenant de l'oxygène (alcools²³, aldéhydes²⁴...), l'hydrogénation sélective des hydrocarbures insaturés (du propène²⁵, du 1-4 butadiène²⁶, d'acétylène²⁷, du propylène²⁸, etc.), des aldéhydes²⁹, des cétones insaturés³⁰ et des molécules aromatiques³¹. Les applications pour l'environnement concerne la réduction des oxydes d'azote NO_x³², la combustion des composés organiques volatils³³ ou le

traitement des eaux usées³⁴, ainsi que d'autres réactions comme la synthèse de méthanol³⁵ ou de propanol³⁶ ...

À ce jour, Même si à l'échelle nanométrique l'or devient un bon catalyseur pour de nombreuses réactions, celle de l'oxydation complète de CO reste indubitablement la plus étudiée, elle est considérée le plus souvent comme réaction de référence.

I-1.2.1. Réaction d'oxydation de CO et mécanismes proposés

Cette réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_{298} = -280 \text{ kJ/mol}$)³⁷, pratiquement irréversible jusqu'à 1500 K ($\Delta G^{\circ}_{298} = -256.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta S^{\circ}_{298} = -86.5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En effet, le nombre de publications concernant les études sur les AuNPs d'or supportées ne cesse d'augmenter, et connaît une montée accélérée durant ces dernières années. La principale raison de l'intérêt porté à cette réaction provient du fait que c'est une réaction modèle relativement facile à mettre en œuvre et la capacité des AuNPs supportées, le plus souvent sur oxyde réductible, à catalyser cette réaction à la température ambiante et même en-deçà. Un autre avantage notable de cette réaction, qui explique le fort regain d'intérêt que la communauté scientifique lui porte, découle du nombre d'applications envisageables pour un catalyseur capable de réaliser cette réaction à basse température.

En dépit de l'apparente simplicité de cette réaction, la connaissance de ses mécanismes réactionnels et des espèces actives n'est encore que très partielle. 3 types de mécanismes sont proposés dans la littérature et la réaction pourrait avoir sur :

(i) Une première possibilité est que la réaction se produise entièrement à la surface des NPs d'or métallique où l'adsorption-dissociation du dioxygène pourrait avoir lieu (**Figure I-2**-voie 1, à gauche). Dans ce cas, les sites actifs sont essentiellement des atomes de basse coordinence et le support ne jouerait qu'un rôle stabilisateur des NPs ;

(ii) Une autre hypothèse, soutenue par *Haruta*³⁸ et *Schubert*³⁹, est que la réaction se déroule au périmètre interfacial entre les particules d'or métallique et le substrat d'oxyde réductible. Le CO s'adsorberait sur les atomes d'or et le dioxygène serait activé sur le support via la formation d'ions superoxydes O_2^- (**Figure I-2**-voie 2, à gauche). *Iwasawa et ses collègues* ont mis en évidence, par des mesures ESR (electron-spin resonance), l'adsorption de l'oxygène moléculaire sous forme d'ion superoxyde O_2^- pour des AuNPs supportées sur TiO_2 ⁴⁰. Cependant ils n'ont pas précisé si ce dernier réagit directement avec le CO adsorbé (*voie 2a*) ou bien s'il va d'abord se dissocier et ensuite réagir sous forme atomique avec le CO (*voie 2b*). L'adsorption du CO est

favorisée sur les petites NPs car elles contiennent un plus grand nombre de sites dits de basse coordination. Ce mécanisme a été envisagé plus tard, en quatre étapes selon **Haruta** en 2004⁴¹ (**Figure I-2**, à droite).

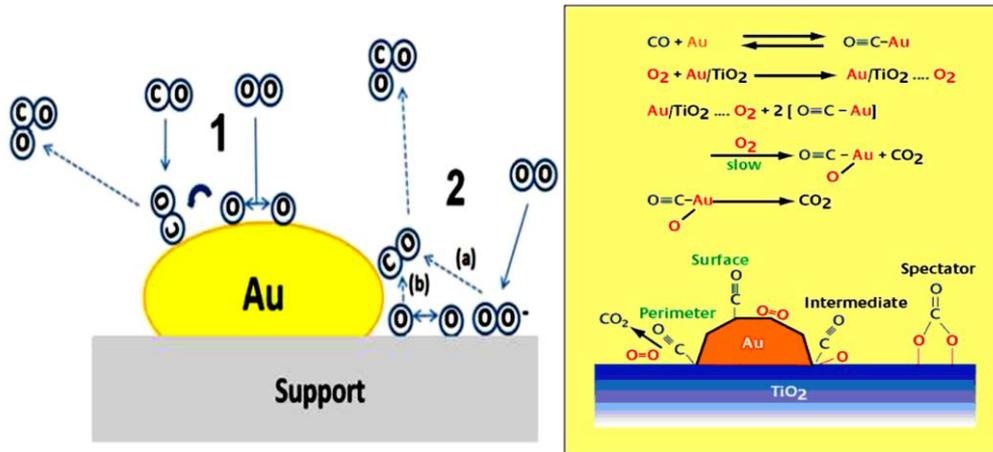


Figure I-2. (à gauche) Schéma représentant deux exemples de mécanismes de la réaction d'OCO par des AuNPs supportées sur oxyde, (à droite) Mécanisme proposé par Haruta pour l'oxydation de CO sur Au/TiO₂^{41,42}.

(iii) L'activité catalytique des AuNPs semble particulièrement influencée par la présence d'eau. C'est pourquoi des mécanismes faisant intervenir l'ion OH ont été proposés comme celui de **Costello et ses collègues**⁴³ (**Figure I-3**). Ce modèle suppose la présence d'or cationique Au(I), qui est le site de transformation de CO en CO₂, et d'or métallique Au⁰ sur lequel l'oxygène est activé. La réaction procède par insertion de CO dans une liaison Au⁺-OH pour former un hydroxycarbonyle sur la surface. Ce groupe est ensuite oxydé pour former un bicarbonate, lui-même se décomposant en CO₂ et Au⁺-OH. Dans ce cas, il n'y aurait pas nécessité d'un support réductible pour que la réaction puisse avoir lieu.

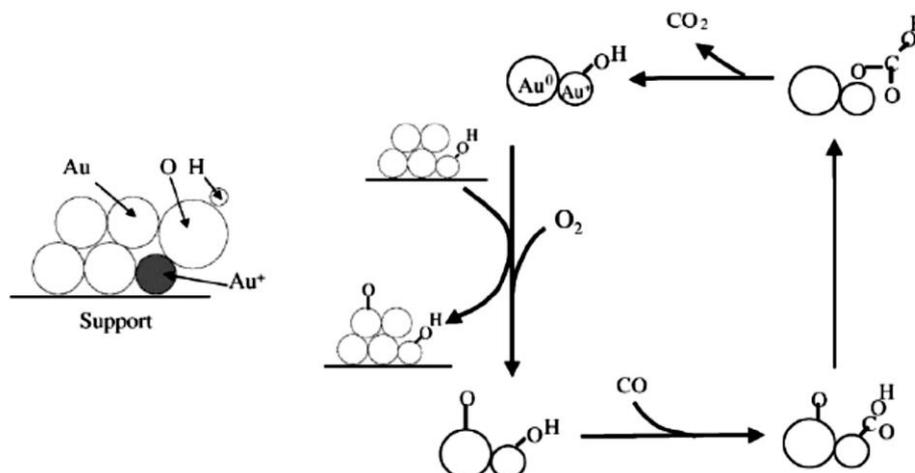


Figure I-3. Mécanisme d'oxydation de CO sur Au/TiO₂ proposé par Costello et collaborateurs (Extrait de [Costello 2002⁴³]).

En résumé, le point clé dans la plupart des applications potentielles des catalyseurs d'or est donc l'obtention de NPs d'or finement dispersées, de quelques nanomètres. Par contre, la synthèse de manière contrôlée de NPs anisotropes, en taille et en forme, reste une tâche difficile va encore nécessiter des années de recherche, il est donc nécessaire d'en maîtriser l'élaboration. À présent, de nombreuses stratégies de synthèse permettant d'obtenir des NPs d'or supporté ont été présentées dans la littérature, les plus couramment utilisées seront brièvement abordées ci-dessous.

I-1.3. Méthodes d'élaboration des catalyseurs à base d'or

I-1.3.1. Imprégnation

Méthode largement utilisée à l'échelle industrielle, elle consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur d'or pendant un temps donné. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et séchage. Les préparations par cette voie permettent d'avoir un taux de dépôt presque total, mais l'inconvénient majeur est qu'en raison de l'absence de lavage, elle conduit à des catalyseurs peu actifs avec la présence des chlorures résiduels qui facilitent l'agglomération des particules d'Or durant le traitement thermique, et inhibent directement l'activité catalytique en empoisonnant les sites actifs ⁴⁴.

I-1.3.2. Déposition-précipitation (DP)

La méthode de synthèse par voie **DP**, développée par le groupe de *Haruta* ^{9b}, est de loin la plus utilisée et reste la plus efficace pour produire des NPs d'or de taille inférieure à 5 nm ^{9a} sur des supports ayant des points de charge nulle (PCN) supérieurs à 5, tels que TiO₂, ZrO₂, CeO₂, Fe₂O₃, etc. ^{38,45}. Un précurseur, le plus souvent d'HAuCl₄, est mis en solution aqueuse avec le support, ajusté à une valeur de pH proche du PCN du support par ajout d'une base (NaOH ⁴⁶, Na₂CO₃ ⁴⁷, NH₄OH ⁴⁸, urée ⁴⁹). Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation, puis la poudre récupérée est lavée abondamment à l'eau et séchée. Plusieurs paramètres influencent la formation des NPs via cette méthode : l'ajout du support avant ou après, la valeur du pH de la solution du précurseur, la température de la solution pendant le contact support/précurseur, le temps de contact...

I-1.3.3. Coprécipitation (CP)

L'utilisation de la méthode de coprécipitation, initiée par *Haruta et coll.* ^{9b,50}, est largement employée lorsque les teneurs en métal déposé deviennent supérieures à 10-20%. La taille des

AuNPs obtenues est souvent inférieure à 10 nm. Cette méthode consiste à faire coprécipiter simultanément le mélange des précurseurs d'or/support par l'action d'un agent de précipitation ((NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃), par l'intermédiaire d'une base (NaOH, NH₄OH, NaHCO₃...). Le précipité est récupéré, lavé et séché. Les vitesses respectives de précipitation du précurseur d'or et de support ainsi que leur affinité réciproque sont des paramètres clés qui déterminent la taille des particules d'or obtenues ⁵¹.

I-1.3.4. Synthèses par la méthode dite EDA

Parmi les diverses méthodes de synthèse connues, la nouvelle méthode d'échange direct anionique dite de « EDA », décrite par *Ivanova et coll.* ⁵², se révèle particulièrement attrayante. C'est la méthode que nous avons par ailleurs adoptée au cours de ce travail de thèse. Cette voie de synthèse qui a été développée initialement pour la synthèse de AuNPs supportées sur TiO₂ ⁵², elle a été par la suite rapidement étendue à la préparation de divers catalyseurs d'or supporté sur d'autres oxydes (ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, Ce_{1-x}Zr_xO₂, CeO₂/Al₂O₃, ou encore MO_x/CeO₂-Al₂O₃ (M = Zn ou Fe)...) ⁵³. Expérimentalement, on fait chauffer une solution de sel précurseur d'or en présence d'une quantité adéquate du support. L'ensemble est maintenu sous agitation à cette température pendant ~1 heure. Le solide est filtré, lavé abondamment à l'eau chaude puis séché ⁵⁴. En général, cette méthode est capable de produire des AuNPs supportées sur tous les oxydes ayant un PIE entre 4-7. Elle donne, dans certaine condition, des particules ayant une taille de 2-4 nm ^{53a, 53d}.

I-1.3.5. Procédés d'élaboration par voie colloïdale

Ce sont les méthodes les plus anciennes qui restent utilisées pour la synthèse des NP d'or. La première utilisation de cette méthode remonte à Faraday qui dès 1851 à préparer des colloïdes d'au ⁵. Leur principe consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Généralement, les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un agent stabilisant pour protéger les AuNPs formées de l'agglomération. Le stabilisant peut être un polymère comme le PVP ⁵⁵ ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le CTAB ⁵⁶ ou un copolymère tribloc ⁵⁷Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, le NaBH₄ ⁵⁸ ... De nombreuses méthodes ont été développées et se différencient par la nature du réducteur et/ou de l'agent stabilisant. Par la suite, seules les méthodes par réduction chimique les plus couramment utilisées seront présentées.

I-1.3.5.1. Méthodes par réduction chimique

C'est une des méthodes les plus utilisées dans la littérature permettant un bon contrôle des tailles et des formes de AuNPs. Elles consistent à réduire des sels métalliques d'or, par ajout d'un réducteur en présence d'un agent stabilisant⁵⁹. L'ajout d'un agent stabilisant (aussi appelé ligand) permet de contrôler la précipitation et d'empêcher la croissance non contrôlée des NPs. La forme, la taille et la morphologie des AuNPs dépendent de nombreux paramètres tels que : nature et concentration des réactifs, ordre d'addition, nature du stabilisant, nature du réducteur, quantité de ligand stabilisant mais aussi vitesse d'agitation, pH, température ...⁶⁰. Parmi les nombreuses synthèses d'AuNPs, on citera principalement la *méthode de Martin*. Cette méthode a été découverte récemment par le groupe de *Eah* en 2010⁶¹, qui génère des AuNPs par la réduction du sel d'or (HAuCl₄) avec NaBH₄ en milieu aqueux et d'agents de stabilisation (HCl et NaOH) dans des proportions bien déterminées. Même sans aucune utilisation d'agent stabilisant comme le citrate, les NPs d'or sont monodispersées, stables d'environ de 3.2 à 5.2 nm de diamètre.

Dans tous les cas et pour toutes les synthèses, les catalyseurs à base d'or, sont sensibles à l'air, à la lumière et à la température. En effet, les conditions de stockage ont en réalité des effets importants sur l'évolution de la taille des NP d'or et sur les performances catalytiques de ceux-ci. Par ailleurs, pour éviter et/ou limiter cette évolution en taille, il est généralement recommandé de conserver les catalyseurs au froid, sous vide ou sous gaz inerte (Ar) et à l'abri de la lumière.

I-1.4. Origines et facteurs influençant l'activité catalytique de l'or

Depuis la découverte de *Haruta*, il y a un consensus général sur le fait que les petites particules d'or sont plus actives que les grosses pour l'oxydation de CO. Néanmoins, il est ardu de déterminer quelle propriété de ces NPs est directement responsable de cette activité. Plusieurs études ont été faites pour trouver la nature des espèces actives d'O₂ ainsi que les sites actifs. Ces études ne sont pas concluantes et restent des sujets fortement débattus. Nous donnerons ci-dessous un résumé des hypothèses émises par les chercheurs.

I-1.4.1. Effet de la taille

*Haruta et ses collaborateurs*⁹ ont, les premiers, observé une forte augmentation de l'activité catalytique des NPs d'or quand leur taille devient inférieure à 5 nm. Depuis, il a été mis en évidence que le prérequis indispensable à la catalyse à basse température de la réaction

d'oxydation de CO par l'or est la présence de NPs de très petite taille d'or hautement dispersées d'un diamètre compris entre 2 et 4 nm.

I-1.4.2. Nature et formes des sites actifs

Les études réalisées sur la surface de l'or permettent de conclure que le CO s'adsorbe sur les NPs elles-mêmes, sur leurs faces ou leurs arrêtes. Les sites de basse coordinence ont montré en général une réactivité plus élevée⁶² et leur nombre augmente fortement quand la taille devient inférieure à 5 nm environ. Le facteur le plus aisément ajustable reste la forme. Différentes formes plus ou moins complexes de AuNPs d'or peuvent être synthétisées en choisissant des agents stabilisants spécifiques. Il est possible d'obtenir des sphères, cubes, bâtonnets, triangles, bipyramides⁶³... Ainsi, en régulant la morphologie des AuNPs, il est possible de moduler la taille⁶⁴.

I-1.4.3. Espèces actives : Etat d'oxydation

L'état d'oxydation est également l'un des paramètres le plus important et qui joue énormément sur l'activité du catalyseur. L'espèce active n'est pas forcément l'or métallique (Au^0), mais peut aussi être de l'or à divers degrés d'oxydation tels que les cations (Au^{+1} , Au^{+3}), des agrégats d'or chargés positivement (Au^{n+}) ou encore des anions d'or chargés négativement AuO^- , AuO_3^- peuvent également jouer un rôle important en fonction du type de réaction étudiée et des conditions réactionnelles choisies.

Plusieurs études ont montré que le site actif est constitué d'or métallique. *Weiher et coll.* ont effectué une étude sur des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 ⁶⁵ et ont montré que, quels que soient le support et les conditions réactionnelles, le seul état actif détecté est l'or métallique (Au^0). Des résultats similaires ont été obtenus sur $\text{Au}/\text{Fe}(\text{OH})_3$, Au/TiO_2 et Au/ZrO_2 ⁶⁶. D'autres espèces actives ont également été mises en évidence, *Date et Haruta*⁶⁷ ont trouvé qu'un bon catalyseur d'OCO exige la coexistence des deux états d'oxydation de l'or métallique et cationique. *Costello et coll.* ont proposé que l'ensemble des atomes Au^0 et des espèces Au^+-OH^- des catalyseurs $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont considérés comme des sites actifs pour la réaction d'OCO⁴³. Néanmoins, le rôle du rapport $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ reste toujours une question de polémique.

I-1.4.4. Rôle de l'humidité

Le rôle de l'humidité reste un sujet de débat, certains catalyseurs, tels que Au/MnO_x ⁶⁸ et Au/ZrO_2 ⁶⁹, sont très sensibles à l'eau et se désactivent rapidement dans des conditions humides. Alors certains auteurs ont rapporté que de petites quantités d'eau sont bénéfiques pour l'oxydation

de CO sur Au/TiO₂⁷⁰. Ces résultats opposés ont conduit à la proposition de différents mécanismes d'OCO dans la littérature impliquant des molécules d'H₂O ou des espèces dérivées H₂O (par exemple les groupes OH⁻).

Une des explications possibles de l'amélioration de l'activité lors de l'addition d'eau, est que les groupes OH de surface, provenant de H₂O, sont réactifs vis-à-vis de CO ou aident à l'activation de l'O₂⁷¹. En outre, d'autres travaux ont suggéré que la désactivation progressive intrinsèque des catalyseurs à base d'or est principalement liée à l'accumulation d'espèces carbonate sur la surface du catalyseur⁷². En présence d'eau, ces espèces de carbonate peuvent être transformées en espèces de bicarbonate moins stables à la chaleur, ce qui réduit la tendance à la désactivation.

I-1.4.5. Traitement thermique

Les particules d'or peuvent fritter pendant le traitement thermique et/ou en cours de réaction, ce qui limite leur application dans des réactions nécessitant une température élevée. En effet, le frittage des particules d'or a été observé au cours de l'OCO pour différents catalyseurs : Au/ZrO₂⁷³, Au/TiO₂⁷⁴, Au/ZnO⁷⁵. Certains auteurs ont proposé des solutions pour limiter ce phénomène de frittage. Par exemple, *Yan et coll.* ont comparé deux catalyseurs préparés par **DP** supportés sur TiO₂ et Al₂O₃/TiO₂⁷⁶. Ils ont montré que les particules d'or supportées sur Al₂O₃/TiO₂ sont plus résistantes au frittage que celles supportées sur TiO₂ seul. Cette variation a été retenue par la suite pour préparer une série de support TiO₂ modifié par différents oxydes : CaO, NiO, ZnO, Ga₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, Pr₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃,....

I-1.4.6. Rôle du substrat

En plus des facteurs cités, il faut aussi tenir compte de l'effet important du support qui peut aussi agir indirectement sur l'activité des catalyseurs car en influençant la forme et la taille et la structure des AuNPs. En général, les métaux supportés sur les oxydes non réductibles (SiO₂, Al₂O₃, MgO etc.) ont des interactions faibles. Ceux dans les zéolites subissent des interactions moyennes. Les métaux supportés sur les oxydes réductibles montrent des interactions fortes⁷⁷. Ces forces vont jouer un rôle clé dans la stabilité des NPs, permettant aussi de réduire les problèmes de désactivation. *Horvath et coll.*⁷⁸, 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, le facteur le plus important est l'interaction entre les particules et le support.

Dans la littérature, plusieurs matériaux ont été utilisés comme support de catalyseurs à base d'or pour la réaction d'OCO. De manière générale, les catalyseurs utilisant des oxydes métalliques

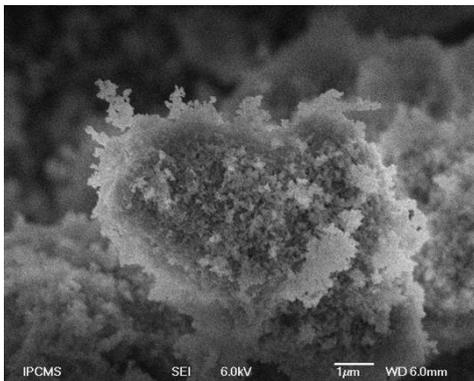
réductibles, souvent des oxydes des métaux de transition (tels que Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO_x , ou CoO_x ...⁷⁹, sont beaucoup plus actifs que ceux employant des oxydes irréductibles comme Al_2O_3 , MgO ou SiO_2 . Toutefois TiO_2 est incontestablement le plus étudié. L'oxyde de cérium ainsi de zirconium apparaissent aujourd'hui comme des supports intéressants⁸⁰ ; ainsi, avec l'oxyde de titane, ils sont tous les trois de plus en plus cités, seuls ou conjointement, dans de nombreuses compositions pour des catalyseurs, dits multifonctionnels : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ⁸¹, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ⁸² et $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ^{23a} ou encore $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ^{53e}.

Comparée aux travaux sur les oxydes réductibles comme Au/TiO_2 , Au/CeO_2 ou Au/FeO_x , les supports basiques, comme les HT, sont très peu explorés et restent un sujet passionnant. Seulement très peu d'études ont été alors reportées jusqu'à présent^{52,83}. Plutôt rares se sont intéressées aux effets de la nature de cette matrice ou sa composition sur la taille ou la dispersion des NPs formées. ***Dans le cadre de cette thèse, nous allons tenter de préparer des catalyseurs à base d'or supporté sur ce type de matrice.***

Notre choix s'appuie sur les larges avantages bien connus pour ces matériaux plaquettaires, liés à leurs propriétés particulières d'échange anionique, et d'intercalation ; qui peuvent conduire probablement à un taux de dépôt ou d'échange important, à leur surface spécifique importante, leur versatilité de composition ; permettant d'insérer une vaste gamme des métaux au sein de leur structure lamellaire, leur comportement redox et acido-basique... Une présentation générale de ces structures lamellaires fera l'objet de la prochaine partie.

I- . Partie B :

II- Description et propriétés des matériaux lamellaires. Les hydrotalcites (HTs)



Avant-propos

Dans cette section, nous présenterons un rappel succinct sur les Hydroxydes doubles lamellaires, composés homologues des hydrotalcites. Après une brève description de ces matériaux, de leur structure ainsi leurs différentes propriétés fondamentales. Nous présenterons les différentes méthodes de synthèse couramment utilisées, ainsi leur champ d'applications potentielles, en particulier de leur utilisation en catalyse. Enfin nous donnerons quelques exemples présents dans la littérature utilisant des structures HT comme support pour doper des AuNP.

I-2. Partie B : Généralités sur les matériaux lamellaires et catalyse de l'or

I-2.1. Structure lamellaire

Les matériaux qualifiés de « lamellaires » forment une classe spéciale de composés. Leur caractère bidimensionnel présente comme principal avantage, de posséder une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles qui offre la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation. Leur morphologie et leur structure cristalline leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques dont l'étude apparaît particulièrement intéressante tant d'un point de vue fondamental qu'appliquatif. Il existe une grande variété de structures hôtes lamellaires. Dans la suite, nous nous intéresserons spécifiquement aux matériaux hydratés lamellaires de type hydroxydes doubles lamellaires.

I-2.2. Etats de l'art sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires, notés HDL, aussi appelés les argiles anioniques ⁸⁴ sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire. Ils se présentent sous la forme des plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. De formule $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$, l'Hydrotalcite naturelle (HT) découverte en Suède en **1842**, reste un composé référence pour toutes les structures dérivées d'HDL ^{84,85}. Par ailleurs, la synthèse de ce type de composés fut réalisée, pour la première fois, dès **1942** par *Feitknecht* ⁸⁶. Ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a été confirmée par *Almann* ⁸⁷ et *Taylor* ⁸⁸. Leur développement s'est ensuite amplifié grâce aux travaux de *Miyata* ⁸⁹. Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ont été proposées. En 1971, *Miyata et coll.* ⁹⁰ publièrent les premiers travaux sur les HT utilisés comme catalyseurs basiques. Depuis, un intérêt croissant est porté à ces composés dans divers domaines notamment en catalyse.

I-2.2.1. Description structurale

Les HDL sont, en majorité, des matériaux synthétiques. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$ (*Figure I-4.A*) constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère ainsi un excès de charge positive sur les feuillets ($[Mg_3Al(OH)_8]^+$). Pour compenser cet excès de charge positive des anions et des

molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice $[(CO_3)_{1/2} \cdot 2H_2O]^-$ ⁹¹. Une représentation schématique de cette structure est donnée sur **Figure I-4.B**.

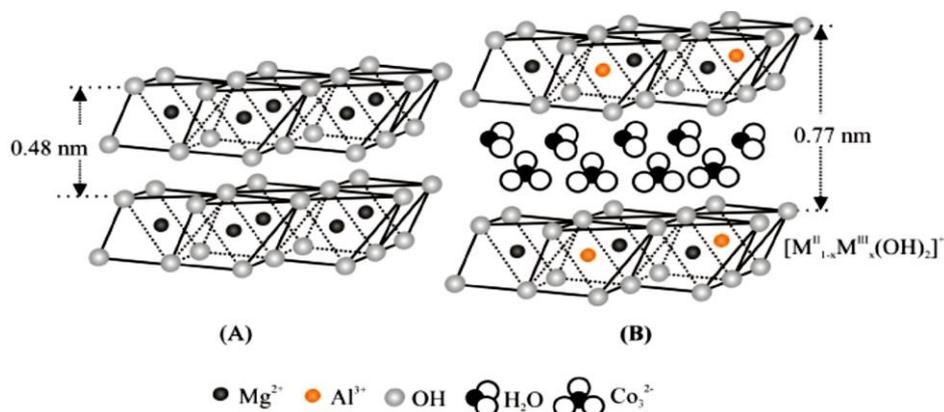


Figure I-5. Représentation schématique de la structure de : (A) brucite $Mg(OH)_2$ et (B) HDL.

La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de ponts hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets⁹². La formule générale des HDL est : $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot m H_2O]^{x-}$

Où M^{2+} et M^{3+} désignent respectivement les cations di et trivalents dans les structures de type brucite, A^{n-} représente l'anion de compensation de valence n , et « x » est le taux de métal trivalent. Grâce à cette formule, il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec une vaste variété d'associations entre cations et anions, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents. Ainsi, pour obtenir des structures de type HT, les proportions en cations et anions doivent globalement répondre aux conditions suivantes :

$$0.2 \leq M^{3+}/[M^{2+}+M^{3+}] \leq 0.4$$

$$1/n \leq A^{n-}/M^{3+} \leq 1$$

Mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0.20 et 0.33⁹³.

a. Composition des feuillets

Les phases HDL peuvent accommoder une grande variété de composition, voire même avec plus de deux métaux différents, dont les plus courants sont⁹⁴ :

- Pour les métaux divalents : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc...

- Pour les métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} , etc...

La littérature rapporte aussi l'existence des HDL constitués de trois ou quatre cations différents⁹⁵. L'incorporation de cations tétravalents ou quaternaires M^{4+} dans la structure HDL a également été rapportée récemment par plusieurs auteurs concernant notamment V^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} et Si^{4+} ⁹⁶. Même l'association de cations divalent- hexavalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets est aussi possible⁹⁷.

b. Distance interlamellaire- Anions compensateurs

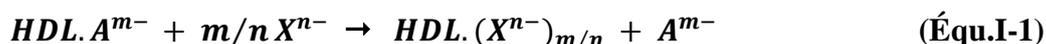
Généralement, les espèces anioniques présentes dans l'interfeuillelet sont échangeables et contribuent également à la diversité des composés HDL. Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée dans la structure pour contrebalancer la charge positive des feuillets, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ainsi les familles d'anions les plus courantes sont⁹⁸ : *la série des halogénures* (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), des *oxo et polyoxo-metallates* (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , ...), *hétéropolyoxometalates* (($PMo_{12}O_{40}$), ($PW_{12}O_{40}$)...), des *complexes métalliques* ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[PdCl_4]^{2-}$...), des *anions organiques* (téréphthalates, carboxylates, sulfonâtes, dodécylsulfates...), des *macromolécules naturelles ou synthétiques* (ADN, polymères ...).

I-2.2.2. Propriétés fondamentales des HDL

Les HDL, avant ou après décomposition thermique, montrent certaines propriétés particulières justifiant leur vaste application, parmi lesquelles : leurs propriétés acido-basiques, leur stabilité thermique pour des températures inférieures à 500°C, leur régénération de la structure HDL, leurs propriétés de surface et de porosité (20 à 85 m²/g), leur important potentiel d'échange anionique ou d'intercalation ou encore à leur comportement oxydo-réducteur^{99,100} ...

a. Propriétés d'échange anionique

Une des propriétés les plus intéressantes des HDL est leur grande capacité d'échange anionique, cette caractéristique permet d'envisager l'intercalation d'une large variété d'anions^{98b}. En comparaison avec les argiles cationiques (la CEC est de l'ordre de 80 meq/100g pour une bentonite sodique), les HDL présentent des capacités d'échange anionique (*C.E.A.*) beaucoup plus importantes, comprises entre 200 et 400 méq/100g. La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante :



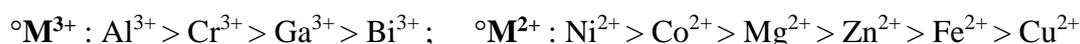
Lorsque l'anion X^{n-} présente des propriétés acido-basiques, une réaction de neutralisation peut accompagner l'échange anionique :



Cette propriété d'échange est très influencée par divers facteurs, dont les principaux sont :

- La composition chimique des feuillets

Pour un anion interfeuillelet donné, la capacité d'adsorption ou d'échange dépend principalement du choix du métal di et trivalent. L'ordre établi est le suivant :



Ainsi, le taux de substitution « x » fait varier fortement la *C.E.A.*, ainsi que la charge des feuillets, la surface par unité de charge. Par conséquent, plus la substitution de M^{2+} par M^{3+} est importante, plus la capacité d'échange anionique sera élevée.

- L'affinité pour l'anion entrant

Par ailleurs, cette propriété d'échange est fortement liée de la différence d'interaction entre les feuillets chargés positivement et les anions et dans une grande mesure de l'affinité d'anion à intercaler, cette dernière contrôle ainsi la *C.E.A.* Elle augmente avec la charge de l'anion entrant. Ainsi, des anions divalents auront une plus grande affinité que des anions monovalents $CO_3^{2-} \gg Cl^- \gg NO_3^-$. Pour les anions divalents elle augmente selon la séquence : $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-}$, ainsi pour les anions monovalents selon l'ordre : $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ ¹⁰¹.

b. Propriétés acido-basiques

Les HDL et de leurs dérivés calcinés présentent des propriétés basiques spécifiques, étant largement utilisées en catalyse. Cette propriété est principalement de type Brønsted, dû à la présence de trois différents sites basiques : $-O^{2-}$ sites basiques de surface (sites basiques forts de type Lewis), $-O^-$ situé près des groupes d'hydroxyle (sites moyens de type Lewis), et en $-OH^-$ groupes (sites basiques faibles de type Brønsted). Cette propriété spécifique est liée essentiellement à la composition en cations métalliques des feuillets. En effet, *Rousselot et coll.* ont montré que les phases contenant les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ga^{2+} ont un caractère basique plus fort ⁹⁹. Le caractère basique dépend aussi de la composition de l'espace interfeuillelet, mais dans une moindre mesure. Les ions OH^- sont par exemple censés pour être des sites actifs pour certaine réaction en catalyse basique en utilisant l'HT reconstruit comme catalyseur.

Notons également qu'avec la calcination à 450 C, la basicité d'oxyde d'HT augmente énormément. Ainsi les composés issus des HDL calcinés possèdent en effet plusieurs autres atouts⁸⁴ : formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée et thermiquement stables, la propriété unique dite de l'*effet mémoire*, qui permet la reconstruction de la structure lamellaire avec une simple mise en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

I-2.2.3. Méthodes de synthèse

Plusieurs approches ont été utilisées avec succès pour la préparation des phases HDL^{92,102} : la coprécipitation à pH constant, ou encore à pH variable, l'échange d'anions, la délamination, la calcination – reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la méthode urée, synthèse par voie sol-gel, ... ci-dessous sont mentionnées les plus courantes.

a. Coprécipitation directe

Dans cette méthode, les HDL sont préparés par addition d'un sel basique comme NaOH, KOH, NH₄OH dans une solution contenant en mélange des métaux di et trivalents. La coprécipitation peut alors se faire avec une **variation de pH** ou à **pH constant**. Il existe également une autre variante de cette méthode, utilisant l'**urée** comme "source basique" pour précipiter les ions métalliques en présence de l'anion approprié, dite méthode urée.

a.1. Méthode de coprécipitation à pH variable

Dans ce cas, sont d'abord obtenus des hydroxydes de métaux ou des oxydes hydratés, et l'ajout supplémentaire de base aboutit à la coprécipitation ou conversion en hydroxydes mixtes ou HDL.

a.2. Méthode de coprécipitation à pH constant

Cette méthode de synthèse, développée par *Miyata*^{101a}, reste la technique la mieux adaptée pour préparer de grandes quantités d'HDL avec très peu de contraintes expérimentales. Largement préférée à la méthode précédemment décrite et sans doute la plus utilisée actuellement¹⁰³. Elle présente plusieurs attraits dont : la simplicité de la procédure expérimentale, les structures obtenues ont de surcroît une meilleure cristallinité, grande homogénéité, des particules de taille inférieure, ... Méthode simple consiste à précipiter simultanément et de manière contrôlée une solution de sels des métaux di et trivalents, apportés en proportions adéquates, par une solution d'agent de précipitation, une base de Brønsted (NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH...) contenant

éventuellement les anions à intercaler, de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée tout au long de la synthèse. La réaction qui se produit peut être résumée par l'équation suivante :



Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à cette voie de synthèse, pouvant influencer les propriétés des phases produites, comme : la vitesse d'ajout des réactifs et d'agitation, le rapport et la nature des cations métalliques, les concentrations des solutions de départ ... Elle va également être conditionnée par la température, le pH de précipitation et l'atmosphère du milieu de synthèse (air ou azote).

a.3. Méthode urée

*Constantino et coll.*¹⁰⁴ ont été les premiers à mettre au point une nouvelle méthode de préparation d'HDL par décomposition thermique de l'urée. Le protocole consiste à utiliser l'urée comme base, à des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH⁻ qui vont réagir avec les sels métalliques. Elle est adaptée essentiellement pour la préparation des HDL de densité de charge élevée (faible rapport M²⁺/Al³⁺), ainsi pour certains métaux montrant une difficulté d'élaborer des phases pures tels que Cr³⁺, Fe³⁺ ou Cu²⁺, Zn²⁺, Li⁺¹⁰⁵... mais la production d'ions carbonate constitue un inconvénient majeur de cette méthode lorsque d'autres anions doivent être intercalés.

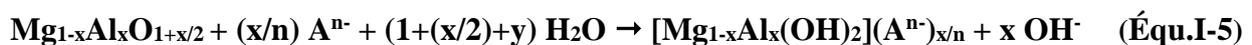
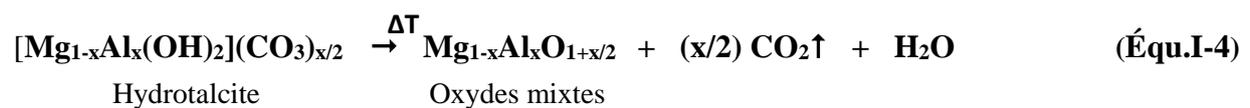
b. Echange anionique

C'est la méthode la plus commune pour préparer des nouvelles phases HDL avec une grande variété d'anions intercalés¹⁰⁶, tant inorganiques qu'organiques (*Équ.I-1 et 2*). Cette méthode a été proposée pour la première fois par *Bish*¹⁰⁷ qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonate et les ions chlorure, nitrate, bromure et sulfate. Elle est généralement effectuée par simple mise en suspension du précurseur dans la solution contenant l'anion à échanger en excès, sous agitation et atmosphère contrôlée. Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés (*cf. I-2.2.2.a*). Notamment celles contenant des anions carbonate, la difficulté réside dans le fait que cet anion s'insère préférentiellement, puis difficilement échangeable¹⁰⁸. Il est donc conseillé de travailler avec des précurseurs nitrates ou chlorés sous une atmosphère inerte à l'abri du CO₂ de l'air (flux d'azote ou d'argon).

c. Calcination- Recomposition

Les phases HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » et de reformer une nouvelle phase HDL, après une calcination modérée, par simple remise en suspension, sous atmosphère exempte de CO₂, dans une solution aqueuse contient l'anion que l'on désire intercaler. Certains ont parlé d'« effet mémoire » de la structure HDL. Pour cela, une condition doit être respectée : l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents. *Miyata et coll.*^{89b} ont été les premiers à décrire la capacité qu'ont les phases HDL de retrouver leur structure originelle après calcination. Cette aptitude est entre autre utilisée particulièrement pour intercaler des molécules volumineuses difficiles à intercaler par d'autres voies.

Les réactions correspondantes de calcination (Équ.I-4) puis de reconstruction (Équ.I-5) pour une phase de type [Mg_{1-x}Al_x-CO₃] avec des anions carbonate intercalé de départ peuvent être décrites par :



Un des avantages de cette méthode, par rapport à l'échange anionique, est qu'elle permet d'utiliser des précurseurs carbonatés, d'ailleurs préférables car l'anion carbonate se décompose à faible température. Toutefois, la température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction ; généralement n'excédant pas 500°C, car il faut éviter d'amorcer la 3^{ème} étape de décomposition irréversible ; la formation des spinelles (cf. III.2.2.2.C).

d. Délamination

En 2000, *Leroux et coll.*¹⁰⁹ ont mis au point une nouvelle méthode, dite la délamination, son protocole repose sur l'exfoliation des plaquettes d'HDL et la possibilité de reconstruire le matériau inorganique par réempilement des plaquettes délaminées, permettant l'expansion des domaines interfeuillet, tout en gardant les propriétés des feuillets intacts. Processus unique des composées lamellaires, très utile pour la construction de matériaux nanocomposites, ou l'insertion des molécules organiques telles que les acides aminés ou encore des molécules de tensioactif¹¹⁰.

I-2.2.4. Domaines d'application

Les phases HDL suscitent depuis plus de vingt ans beaucoup d'intérêt et font l'objet de nombreuses investigations. Les domaines d'application sont extrêmement variés, liés principalement à leurs multiples propriétés physico-chimiques, ce qui permet d'envisager leur utilisation comme échangeurs d'anions ou adsorbants, dans le domaine de la catalyse, en environnement, dans l'industrie du plastique comme charge dans les polymères. En plus de leurs utilisations en biologie, dans des applications médicales, pharmaceutiques ou encore dans d'autres domaines comme la pétrochimie ou l'électrochimie... Nous donnerons dans les paragraphes suivants quelques exemples de leurs applications multitudes.

A) Applications environnementales, Echangeurs d'ions

De part de leurs propriétés d'échange, les HDL sont largement étudiés pour la restauration environnementale et surtout le traitement des eaux polluées. Les HDL ou les produits issus de leur calcination ont la capacité de piéger et d'intercaler des espèces anioniques de polluants chimiques organiques ou inorganiques écologiquement indésirables, par adsorption en surface ou par échange anionique et/ou de reconstruction^{93,111} comme les tension actifs ou les surfactants (méthyle orange, dodécylsulfate¹¹², etc.), les pesticides dans l'agriculture (MCPA¹¹³). Mais aussi d'élément minéraux comme les nitrates, phosphates, chromates, sélénates, arsenic (V), uranium (VI)¹¹⁴... Outre, cette propriété d'intercalation confère au matériau une aptitude à intercaler plusieurs autres espèces anioniques, telles que des anions inorganiques (chlorure, brome, fluor, iode)¹¹⁵. Ainsi les HDL présentent en particulier une chimie d'intercalation et de stabilisation très riche vis-à-vis des molécules organiques ou dérivés (acides aminés¹¹⁶, chlorophénol¹¹⁷, citrates^{114f}, tartrate¹¹⁸, etc.), de polymères¹¹⁹...

B) Applications biomédicales

Grâce à leur caractère basique, les matériaux HDL sont aussi présentés dans le domaine médical dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique comme agents antiacides et antipepsiniques, et ainsi agir contre les ulcères gastriques¹²⁰. D'autre part, des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer¹²¹. Outre, l'intercalation de biomolécules sensibles à l'environnement comme les porphyrines ou des vitamines¹²² dans une matrice HDL avant d'être insérées dans le corps, a suscité une attention croissante ces dernières années. Ils ont aussi connu récemment un

nouveau débouché pour l'encapsulation par intercalation des protéines, des enzymes ou encore anti-inflammatoire ¹²³.

C) Charges inorganiques dans les polymères

Les HDL sont également des candidats intéressants en tant que charges dans les matrices polymères ¹²⁴, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques et augmenter la résistance thermique. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de modelage où en sus de la stabilisation thermique, ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. L'HDL évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence. D'autres part, quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. *Leroux et coll.* ¹²⁵ ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [Zn₂-Al] modifie sa texture initiale lui donnant une morphologie tubulaire.

D) Nouvelles structures hôtes pour la catalyse

Les HDL en tant que précurseur basique, et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination ont suscité un intérêt croissant pour des applications en catalyse. De nombreux métaux de transition peuvent être alors introduits dans la couche brucite, l'espace intercalaire, ou sur la surface de HDL, nouvelle voie au catalyseur multifonctionnel (*Figure I.5*).

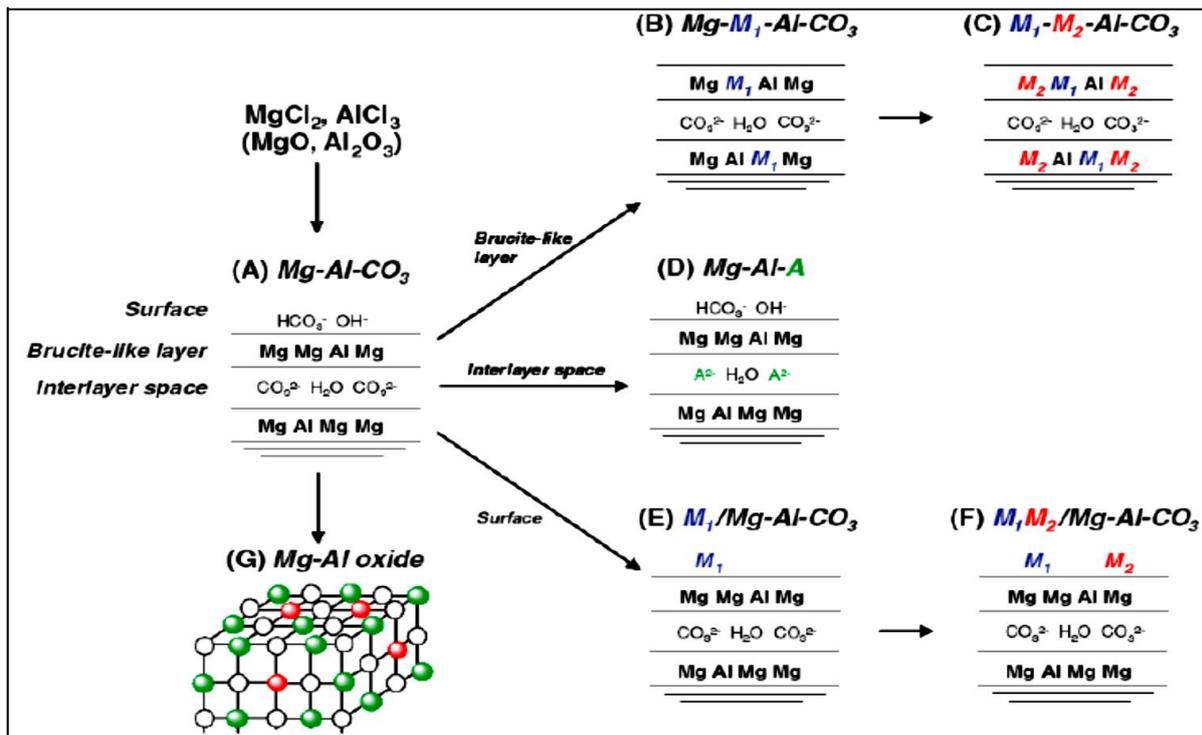


Figure I-5. Synthèse du catalyseur multifonctionnel ¹²⁶.

En outre les matrices dérivées d'HDL ont les divers avantages inhérents ^{84, 103b} :

- ◆ Par un traitement thermique modéré, les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'avoir des surfaces spécifiques relativement élevées, une répartition homogène des cations métalliques, hautement dispersés, des propriétés basiques importantes (de par leur composition), atout majeur en catalyse ^{103b}.
- ◆ La flexibilité de composition ainsi la grande variété de différents cations en métal insérés, permet l'obtention d'oxydes de composition variable et donc de potentielles propriétés catalytiques utilisables en catalyse acide, basique ou d'oxydoréduction ¹²⁷.
- ◆ Les catalyseurs dérivés d'HT, en particulier contenant des métaux de transition, comme leurs précurseurs, montrent généralement une stabilité thermique élevée des différents métaux qui les composent, cruciale pour toutes applications à hautes températures.
- ◆ Dans certains cas, des effets synergétiques entre les métaux dans le brucite-type sont alors produits favorisés non seulement dans le support, mais également dans le catalyseur final. Ainsi que l'addition d'autres éléments, tels que les métaux nobles, mène à une autre amélioration de la performance catalytique.
- ◆ Les anions présents dans l'inter-feuillet peuvent avoir aussi un effet considérable sur les propriétés catalytiques en termes de taille des cristallites du catalyseur. Par exemple la phase Ni/Al-HT contenant des anions carbonate a montré de plus petites tailles de cristallite du NiO, et aussi des activités généralement plus élevées que celle contenant le nitrate et particulièrement le chlorure ¹²⁸, ce dernier est un poison pour l'activité catalytique de Ni. De même les oxydes nitriques, formés lors de la calcination des HT contenant nitrate augmentent l'agglomération des particules de NiO.

Grâce à ces propriétés uniques, les HDL représentent une source de multiples réactions, entant que précurseurs de catalyseurs ou de catalyseurs. C'est en catalyse basique que le plus grand nombre de travaux a été réalisé. Le premier travail rapportant leur utilisation comme catalyseur basique est annoncé en 1971 par *Miyata et coll.* ⁹⁰. Depuis, un fort regain d'intérêt a été porté à ces matériaux en tant que catalyseurs basiques pour diverses réactions : *les réactions de condensation*: des aldéhydes ¹²⁹, de l'acétone ¹³⁰, du citral ¹³¹, ou encore de Knoevenagel ¹³², d'éthanol ¹³³... A côté de leur caractère basique utilisé particulièrement dans les réactions de

condensation, les oxydes mixtes issus d'HDL présentent des propriétés rédox, très utiles notamment pour les réactions de reformage des hydrocarbures, le plus souvent du méthane ¹³⁴, mais également de l'éthanol ¹³⁵, du méthanol ¹³⁶, etc.

Ils sont aussi utilisés dans *des réactions d'oxydo-réduction*, comme catalyseurs par exemple de l'époxydation du styrène ¹³⁷, d'alcènes ¹³⁸, en hydroxylation du phénol ¹³⁹, de benzène ¹⁴⁰, etc. Ainsi, ils sont largement utilisés dans *des réactions d'oxydation*, telles que l'oxydation de CO ¹⁴¹ ainsi que l'oxydation préférentielle de CO riche en hydrogène ¹⁴². En *oxydation totale des hydrocarbures* telles que du méthane, du propène ¹⁴³, ou d'éthanol ¹⁴⁴, du benzène, du toluène, du phénol ¹⁴⁵, etc. Ils peuvent être aussi utilisés dans le contrôle de la *pollution de l'environnement* dans les réactions de décomposition totale des composés organiques volatils ¹⁴⁶, ainsi la réduction sélective de NO_x ¹⁴⁷.

Bien que ces phases lamellaires montrent une certaine amélioration d'activité après dopage de certains métaux comme par exemple le palladium, le plus souvent étudié en hydrogénation, nous pouvons citer leur activité en hydrogénation partielle de l'acétylène ¹⁴⁸, 2-butyne-1 ¹⁴⁹, des liaisons oléfiniques ¹⁵⁰, mais aussi la combustion du toluène ¹⁵¹, la réduction du NO_x ¹⁵², α -alkylation sélective des ketones ¹⁵³. Les HDL contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation ¹⁵⁴. Ainsi les catalyseurs dopés au platine trouvent place dans plusieurs réactions, le plus souvent pour réactions de reformage en particulier du méthane ¹⁵⁵. Dans la littérature, l'alliage des phases de plus d'un métal est également reporté, par exemple le dépôt Pt-Ir/Mg(Al)O ¹⁵⁶ a été rapporté pour la déshydrogénation du propane, ainsi que Ru-Pd/MgAlHT pour l'hydrogénation sélective du dimethyl terephthalate ¹⁵⁷.

1.2.2.5. Nouvelle application : Support de AuNPs

Les HDL semblent des matériaux avantageux, mais le fait que les particules d'or présentent une forte tendance à l'agrégation sur ce type de matériaux, en raison de leur propriété basique (PIE~10), induit une limitation de leur utilisation en catalyse d'or. À ce jour, seuls quelques groupes de recherche ont réussi à synthétiser des NPs sur ce type de matériaux. Cependant, très peu d'études sont menées sur des particules d'or dopé dont la taille est de quelques nanomètres. Dans le paragraphe qui suit, nous allons présenter quelques-uns des exemples restreints présents dans la littérature de systèmes basés sur les NPs d'or dopé sur une matrice HT.

Dharmesh et coll.¹⁵⁸ ont publié pour la première fois une nouvelle méthode pour la préparation des NPs d'or dopé, résidant sur l'exfoliation de la structure $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3]$. Les ions d'acrylate de magnésium $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO})_2\text{Mg}]$, utilisés pour modifier la phase HDL, jouent en effet une double fonction, facilitent la délamination des couches empilées d'HDL et agissent en tant qu'agent réducteur. La réduction in situ de HAuCl_4 par les ions acrylate, permet de doper l'or sur la surface des nano-feuillets d'HDL exfolié, et induit à la formation des AuNPs de taille bien contrôlée. La taille estimée par MET est de 10 à 20 nm.

Une autre méthode par voie photochimique a été citée par **Hallett-Tapley et coll.**¹⁵⁹, pour doper des NPs d'or sur des supports Hydrotalcite, utilisant le radical cétyle comme agent réducteur. Les AuNPs supportées étaient essentiellement sphériques de taille de 20 à 140 nm en fonction des conditions étudiées.

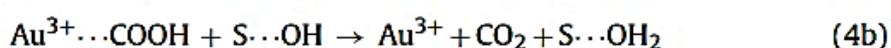
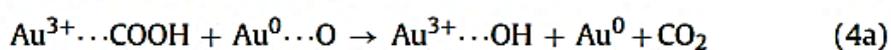
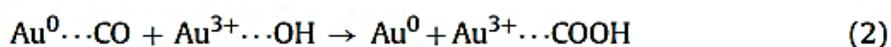
Dobrosz et coll.¹⁶⁰ ont préparé des catalyseurs d'or dérivés d'une structure $[\text{Mg}_4\text{Al}_2]$ par trois méthodes de synthèse à savoir, la méthode d'**EDA**, la **DP** avec NaOH et avec l'urée. Le but était de préparer des catalyseurs d'or sur cette matrice et non de faire une étude approfondie de compréhension de la structure ou la taille des NPs d'or formées. D'après leurs résultats, la méthode **EDA** semble être la plus prometteuse, elle montre une activité bien meilleure ($T_{50}=175^\circ\text{C}$). Ils ont également étudié l'influence de divers paramètres sur la conversion de CO, comme le mode de lavage, la température de prétraitement, la teneur en or. La meilleure activité a été constatée pour l'échantillon lavé à l'eau chaude. Pourtant celui lavé à l'ammoniaque a montré une distribution plus étroite avec des plus petites particules d'or (4.2 nm). Alors que de grosses particules supérieures à 20 nanomètre ont été remarquées sur celui lavé à l'eau, avec une taille moyenne de 12.8 nm. Ils ont également examiné l'effet de la nature d'anion intercalé (sulfate ou de nitrate) sur la dispersion de l'or. Ils ont conclu qu'une plus petite taille est obtenue sur l'HT préparé à partir du précurseur intercalé par des anions sulfate plutôt que nitrate, ce dernier présente la quantité la plus élevée en chlorure résiduel. Il convient toutefois de signaler que ce travail est le seul jusqu'à présent qui a utilisé la méthode de **EDA** pour doper les particules d'or sur ce type de matériaux plaquettaires.

Chang et coll.^{83a} ont étudié la réaction d'oxydation de CO sur un catalyseur d'or supporté sur une structure Mg_xAlO ($x = \text{Mg}/\text{Al}$). Les catalyseurs ont été préparés par la méthode de **DP** (2% en Au) sans ajuster le pH. Divers paramètres ont été optimisés : le pH, la concentration de HAuCl_4 , le rapport molaire Mg/Al, la température de calcination du support ou du catalyseur. Ils ont conclu que le pH, la concentration de HAuCl_4 , le rapport molaire Mg/Al, affectent

significativement la valeur du pH après dopage. Ils ont aussi confirmé que non seulement la taille et le taux de dopage d'or sont importants, mais également le rapport des états de l'or ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$). L'activité a fortement diminué avec la température, pourtant l'analyse MET n'a montré aucune agglomération notable des particules d'or. La perte d'activité a été corrélée plutôt à l'abaissement du rapport $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$. Les auteurs ont suggéré que le mécanisme est conforme à celui proposé par *Costello et coll.*⁴³, et que les sites actifs pour cette réaction est l'assemblage de deux états ; l'or métallique et cationique. Enfin ils ont testé le catalyseur optimal de taille ~ 4 nm dans la réaction d'OCO en présence d'un excès d' H_2 dans le mélange réactionnel. Ils ont constaté que lorsque le catalyseur est traité sous gaz riche en hydrogène l'activité est notablement augmentée. Cette amélioration a été liée à la présence de H_2O formé à partir de H_2 et O_2 au cours de l'OCO.

Les mêmes auteurs en 2009^{83b} ont étudié la dispersion et la stabilisation des particules d'or sur la même matrice, mais cette fois ci pour la réaction d'oxydation sélective de CO. L'effet de divers paramètres de préparation et de prétraitement des catalyseurs d'or a été évalué. En accord avec les résultats du travail cité juste avant, le pH et la concentration de HAuCl_4 ainsi que le rapport Mg/Al sont des paramètres critiques affectant le pH après dopage et déterminent alors la teneur en d'or effective dans le catalyseur. L'activité augmente avec l'abaissement du pH pourtant des tailles de particules d'Or similaires ont été obtenues. Ils ont attribué cette différence à la teneur en or, qui augmente dans la même tendance que l'activité. Le catalyseur préparé sans ajustement du pH (pH=2) était le plus actif. Les analyses MET n'ont révélé aucune agglomération significative des particules d'or lors de l'augmentation de la température de calcination de catalyseur, au détriment de l'activité. Ils ont lié cette perte à l'abaissement du rapport $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$.

Se basant sur les résultats de SPX et l'analyse DR-FTIR in-situ, un mécanisme de l'oxydation de CO a été proposé. Ils ont conclu alors que les deux états d'oxydation des espèces d'or métalliques/cationiques et les groupes hydroxyle actifs de la phase HDL sont les deux causes de l'amélioration d'activité par des effets synergiques. Le mécanisme proposé est le suivant :



Le CO s'adsorbe sur Au^0 (**1**), réagit avec $\text{Au}^{3+}\text{-OH}$ pour former le groupe carboxylate (**2**), qui s'adsorbe ensuite sur la périphérie d'au et le support Mg_2AlO . L'oxygène est dissocié sur Au^0 pour former $\text{Au}^0\text{-O}$ (**3**). Le groupe carboxylate ensuite réagit avec l'oxygène d' $\text{Au}^0\text{-O}$ pour former le bicarbonate intermédiaire qui est dissocié ensuite en CO_2 et OH radical (**4a**). Simultanément, le groupe carboxylate peut également réagir avec le groupe OH de la structure $[\text{Mg}_2\text{Al}]$ pour former CO_2 et H_2O (**4b**). Ainsi le groupe OH de $[\text{Mg}_2\text{Al}]$ peut être reconstitué par H_2O et adsorbé sur Au^{3+} .

Très récemment, *Qwabe et coll.*¹⁶¹ ont utilisé des oxydes mixtes $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ dérivés de précurseurs HT comme supports de particules d'or dans la réaction CO-PROX. Les catalyseurs ont été préparés via la méthode **DP**. Les images MET ont montré une structure HT plaquettaire avec une bonne dispersion de l'or de taille allant de 4 à 10 nm. La réductibilité des supports était renforcée par la présence d'or et les résultats SPX montrent que l'or était à l'état métallique pour tous les catalyseurs. Une quantité élevée en Ni dans le support a un effet négatif sur les performances des catalyseurs à la fois en présence et en absence de H_2 . L'augmentation de la concentration en O_2 conduit à une activité améliorée pour tous les catalyseurs, ce qui peut suggérer que l'oxygène agit comme un réactif limitant et que H_2 est en compétition pour des sites actifs avec CO. L'eau a un effet positif, elle contribue à la formation rapide des groupes hydroxyles, tandis que le CO_2 a un effet inhibant qui peut résulter de la formation des carbonates de surface instables ou d'une adsorption compétitive de CO et CO_2 à l'interface Au-support.

Par ailleurs, les catalyseurs à base d'or supporté sur structure dérivée d'HDL se sont avérés actifs dans plusieurs autres types de réactions d'oxydation comme par exemples celles des hydrocarbures. Nous pouvons citer les travaux de *Genty et coll.*¹⁶² qui ont préparé, via la méthode **DP-NaOH**, des catalyseurs de type $\text{Au/X}_6\text{Al}_2\text{-HT}$ ($\text{X}=\text{Ni, Co, Mn}$ ou Mg) pour la réaction d'oxydation totale de COV (toluène). Ils ont constaté que l'or a un effet positif et active la réaction d'oxydation totale de toluène. Toutefois le comportement catalytique des catalyseurs dépend principalement de la nature du support, la meilleure activité est obtenue pour le catalyseur à base de Mn ($T_{50}=240^\circ\text{C}$). Ils ont lié cette amélioration à la présence d'oxyde de manganèse. Ce dernier a été signalé ailleurs comme très efficace pour l'oxydation des COV¹⁶³.

*Zhao et coll.*¹⁶⁴ ont montré qu'un catalyseur d'or dopé sur oxyde mixte provenant de la calcination du précurseur dérivé d' HT(Ni-Al) , présente une activité remarquable en oxydation sélective de l'alcool benzylique. Les différents catalyseurs testés ont été élaborés par **DP**. Les observations par MET ont montré la haute dispersion des NPs d'or, la taille moyenne varie entre

2 à 5 nm. Ils ont constaté alors que l'amélioration des propriétés catalytiques du catalyseur résulte principalement de l'effet de synergie entre l'or et le support. La réutilisation du catalyseur est évaluée et ne montre aucune perte d'activité et de sélectivité, ou de changement de la taille ou de distribution des NPs d'or.

*Shi et coll.*¹⁶⁵ ont étudié la réaction d'oxydation aérobie des alcools utilisant des catalyseurs bimétalliques supportés (Au-Pd/HDL). Les NPs d' Au et de Pd étaient hautement dispersées sur la surface d'HDL avec taille moyenne de 3.4 ± 0.2 nm. Le catalyseur bimétallique a montré une amélioration très notable de l'activité et de sélectivité pour l'oxydation de divers alcools, en particulier pour ceux des alcools aliphatiques primaires non activés, lorsqu'on combine les deux métaux ; sous forme d'un alliage synergique, par rapport au monométallique à base d'or ou de Pd seul.

L'intérêt des hydrotalcites comme catalyseurs a été également mis en avant pour d'autres types de réactions que l'oxydation comme telles d'hydrogénation par exemple, bien que, le nombre de travaux pour ce type de réaction reste très limité. Nous pouvons citer les travaux de *Chen et coll.*¹⁶⁶ qui ont étudié la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde sur des catalyseurs de type Au/Mg₂Al préparés par **DP** sans ajuster le pH. L'influence de plusieurs paramètres de réaction (le solvant utilisé, la température, la pression, etc.) et d'activation du catalyseur a été examinée. Le catalyseur optimal a été testé et comparé à ceux préparés sur FeOOH, Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂ et Al₂O. Ils ont conclu que le paramètre clé est le rapport Au³⁺/Au⁰, ce dernier influe fortement sur le rapport activité/sélectivité. Pourtant le Au/Mg₂Al présente une taille de AuNPs assez large par rapport à celle de Au/Fe₂O₃, soit 3.6 contre 3.1 nm, mais son activité est bien meilleure. Ils ont constaté que cette différence provient alors du rapport élevé Au³⁺/Au⁰ observé sur Au/Mg₂Al.

Bilan du chapitre I

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, l'intérêt porté pour les matériaux de taille nanométrique n'a cessé de croître et les progrès réalisés ces dernières années dans le développement des AuNPs ont ouvert la porte à de nombreuses applications dans des domaines variés notamment en catalyse. Notons que malgré le grand nombre de travaux publiés, des contradictions subsistent encore quant au mécanisme de réaction, à la stabilité des catalyseurs, ou à la nature du site actif et ce même dans le cas de la réaction la plus étudiée, à savoir l'oxydation de CO. Les propriétés uniques des NPs d'or sont très fortement influencées par plusieurs paramètres. La taille et la dispersion des AuNPs formées ou globalement la morphologie, sont parmi les paramètres clés intervenant dans les propriétés catalytiques des catalyseurs. Or pour toute application, la taille des particules a un effet incontestable sur l'activité. Cette maîtrise des dimensions des particules est due principalement au choix de méthodes de synthèse appropriées et à l'application soigneuse des conditions opératoires.

Cependant, l'amélioration de la performance d'un catalyseur nécessite non seulement une dispersion contrôlée des centres actifs, une maîtrise de la structure, mais également un contrôle précis de certaines propriétés physico-chimiques du support afin d'obtenir les performances recherchées. Le choix du support est également un enjeu crucial et s'avère un paramètre aussi primordial. En effet, non seulement il confère au système la stabilité requise pour la plupart des applications, mais il peut aussi apporter de nouvelles propriétés. En général, les supports les plus utilisés sont les oxydes ayant $PIE \sim 6$, par contre les supports acides comme les silices ou basiques comme les hydrotalcites sont quasi-inactifs, et très peu d'études sont intéressées à doper l'or sur ces matrices.

L'analyse bibliographique effectuée nous a permis de montrer que, malgré le nombre restreint d'études durant cette dernière décennie, quelques équipes sont arrivées à synthétiser des particules d'or de taille nanométrique sur les dérivés d'HT, grâce à une méthode de préparation spécifique. Toutefois, l'objectif principal de la majorité de ces travaux était juste la réussite de préparation des NPs d'or puis l'évaluation de leur activité catalytique en multiples réactions. Cependant rares sont ceux qui se sont intéressés à la structure et la géométrie des particules d'or sur cette structure HDL, le mécanisme de greffage ou qui ont tenté d'identifier la nature des sites actifs de ces matériaux.

Pourtant ces matériaux plaquettaires s'avèrent des composés si attrayants du fait de leurs multiples propriétés dues à leur important potentiel d'échange anionique ; avantage majeur

notamment pour la méthode EDA, à leur grande surface spécifique, leur distribution plus homogène des cations dans la couche brucite ainsi la diversité de leur composition, leurs propriétés acido-basiques, se trouvent être de très bons supports pour le greffage de particules d'or actives. Outre la grande stabilité de la structure lamellaire, liée aux différentes interactions électrostatiques mises en jeu et aux ponts d'hydrogène, cette structure offre un intérêt particulier en tant que support pour intercaler différents métaux nobles hautement dispersés. Cette caractéristique spéciale à la structure en feuillet couplé avec le rôle des hydroxydes d'HDL bien connus, pourraient produire alors un catalyseur très actif en oxydation de CO à basse température.

Objectifs de la thèse

L'élaboration de particules d'or de taille nanométrique sur une phase basique, comme les hydrotaalcites a longtemps été perçue comme un « art obscur ». Et malgré le nombre de travaux existants, peu d'études traitent de la synthèse de nanoparticules dopées de taille bien contrôlée sur ce support. Dans la perspective de développer un catalyseur stable et performant, et afin de faire la lumière sur la possibilité d'utiliser une structure basique comme support pour doper des particules d'or de taille bien réduite, nous avons sélectionné la matrice HT, ou encore les hydroxydes doubles lamellaires comme support de choix.

L'objectif principal de ce présent travail est d'une part la réussite de la préparation des nanoparticules d'or, via la méthode EDA, sur un support basique de type HT, afin d'arriver à obtenir une synthèse efficace et reproductible, présentant la meilleure propriété possible en taille et laissant la surface la plus accessible possible pour de futures applications en catalyse, et d'autre part la maîtrise de certains paramètres clés (tels que la composition de feuillet, le mode de lavage, les concentrations en or...) pouvant conditionner directement la nature des différentes espèces de surface lors de l'élaboration des matériaux.

Au vu de l'analyse bibliographique effectuée, le nombre de travaux utilisant la méthode *EDA* est plutôt très rare, et aucun travail jusqu'à présent n'a été publié montrant une bonne maîtrise de la taille des AuNP dopées ou à la formation des AuNPs de taille bien contrôlée (inférieure à 5 nm). Ainsi plusieurs questions restent en suspens et ont motivé cette étude : est-il possible de doper efficacement des particules d'or sur un support de PCN élevé (10) via cette méthode de synthèse et de moduler les propriétés catalytiques avec ce type de support ? est-il possible de former des particules de taille inférieure à 5 nm en utilisant cette méthode de synthèse ? La réponse à ces questions constitue le défi à relever dans le travail que nous proposons.

Bibliographie du chapitre I

1. R. Feynman, 29 decembre **1959**. There's plenty of room at the bottom, speech presented at the annual meeting of the American Physical Society.
2. D. A. Krueger, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 70 (3), 558.
3. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bulletin* **2007**, 40, 270.
4. Service Vega, Verre à vin du Rhin rubis. Baccarat official website <http://www.baccarat.fr>, **2010**.
5. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145.
6. J. K. N. Hammer, Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* **2002**, 376, 238.
7. G. C. Bond, *Gold Bulletin* **1972**, 5, 11.
8. G. J. Hutchings, *Journal of Catalysis* **1985**, 96, 292.
9. (a) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemical Letters* **1987**, 405-408; (b) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis* **1989**, 115, 301-309.
10. Y. Lu, Y. D. Yin, Z. Y. Li, Y. A. Xia, *Nano Letters* **2002**, 2, 785-788.
11. M. Spuch-Calvar, L. Rodríguez-Lorenzo, M. P. Morales, R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 3373-3377.
12. I. Lubitz, A. Kotlyar, *Bioconjugate Chem Record* **2011**, 22, 2043-2047.
13. (a) E. Boisselier, D. Astruc, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1759-1782; (b) G. Ghodake, D.Y. Kim, J. H. Jo, J. Jang, D. S. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 33, 185-189.
14. (a) J. Y. Bottero, J. Rose, M. R. Wiesner, *Integrated Environmental Assessment and Management* **2006**, 2 (4), 391-395.
15. L. D. Pachón, G. Rothenberg, *Applied Organometal Chemical* **2008**, 22, 288.
16. M. Haruta, *Gold Bulletin* **2004**, 37 (1-2), 27-36.
17. (a) O. A. Kirichenko, N. A. Davshan, E. A. Redina, G. I. Kapustin, I. V. Mishin, O. P. Tkachenko, A. V. Kucherov, L. M. Kustov, *Chemical Engineering Journal* **2016**, 292, 62-71; (b) M. H. Reyes, R. Zanella, V. M. Rojas, V. R. González, *Applied Surface Science* **2016**, 368 (15), 224-232; (c) H. Duan, C. Xu, *Journal of Catalysis* **2015**, 332, 31-37.
18. (a) L. F. Córdoba, A. Martínez-Hernández, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40 (46), 16192-16201; (b) X. Liao, W. Chu, X. Dai, V. Pitchon, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 142-143, 25-37.
19. R. J. H. Grisel, P. G. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis* **2000**, 191, 430.
20. D. M. Perez Ferrandez, I. H. Fernandez, M. P. G. Teley, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, T. A. Nijhuis, *Journal of Catalysis* **2015**, 330, 396-405.
21. A. Roldan, D. Torres, J. M. Ricart, F. Illas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 306 (1-2), 6-10.
22. (a) M. T. Alotaibi, M. J. Taylor, D. Liu, S. K. Beaumont, G. Kyriakou, *Surface Science* **2016**, 646, 179-185; (b) Y. Fang, Y. Chen, X. Li, X. Zhou, J. Li, W. Tang, J. Huang, J. Jin, J. Ma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 392, 16-21.
23. (a) R. Fiorenza, M. Bellardita, L. Palmisano, S. Scirè, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, 415, 56-64; (b) P. Kaminski, M. Ziolek, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 187, 328-341.
24. C. Ma, G. Pang, G. He, Y. Li, C. He, Z. Hao, *Journal of Environmental Sciences* **2016**, 39, 77-85.
25. C. Qi, J. Huang, S. Bao, H. Su, T. Akita, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **2011**, 281 (1), 12-20.
26. M. C. Lozano-Martín, E. Castillejos, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today* **2015**, 249, 117-126.

27. X. Liu, C. Y. Mou, S. Lee, Y. Li, J. Secrest, B.W. L. Jang, *Journal of Catalysis* **2012**, 285 (1), 152-159.
28. J. Gaudet, K. K. Bando, Z. Song, T. Fujitani, W. Zhang, D. S. Su, S. T. Oyama, *Journal of Catalysis* **2011**, 280 (1), 40-49.
29. C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, *Catalysis Today* **2007**, 122 (3-4), 341-351.
30. C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *Journal of Catalysis* **2005**, 236 (1), 80-90.
31. M. Cano, P. Villuendas, A. M. Benito, E. P. Urriolabeitia, W. K. Maser, *Materials Today Communications* **2015**, 3, 104-113.
32. L. Q. Nguyen, C. Salim, H. Hinode, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 347 (1), 94-99.
33. S. A. C. Carabineiro, X. Chen, O. Martynyuk, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Pestryakov, P. B. Tavares, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Catalysis Today* **2015**, 244, 103-114.
34. M. Besson, A. K. P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* **2003**, 4, 471-476.
35. N. Pasupulety, H. Driss, Y. A. Alhamed, A. A. Alzahrani, M. A. Daous, L. Petrov, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 504, 308-318.
36. S. J. Ahlers, R. Kraehnert, C. Kreyenschulte, M. M. Pohl, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catalysis Today* **2015**, 258, Part 2, 684-690.
37. X. Ouyang, R. S. Besser, *Journal of Power Sources* **2005**, 141 (1), 39-46.
38. M. Haruta, *CATTECH* **2002**, 6, 102.
39. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis* **2001**, 197, 113.
40. (a) H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* **1999**, 185, 252; (b) A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 182, 9.
41. M. Haruta, *Gold Bulletin* **2004**, 37, 27.
42. M. Haruta, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2004**, 7, 163.
43. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 232, 159-168.
44. S. Lin, M. Bollinger, M. Vannice, *Catalysis Letters* **1993**, 17, 245.
45. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 291, 62-72.
46. A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *Journal of Catalysis* **2011**, 281 (1), 40-49.
47. L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, *Catalysis Today* **2010**, 158 (1-2), 56-62.
48. R. Pilasombat, H. Daly, A. Goguet, J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, D. Thompsett, *Catalysis Today* **2012**, 180 (1), 131-138.
49. (a) W.T. Chen, A. Chan, Z. H. N. Al-Azri, A. G. Dosado, M. A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, *Journal of Catalysis* **2015**, 329, 499-513; (b) A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 140-141, 363-377.
50. M. Haruta, *Catalysis Today* **1997**, 36, 153-166.
51. G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold* **2006**, 6, 79.
52. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 267, 191-201.
53. (a) Y. Azizi, V. Pitchon, C. Petit, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 385 (1-2), 170-177; (b) X. Liao, W. Chu, X. Dai, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2012**, 449, 131-138; (c) S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. V. Dorsselaer, E. Leize, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 298, 203-210; (d) M. Á. Gómez-García, N. A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas, J.

- Rynkowski, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 282, 20-28 ; (e) T. R. Reina, S. Ivanova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Catalysis Today* **2015**, 253, 149-154 ; (f) T. R. Reina, S. Ivanova, M. I. Domínguez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Applied Catalysis A: General* **2012**, 419-420, 58-66.
54. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 256, 278-283.
 55. N. El-Kolli, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, **2010**.
 56. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today* **2000**, 61, 165-172.
 57. J. Hu, T. Wu, G. Zhang, S. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 7624.
 58. R. Zanella, S. G. C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 7634-7642.
 59. E. C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang, C.J. Murphy, M.A. El-Sayed, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 2740-2779.
 60. G. Schmid, B. Corain, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2003, 3081-3098.
 61. M.N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, S. K. Eah, *Langmuir* **2010**, 26, 7410.
 62. (a) T. Nowitzki, C. Deiter, J. Wollschläger, P. Nickut, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Surface Science* **2006**, 600, 3595; (b) T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Topics in Catalysis* **2007**, 44, 15; (c) N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, *Journal of Catalysis* **2004**, 223 (1), 232-235.
 63. M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, *Gold Bulletin* **2008**, 41, 195-207.
 64. J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. Garcia de Abajo; I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marz, C. Colliex, *Nano Letters* **2010**, 10, 902.
 65. N. Weiher, E. B. L. Delannoy, C. Louis, D. E. Ramaker, J. T. Miller, J. A. V. Bokhoven, *Journal of Catalysis* **2006**, 240, 100-107.
 66. J. D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **1999**, 186, 458-469; (b) A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* **1999**, 181, 37-48; (c) T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler, D. W. Goodman, *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 247-255.
 67. M. Date, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **2001**, 201, 221-224.
 68. G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schryer, *Applied Catalysis B* **1995**, 6, 117.
 69. E. D. Park, J. S. Lee, *Journal of Catalysis* **1999**, 186, 1-11.
 70. M. Bollinger, M. Vannice, *Applied Catalysis B* **1996**, 8, 417
 71. W. T. Wallace, R. B. Wyrwas, A. J. Leavitt, R. L. Whetten, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 930.
 72. M. M. Schubert, A. V. M. J. Kahlich, V. Plazk, R. H. Bhem, *Journal of Catalysis* **2004**, 222, 32.
 73. P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova, D. Mehandjiev, *Catalysis Communications* **2004**, 5, 537-542.
 74. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 213, 235-240.
 75. G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 239, 1-10.
 76. W. Yan, S. M. Mahurin, Z. Pan, S. H. Overbury, S. Dai, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10480-10481.
 77. G. C. Bond, in *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. B. Imelik et al. (Editors)* **1982**, 1.
 78. D. Horvath, L. Toth, L. Guzzi, *Catalysis Letters* **2000**, 67, 117.

79. (a) M. Sanchez-Dominguez, L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, C. Solans, M. Boutonnet, *Catalysis Today* **2010**, 158 (1–2), 35-43; (b) J. J. Spivey, *Catalysis Royal Society of Chemistry* **2004**, 17.
80. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 252, 385.
81. V. Evangelista, B. Acosta, S. Miridonov, E. Smolentseva, S. Fuentes, A. Simakov, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166–167, 518-528.
82. L. Matějová, K. Kočí, M. Reli, L. Čapek, V. Matějka, O. Šolcová, L. Obalová, *Applied Surface Science* **2013**, 285, Part B, 688-696.
83. (a) C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 332, 216-224; (b) C. T. Chang, B. J. Liaw, Y. P. Chen, Y. Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 300, 80-88.
84. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, 11, 173-301.
85. F. Trifirò, A. Vaccari, in 'Comprehensive Supramolecular Chemistry'. J. L. Atwood. J. E. D. Davies, D. D. MacNicol and F. Vögtle (editors) Pergamon Press, Oxford, **1996**, 251-291
86. W. Feitknecht, M. Gerber, *Helvetica Chimica Acta* **1942**, 25, 131-137.
87. R. Allmann, *Acta Crystallographica Section B. Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1968**, 24, 972-977.
88. H. F. W. Taylor, *Mineralogical Magazine* **1969**, 37, 338.
89. (a) S. Miyata, T. Kumura, *Chemistry Letters* **1973**, 843-848 ; (b) S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 369-375.
90. S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori and K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi* **1971**, 92 , 514.
91. V. Rives, Layered double hydroxides: Present and Future, *Nova Science Publishers, Inc.* **2003**, 139.
92. A. Vaccari, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future. *Nova Science Publishers , Inc*, New York **2001**, 39-192.
93. V. Rives, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 75, (1-3), 19-25.
94. (a) H. J. Spratt, S. J. Palmer, R.L. Frost, *Thermochimica Acta* **2008**, 479, (1-2), 1-6; (b) R. L. Frost, A. Soisnard, N. Voyer, S. J. Palmer, W. N. Martens, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40 (6), 645-649; (c) R. L. Frost, S. J. Palmer, L. M. Grand, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, 101 (3), 859-863.
95. R. L. Frost, K. H. Bakon, S. J. Palmer, *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, 41 (1), 78-83.
96. (a) M. Intissar, J. C. Jumas, J. P. Besse, F. Leroux, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4625-4632; (b) E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, G. V. Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111 (1-3), 12-17; (c) O. Saber, H. Tagaya, *The Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2003**, 45, 109-116; (d) Y. Shen, D. Liu, L. Fan, S. Li, L. Gao, *Applied Clay Science* **2011**, 54 (2), 179-183; (e) S. Velu, V. Ramaswamy, S. Sivasanker, *Chemical Communications* **1997**, 2107-08; (f) E. M. Seftel, M. C. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 164, 251-260; (g) O. Saber, H. Tagaya, *The Journal of Porous Materials* **2003b**, 10, 83-91; (h) O. Saber, H. M. Gohara , A. A. Al Jaafari, *Applied Clay Science* **2011**, 53 (2), 317-325; (i) K. Muramatsu, O. Saber H. Tagaya, *The Journal of Porous Materials* **2007**, 14, 481–484.
97. S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi, *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 2163-2172.
98. (a) J. Hu, M. Gan, L. Ma, Z. Li, J. Yan, J. Zhang, *Surface and Coatings Technology* **2014**, 240 (15), 55-62; (b) S. V. Prasanna, P. V. Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 331 (2), 439-445; (c) C. Forano, T. Hibino, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, Layered Double Hydroxides (Chapitre 13.1.) in Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science). *Publisher: Elsevier Science Publishing Company* **2006**; (d) L. Desigaux, M. Ben Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux , C. Taviot-Guého, P. Bruno, *Nano Letters* **2006**, 6 (2), 199-204; (e) H. Tamura, J.

- Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *300*, 648-654; (f) P. Beaudot, M. E. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 2691-2698.
99. I. Rousselot, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, P. Leone, P. Palvadeau, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *167* 137-144
100. T. Adeline. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Saint Etienne, France, **2006**.
101. (a) S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* **1983**, *31*, 305-311 ; (b) S. Miyata, A. Okada, *Clays and Clay Minerals* **1977**, *25*, 14.
102. H. W. Olf, L. O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, *Applied clay science* **2009**, *43* (3-4), 459-464.
103. (a) T. N. Ramesh, P. Vishnu Kamath, *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 2827-2832; (b) A. Vaccari, *Catalysis Today* **1998**, *41* (3), 53-71.
104. U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *10*, 1439-1446.
105. (a) J. J. Bravo-Suarez, E. A. Paez-Mozo, S. T. Oyama, *Química Nova* **2004**, *27*, 601-614; (b) M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, V. S. Jaya, B. Sridhar, *Materials Research Bulletin* **2005**, *40*, 347-359.
106. (a) H. Wang, W. Duan, Y. Wu, Y. Tang, L. Li, *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *418*, 163-170; (b) M. Wei, S. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 2534-2541.
107. L. Bish, *Bulletin minéralogie* **1980**, *103*, 170-175.
108. S. Miyata, *Clay and Clay Mineral* **1983**, *31*, n°4, 305.
109. F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J. P. Besse, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 105-112.
110. T. Hibino, *Chemistry of materials* **2004**, *16*, 5482-5488.
111. S. J. Palmer, A. Soisonard, R. L. Frost, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *329* (2), 404-9.
112. (a) H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *187*, 142-149; (b) L. Miranda, C. Bellato, J. Milagres, L. Moura, A. Mounteer, M. de Almeida, *Journal of environmental management* **2015**, *156*, 225-235.
113. J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science* **2001**, *18*, 255-264.
114. (a) M. Al-Jaberi, S. Naille, M. Dossot, C. Ruby, *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1102*, 253-260; (b) Q. Yu, Y. Zheng, Y. Wang, L. Shen, H. Wang, Y. Zheng, N. He, Q. Li, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *260*, 809-817; (c) L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, *Comptes Rendus Chimie* **2014**, *17* (7-8), 860-868; (d) Y. Wu, Y. Chi, H. Bai, G. Qian, Y. Cao, J. Zhou, Y. Xu, Q. Liu, Z. P. Xu, S. Qiao, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176* (1-3), 193-198; (e) M. Sánchez-Cantú, J. A. Galicia-Aguilar, D. Santamaría-Juárez, L. E. Hernández-Moreno, *Applied Clay Science* **2016**, *121-122*, 146-153; (f) X. Zhang, L. Ji, J. Wang, R. Li, Q. Liu M. Zhang, L. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *414*, 220-227.
115. F. L. Theiss, S. J. Couperthwaite, G. A. Ayoko, R. L. Frost, *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *417*, 356-368.
116. Z. Ferencz, M. Szabados, M. Adok-Sipiczki, A. Kukovecz, Z. Konya, P. Sipos, I. Palinko, *Journal of materials science* **2014**, *49* (24), 8478-8486.
117. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, C. Tiar, L. Arab, F. Garin, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *173* (1), 36-41.
118. T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka, *Materials Research Bulletin* **2009**, *44* (4), 840-845.
119. S. T. Liu, P. P. Zhang, K. g. Yan, Y. Zhang, Y. Ye, X. Chen, *Journal of applied polymer science* **2015**, *132* (39), 42524.

120. (a) S. Miyata, *Kagaku Gijyutsushi Mol* **1977**, *15*, 32 ; (b) A. C. Playle, S. R. Gunning, A.F. Lenwlllyn, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1974**, *49*, 298.
121. H. Anabuki, *European Patent* **1982**, *611*, 75.
122. (a) A. Pišková, P. Bezdička, D. Hradil, E. Káfuňková, K. Lang, E. Večerníková, F. Kovanda, T. Grygar, *Applied Clay Science* **2010**, *49* (4), 363-371; (b) X. Gao, L. Lei, D. O'Hare, J. Xie, P. Gao, T. Chang, *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *203*, 174-180.
123. (a) K. Ralla, U. Sohling, K. Suck, F. Sander, C. Kasper, F. Ruf, T. Scheper, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *87* (2), 217-225; (b) N. Zou, J. Plank, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, *76*, 34-39; (c) J. Arratia-Quijada, C. Jimenez, A. Gurinov, A. Centeno, I. Andrade, G. Arizaga, *Materials science and engineering b-advanced functional solid-state materials* **2016**, *203*, 7-12.
124. H. Ho, W. Cheng, Y. Lo, T. Wei, S. Lu, *Acs applied materials & interfaces* **2014**, *6* (20), 17518-17525.
125. F. Leroux; J. Gachon; J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 245.
126. K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 981-1016.
127. (a) J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguia, M. J. L. Gines, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **2000**, *190*, 261; (b) A. Beres, I. Palinko, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *182*, 237; (c) G. Carja, G. Delahay, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *47*, 59.
128. O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 61-71.
129. J. Červený, J. Šplíchalová, P. Kačer, F. Kovanda, M. Kuzma, L. Červený, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *285* (1-2), 150-154.
130. Z. Li, W. Xi, C. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *207*, Part A, 498-503.
131. P. Kuśtrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, R. Dziembaj, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *302* (2), 317-324.
132. D. K. Dumbre, T. Mozammel, P. R. Selvakannan, S. B. A. Hamid, V. R. Choudhary, S. K. Bhargava, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *441*, 52-58.
133. M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102* (3-4), 590-599.
134. R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M. E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa, T. Grzybek, *Catalysis Today* **2015**, *257*, Part 1, 59-65.
135. F. Zhang, M. Li, L. Yang, S. Ye, L. Huang, *Catalysis Communications* **2014**, *43*, 6-10.
136. X. Wu, S. Wu, *Journal of Energy Chemistry* **2015**, *24* (3), 315-321.
137. I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272* (1), 175-185.
138. Y. Watanabe, K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *145* (1-2), 281-289.
139. V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan, *Journal of Catalysis* **2003**, *220* (1), 161-171.
140. C. A. Antonyraj, S. Kannan, *Applied Clay Science* **2011**, *53* (2), 297-304.
141. M. Mokhtar, S. N. Basahel, Y. O. Al-Angary, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *493* (1-2), 376-384.
142. L. Q. Qwabe, H. B. Friedrich, S. Singh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *404-405*, 167-177.
143. (a) S. Tanasoi, N. Tanchoux, A. Urdă, D. Tichit, I. Săndulescu, F. Fajula, I. C. Marcu, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363* (1-2), 135-142; (b) R. Mrad, R. Cousin, C. Poupin, A. Aboukais, S. Siffert, *Catalysis Today* **2015**, *257*, Part 1, 98-103.
144. K. Jiráťová, F. Kovanda, J. Ludvíková, J. Balabánová, J. Klempa, *Catalysis Today*, in press, 155.

145. (a) D. Li, Y. Ding, X. Wei, Y. Xiao, L. Jiang, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *507*, 130-138; (b) L. A. Palacio, J. Velásquez, A. Echavarría, A. Faro, F. R. Ribeiro, M. F. Ribeiro, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177* (1-3), 407-413; (c) Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Schall, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *265* (1-3), 64-72.
146. (a) M. H. Castaño, R. Molina, S. Moreno, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *398*, 358-367; (b) A. Pérez, R. Molina, S. Moreno, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *477*, 109-116.
147. (a) D. Yuan, X. Li, Q. Zhao, J. Zhao, M. Tadé, S. Liu, *Journal of Catalysis* **2014**, *309*, 268-279; (b) M. Jabłońska A. E. Palomares, L. Chmielarz, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *231*, 273-280.
148. Q. Jin, Y. He, M. Miao, C. Guan, Y. Du, J. Feng, D. Li, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *500*, 3-11.
149. D. Francová, N. Tanchoux, C. Gérardin, P. Trens, F. Prinetto, G. Ghiotti, D. Tichit, B. Coq, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *99* (1-2), 118-125.
150. M. Lakshmi Kantam, T. Parsharamulu, S.V. Manorama, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *365*, 115-119.
151. S. Zhao, K. Li, S. Jiang, J. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 236-248.
152. B. A. Silletti, R. T. Adams, S. M. Sigmon, A. Nikolopoulos, J. J. Spivey, H. H. Lamb, *Catalysis Today* **2006**, *114* (1), 64-71.
153. S. K. Jana, Y. Kubota, T. Tatsumi, In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds. Elsevier **2007**, *165*, 701-704.
154. (a) W. T. Reichle, *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 547; (b) C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 260-266; (c) E. Syzuki, M. Okamoto, Y. Ono, *Chemical Letters* **1989**, 1487.
155. Yi. Zhan, D. Li, K. Nishida, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Applied Clay Science* **2009**, *45*, 147-154.
156. J. Wu, S. Mallikarjun Sharada, C. Ho, A. W. Hauser, M. Head-Gordon, A. T. Bell, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *506*, 25-32.
157. J. Chen, L. Guo, F. Zhang, *Catalysis Communications* **2014**, *55*, 19-23.
158. V. Dharmesh, H. Kazutoshi, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 17649.
159. G. L. Hallett-Tapley, C. O. L. Crites, M. González-Béjar, K. L. McGilvray, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *224* (1), 8-15.
160. I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J. M. Rynkowski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *234*, 187-197.
161. L. Q. Qwabe, V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh, H. B. Friedrich, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2144-2153.
162. E. Genty, R. Cousin, C. Gennequin, S. Capelle, A. Aboukaïs, S. Siffert, *Catalysis Today* **2011**, *176* (1), 116-119.
163. J. F. Lamonier, A. B. Boutoundou, C. Gennequin, M. J. Pérez-Zurita, S. Siffert, A. Aboukais, *Catalysis Letters* **2007**, *118*, 165.
164. J. Zhao, G. Yu, K. Xin, L. Li, T. Fu, Y. Cui, H. Liu, N. Xue, L. Peng, W. Ding, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *482*, 294-299.
165. Y. Shi, H. Yang, X. Zhao, T. Cao, J. Chen, W. Zhu, Y. Yu, Z. Hou, *Catalysis Communications* **2012**, *18*, 142-146.
166. H. Y. Chen, C. T. Chang, S. J. Chiang, B. J. Liaw, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *381* (1-2), 209-215.

Chapitre II – Partie Expérimentale

« Ce qui fait l'homme, c'est sa grande faculté d'adaptation. »

Socrates (469-399 av. J.-C.)

Résumé

Ce chapitre est consacré à la présentation des modes de synthèse ainsi qu'au dispositif expérimental que nous avons utilisé. Après avoir donné les sources et l'origine des réactifs de synthèse utilisés, nous présenterons les protocoles de préparation mis en œuvre ainsi que les principales techniques d'analyse employées qui ont servi à caractériser les matériaux élaborés. Une description détaillée de l'appareillage des tests catalytiques utilisés pour l'étude de la réaction test ; l'oxydation de CO, suivra des schémas illustratifs des réacteurs et des photos de bancs de test, seront également jointes.

Note : le lecteur est invité à se reporter à l'annexe-B pour de plus amples informations sur le fonctionnement et les applications des techniques analytiques utilisées dans ce chapitre.

II-. Synthèse, Appareillage et Techniques de Caractérisation

II-1. Produits chimiques utilisés

Les caractéristiques des sels précurseurs utilisés, qui ont servi de base à la préparation de nos échantillons sont récapitulées dans le *Tableau II.1*. Le solvant destiné à toutes les préparations est l'eau distillée.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés au cours de cette thèse

<i>Produits</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Fournisseurs</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>MM (g.mol⁻¹)</i>
Acide tétrachloraurique	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Fluka	99.9985 (50% Au)	339.79
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Fluka	99	105.99
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich®	99	241.43
Chlorure de cobalt	CoCl ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich®	99	237.93
Chlorure de cuivre	Cu Cl ₂ .2H ₂ O	Riedel de Haën	99	170.48
Chlorure de fer	FeCl ₂ .4H ₂ O	Fluka	>98	198.81
Chlorure de manganèse	MnCl ₂ .4H ₂ O	Riedel de Haën	99	197.91
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	Fluka	98	203.31
Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	Prolabo	98	237.71
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	99.5	58.44
Chlorure de zinc	Zn Cl ₂	Fluka	98	136.29
Hydroxyde de sodium	NaOH	Rectapur	99	40.00

MM : Masse molaire, g/mol.

II-2. Préparation des échantillons et Techniques d'analyse

II-2.1. Élaboration et conditions expérimentales

Les différents protocoles de synthèse, de supports ou de catalyseurs, utilisés tout au long de cette étude sont décrits ci-dessous. Soulignons que les conditions expérimentales et les paramètres utilisés lors des préparations sont indicatifs et peuvent être ajustés en fonction des besoins.

II-2.1.1. Préparation des supports

Les supports ont été préparés au Laboratoire des Génie des Procédés Chimique (*LGPC*) en Algérie sous la direction du Pr. *Mokhtar Boutahala*.

L'examen de la littérature (*cf. I-2.2.3*) a montré qu'un grand nombre de méthodes de préparation ont été énoncées pour la synthèse des phases HDL, et que ces matériaux étaient, dans la plupart des études, synthétisés par la méthode classique de *coprécipitation*. Prenant en compte les avantages de cette méthode (§. *I-2.2.3.a*), tous les supports ont été élaborés par la méthode de *coprécipitation à pH constant*¹⁻³. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la *Figure II-1*.

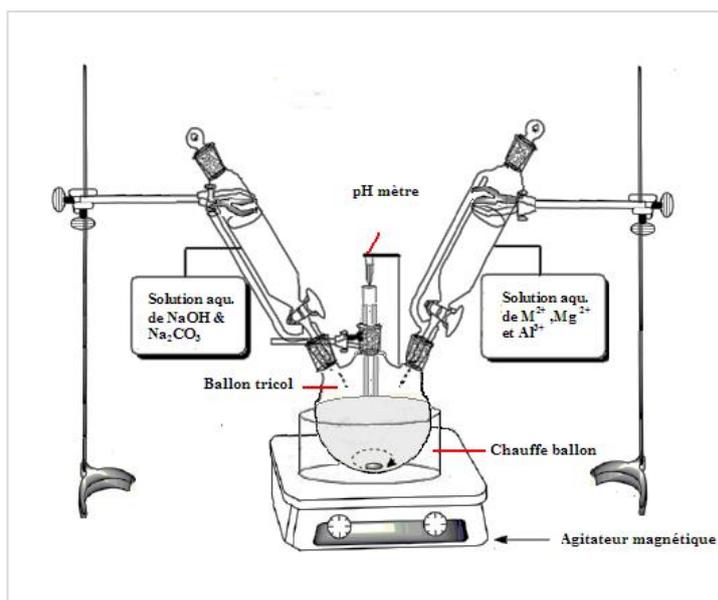


Figure II-1. Dispositif expérimental de synthèse des phases HDL.

Expérimentalement, on prépare une solution mixte de sels métalliques di et trivalents (1M) en proportions ajustées, et une solution alcaline carbonatée de NaOH (2M) et de Na₂CO₃ (1M). Afin de réaliser la coprécipitation, les deux solutions sont ajoutées simultanément très lentement, goutte à goutte, à débit constant, sous agitation magnétique à température ambiante, de façon à ce que l'addition soit complète après 4 heures, le pH étant contrôlé à l'aide d'une sonde et maintenu constant tout au long de la synthèse à une valeur de 10 ± 0.2 . La suspension obtenue est alors soumise à un traitement hydrothermal sous agitation durant une nuit à 70°C, cette étape permet d'améliorer la cristallinité du produit. Le précipité obtenu subit ensuite plusieurs cycles de lavage/centrifugation afin d'éliminer au maximum toute trace d'ions chlorure et d'ions sodium (Na⁺, Cl⁻). Finalement le produit est séché à l'étuve durant une nuit à 100°C. Cette étape de lavage et de séchage est commune à tous les types de synthèse décrits plus loin.

NB : Ce protocole d'élaboration est commun pour tous les supports de structures lamellaires préparés dans ce travail de thèse.

II-2.1.2. Préparation des catalyseurs supportés

Les synthèses des catalyseurs décrites dans ce manuscrit ont été effectuées à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé du CNRS (**ICPEES**) de Strasbourg, en France, dirigées par Pr. *Véronique Pitchon*.

Comme nous l'avons vu au **Chapitre I**, plusieurs méthodes de synthèse de catalyseurs à base d'or supporté ont été développées dans la littérature (§. **I-1.3**). Cependant, certaines de ces

méthodes ne permettent pas d'obtenir des NP suffisamment homogènes et propres pour des applications en catalyse du fait de la forte tendance de l'or de s'agréger. Nous avons choisi la méthode d'échange directe anionique, dite **EDA**; développée par le groupe de V. Pitchon et qui a été initiée par *Ivanova et coll.*⁴, pour préparer l'ensemble de nos catalyseurs. Cette méthode très récente, a fait l'objet de nombreuses études au sein de l'institut *ICPEES*^{4,5}, et semble la plus convenable à la formation de NPs d'or de taille et de forme bien contrôlées. Les conditions opératoires retenues de préparation de catalyseurs pour les études préalables, sont celles préconisées par *Ivanova et coll.*⁴ et *Azizi et coll.*⁵.

Le support est préalablement séché à 100°C pendant ~ 4 heures pour éliminer l'eau physisorbée. Au cours de la préparation, le chauffage de la solution se fait par l'intermédiaire d'une plaque chauffante et d'un bain d'huile thermostaté et le pH est contrôlé par un pH mètre équipé d'un thermocouple (*Figure II-2*).

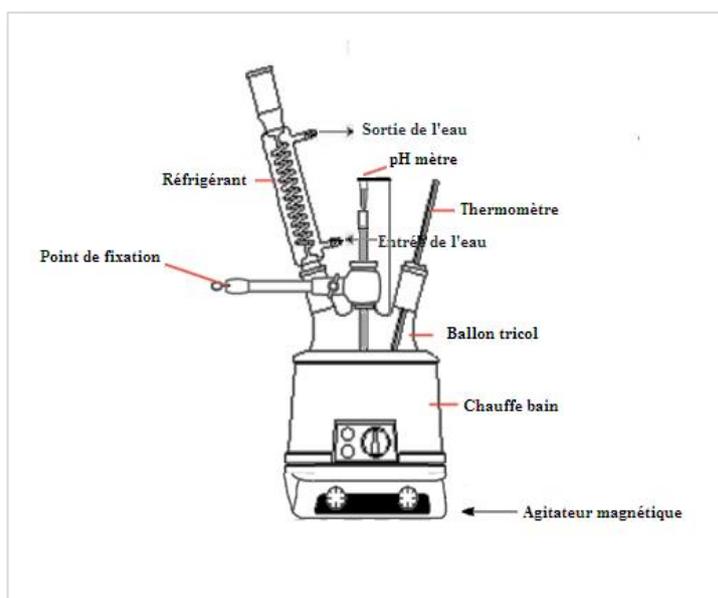


Figure II-2. Schéma de montage à reflux utilisé pour la préparation des catalyseurs.

Une solution aqueuse d'acide chloro-aurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a été préparée à concentration souhaitée sans ajuster le pH final, puis chauffée à 70°C. Le support en poudre est ensuite mis en suspension dans la solution aqueuse de HAuCl_4 . La suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 3 heures, jusqu'à l'apparition d'une coloration renseignant sur la formation des particules d'or. Après refroidissement, le solide est séparé du surnageant par filtration sur Büchner puis il est abondamment lavé à l'eau chaude afin d'éliminer les chlorures restants. Enfin le catalyseur obtenu est séché à l'étuve à 100°C sous air pendant une nuit, puis stocké à l'abri de la lumière.

➤ **Nomenclature des matériaux synthésés** : Dans le reste de ce manuscrit, les codes des échantillons élaborés sont sous la forme :

$M^{II}_y/Mg_{1-y}HT$ fait référence au support intercalé par des anions carbonate, avec en indice y le ratio molaire $[Al^{3+}/(Al^{3+}+M^{II}_{total})]$ et M^{II} est le cation divalent substitué.

$\%Au-M^{II}_y/Mg_{1-y}HT$ les catalyseurs où $\%Au$ indique la teneur en or utilisée pour la synthèse.

$\%Au-M^{II}_y/Mg_{1-y}HTC$ pour le catalyseur réduit où C est la température de réduction.

À l'issue de leur préparation, les matériaux élaborés (supports et catalyseurs) sont caractérisés par les différentes méthodes citées ci-après. Toutes ces analyses ont été effectuées à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé du CNRS (*ICPEES*), de l'École Européenne de Chimie Polymères et Matériaux (*ECPM*) de Strasbourg en France, en collaboration avec Pr. V. Pitchon.

Par ailleurs, et comme nous l'avons présenté tout à l'heure le sel précurseur utilisé pour préparer l'ensemble des catalyseurs est $HAuCl_4$. Il est bien connu que la formation des NPs supportées sur les catalyseurs à base d'or est très sensible aux propriétés de l'acide tétrachloraurique dans la solution aqueuse, elle dépend fortement de sa concentration ainsi que son pH. Avant de décrire les différentes méthodes d'analyse de caractérisation utilisées au long de ce travail, il est utile de discuter brièvement de la forme du complexe aurique en fonction de la concentration et du pH de la solution $HAuCl_4$.

II-2.1.2.1. Spéciation et différentes espèces chimiques de l'acide tétrachloro-aurique

En fonction du pH plusieurs types de complexes d'or peuvent être prédominants. En effet, les ligands chlorure de $HAuCl_4$ s'échangent avec des ligands hydroxyle en solution aqueuse pour donner des complexes de type $[Au(Cl)_{4-x}(OH)_x]^-$, x variant de 0 à 4 en fonction du pH (*Figure II-3*)⁴.

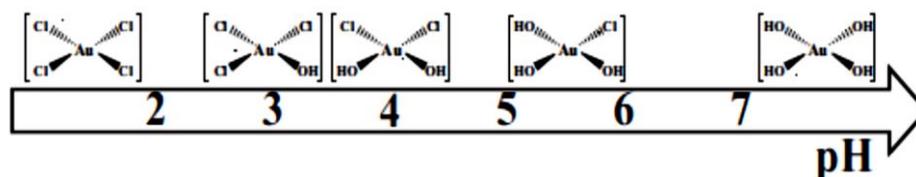
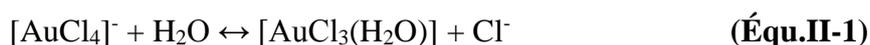
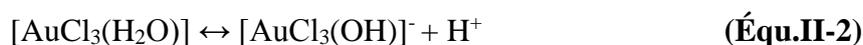


Figure II-3. Représentation du complexe d'Au(III) majoritaire en solution aqueuse en fonction du pH⁴.

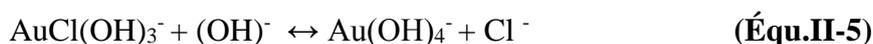
*Belevantsev et coll.*⁶, ont montré que l'acide tétrachloraurique peut, en fonction de la température et du pH, s'hydrolyser en milieu aqueux pour former différents complexes d'or. Ils ont proposé qu'à température ambiante, la réaction principale est :



Cette réaction serait ensuite suivie d'une déprotonation du complexe $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$:



Cette étape est favorisée par le chauffage. Le degré d'hydrolyse augmente avec le pH et différentes espèces hydrolysées sont alors formées, selon les travaux de *Murphy* et *Lagrange*⁷ basés sur la spectroscopie Raman, et *S. Ivanova*^{4,8}, le degré d'hydrolyse augmente avec le pH selon la séquence suivante :



Par ailleurs, le pH auquel chaque équilibre intervient est fonction de *la concentration du sel d'or*. De ce fait, la spéciation du complexe d'or en solution aqueuse dépend donc fortement de la concentration initiale du précurseur d'or.

En utilisant la spectroscopie UV-Visible, la spectrométrie de masse, la spectrométrie d'absorption atomique, l'extraction liquide-liquide et l'analyse élémentaire, *Ivanova et coll.* ont étudié la spéciation des espèces d'or en solution en fonction de la concentration en HAuCl_4 ⁹. La dilution de la solution aqueuse de HAuCl_4 de 10^{-2} à 10^{-5} M, qui s'accompagne d'une augmentation du pH, permet de convertir les espèces chlorées en espèces hydroxylées, pauvres en chlore. Ainsi, une solution plus diluée contiendra plus d'espèces contenant moins de chlore.

La distribution des espèces hydrolysées dans les solutions pour une concentration donnée est présentée sur la *Figure II-4*. Par exemple une solution à 10^{-2} M contient 71% de $[\text{AuCl}_4]^-$ + $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ et 29% de $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ alors qu'une solution à 10^{-5} M contient 66% de $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ + $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et 34% de $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Un point important à retenir est que lors de cette étude, les auteurs n'ont jamais pu observer de forme neutre⁹.

L'élimination du chlore est en effet souhaitable, puisque sa présence favorise le frittage des particules d'or au cours du prétraitement thermique^{10,11}. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs^{4,9} démontré que la combinaison de faible concentration en or et de pH basique favorise la formation de l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$.

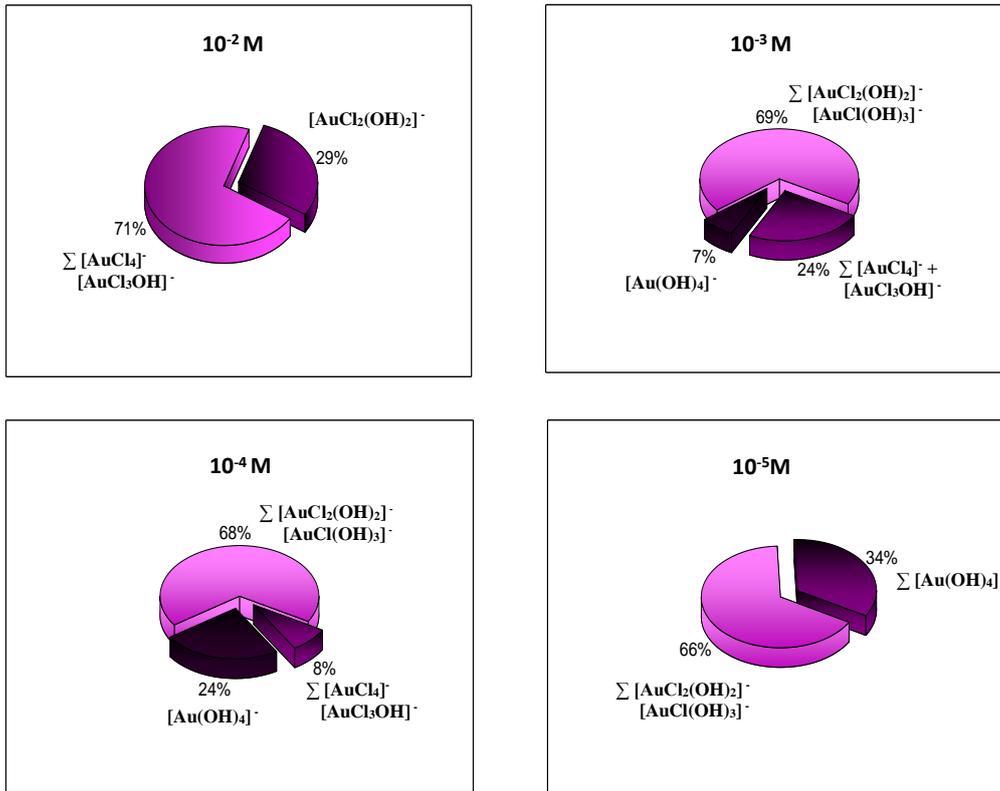
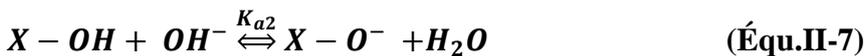


Figure II-4. Distribution des espèces en fonction de la concentration d'or.

En outre, un autre facteur à rajouter est le point isoélectrique du support, qui est crucial et a un effet prépondérant sur l'efficacité d'échange et par conséquent le rendement du dépôt.

II-2.1.2.2. Point isoélectrique

Le caractère acido-basique des HDL est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = M^{III} ou M^{II}), et souvent comparé à celui des oxydes minéraux. Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



Où, K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'acidité de ces équilibres.

En milieu acide la forme X-OH₂⁺ est prédominante alors qu'en milieu basique c'est plutôt le groupement X-O⁻ qui existe. En fonction du pH de la solution, la surface de l'argile acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH₂⁺ et X-O⁻ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle ; noté PCN,

appelée aussi point isoélectrique, PIE (ou Iso-Electric Point, en anglais). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante :

$$\text{pH}_{(\text{PCN})} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (\text{Équ. II-8})$$

La réussite à former des NPs d'or supportées est liée principalement au point isoélectrique du support. L'avantage est de permettre une forte adsorption des espèces anioniques, à la surface du support, afin de favoriser d'abord les échanges anioniques entre le support et le précurseur d'or. Dans le cas de l'HT, les valeurs du PCN rapportées dans la littérature s'échelonnent entre 9 et 10¹². Ainsi, en milieu acide et pour un pH inférieur au PCN, la surface est chargée positivement, elle attire alors les espèces anioniques. Au contraire, en milieu basique, à pH supérieur au PCN, la surface est chargée négativement, et adsorbe les espèces cationiques¹³. Plus la valeur du pH est éloignée de celle du point isoélectrique, plus la charge du solide, et en conséquence, sa capacité d'échange (anionique et /ou cationique), augmente.

D'autre part, selon la nature de surface (chargée positivement ou négativement), et selon l'espèce dominante de complexe $[\text{Au}(\text{Cl})_{4-x}(\text{OH})_x]^-$, le mécanisme de fixation ou de greffage de l'or change. Malheureusement pour la phase de type HT aucune proposition n'a été annoncée en bibliographie. Prenant l'exemple d'oxyde de titane, nous pouvons penser que le même principe de greffage peut être considéré, et ceci selon la valeur du PCN. *Moreau et coll.*¹⁴ ont proposé deux schémas, selon que la solution est au-dessus (*Figure II-5*) ou en-dessous (*Figure II-6*) du point de charge nulle du TiO₂.

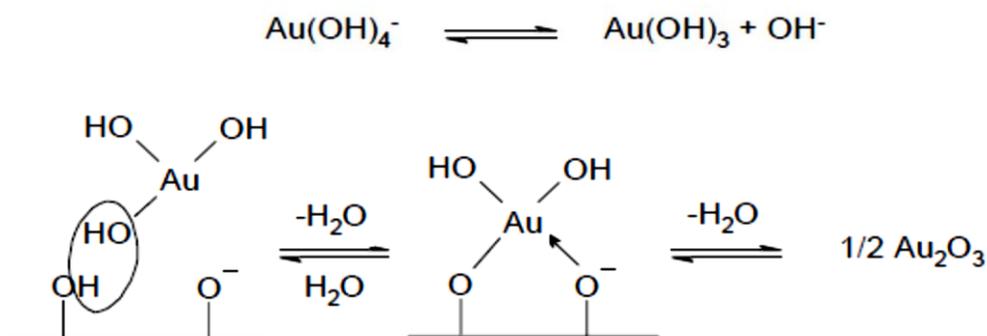


Figure II-5. Schéma de mécanisme de greffage de l'or lorsque le TiO₂ est chargé négativement¹⁴.

Bien qu'ici, nous émettons des doutes sur la dernière étape conduisant à la formation de Au₂O₃ supporté qui n'a, à notre, connaissance jamais été mis en évidence.

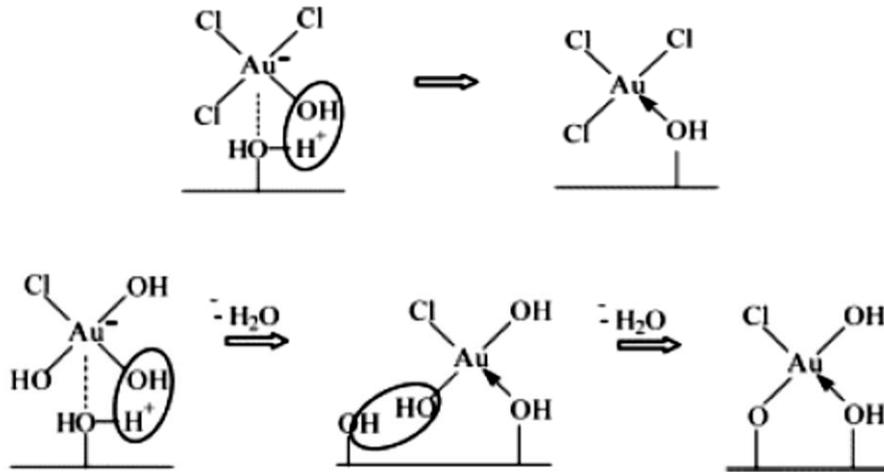


Figure II-6. Schéma de mécanisme de greffage de l'or lorsque le TiO_2 est chargé positivement ¹⁴.

II-2.2. Techniques d'analyse expérimentales

Nous allons au cours de cette section, décrire avec concision les principales techniques d'analyse expérimentales que nous avons utilisé. Une description plus détaillée de ces méthodes de caractérisation est proposée en *Annexe-B*. Les techniques utilisées peuvent être rangées en trois catégories :

D'une part, la diffraction des rayons X (**DRX**) et la porosimétrie à l'azote à 77 K (**BET**) permet d'obtenir des informations sur la cristallographie, la mésostructuration de surface, et la texture des matériaux. Ces deux techniques sont à l'origine de la carte d'identité des matériaux de type HT.

Les analyses élémentaires (**ICP**) et thermogravimétriques (**ATG-TD**), et la spectroscopie de photoélectrons (**SPX**), permettent de nous renseigner sur la nature, la composition et la quantité de groupements constituant ou présents à la surface des matériaux (propriétés de surface).

Le troisième domaine concerne les techniques dédiées à l'examen du site métallique immobilisé au sein des matériaux et regroupe la microscopie électronique à balayage (**MEB**) ; qui nous informe sur la morphologie de la surface des solides, et à transmission (**MET**) ; qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de surface à l'échelle du nanomètre, elle permet également de nous renseigner sur la dispersion, la forme des NPs et particulièrement leur taille.

La réduction en température programmée (**RTP**) est aussi une technique complémentaire qui permet d'identifier les différents types d'interaction existant au sein du catalyseur (Au- support).

II-2.2.1. Analyse élémentaire (ICP)

Les analyses élémentaires par la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (**ICP**), ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison en France. Cette technique de dosage nous permet de déterminer la quantité relative ou les teneurs massiques en éléments dans les matériaux qui peut s'exprimer en pourcentage massique d'élément par gramme de support. Les résultats obtenus sont réceptionnés sous la forme de teneurs massiques en éléments dopants « Au », et sous forme de rapports molaires pour les métaux de la structure lamellaire et qui sont comparées aux valeurs introduites lors de la préparation.

II-2.2.2. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par adsorption-désorption d'azote à sa température de liquéfaction, -196 °C ¹⁵, en utilisant la méthode de **BET**. Les mesures de porosimétrie ont été réalisées à l'aide d'un appareil **Coulter SA 3100**. Une masse connue de solide (environ 0.1 à 0.2 g), est placée dans une cellule, et soumise préalablement avant toute mesure, à un dégazage chauffant sous vide à 200°C pendant un minimum de 6 heures, pour évacuer les molécules et tout contaminant qui y sont adsorbés à surface de l'échantillon (eau, gaz adsorbés...). Cette température est choisie de telle sorte qu'elle n'inflige aucune modification texturale au solide à analyser. La cellule est ensuite plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée.

Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote ainsi obtenues permettent alors de caractériser les propriétés texturales des matériaux, c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. La distribution de la taille des pores a été déterminée en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (**BJH**) de la branche de désorption des isothermes¹⁶ ; Cette dernière est la plus fréquemment utilisée dans la littérature.

Notons que cette technique de caractérisation se limite à la détermination du volume poreux pour les pores ayant un diamètre moyen inférieur à 1000 Å . Pour des tailles de pores supérieures à cette limite, la technique couramment utilisée est la porosimétrie à mercure.

II-2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX ont été enregistrés sur un diffractomètre **Brüker D8 Advance** équipé d'un tube anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5406\text{ Å}$) et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. Les échantillons en poudre, finement broyés dans un mortier en agate, sont déposés sur un porte-échantillon circulaire plan. Ils sont ensuite étalés au moyen d'une lame de verre à

l'aide d'une solution d'éthanol. La poudre est ensuite compressée et lissée afin de présenter une surface la plus plane possible, puis analysée sans traitement particulier. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 2 à 80° en angle θ , avec un pas de 0,025° (en 2θ) pour un temps de comptage d'une seconde par pas.

Les diffractogrammes issus de ces mesures ont été exploités à l'aide d'un logiciel fourni par Brüker. En effet, ce logiciel permet une grande fonctionnalité en ce qui concerne la juxtaposition et le traitement graphique des spectres de diffraction de rayons X : il permet de déterminer les positions angulaires et la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) relative à chaque raie avec précision, ainsi que l'identification des phases cristallines. Les positions et les intensités des raies de diffraction obtenues sont comparées à celles données par les fiches de références JCPDS (Joint Comite on Powder Diffraction Standards) ¹⁷.

II-2.2.4. Analyse Thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique (**A.T.G**) permet d'évaluer la perte en masse d'un composé lors d'un traitement thermique sous flux de gaz. Cette technique est couplée à une Analyse Thermique Différentielle (**A.T.D**) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions exo- ou endothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température, permettant d'obtenir des informations sur le mécanisme de destruction des HDL et donc de connaître l'évolution et la stabilité thermique de ces matériaux.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil **SDT Q600 T.A Instrument**. Une masse de 12 à 20 mg d'échantillon, préalablement séchée à 100°C, est placée dans une coupelle en alumine, puis l'ensemble est enfermé dans un four et soumis à un balayage en température sous un flux d'air (30 mL/min), de la température ambiante jusqu'à 900°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Suivie d'un palier de 30 minutes à 900°C, puis retour à la température ambiante.

Pour assurer une bonne précision de la pesée, la mesure de la perte de masse est calibrée par une ligne de base préalablement effectuée avant de commencer les expériences par mesure sur un creuset en alumine vide, identique au premier, sert de référence.

II-2.2.5. Thermo-Réduction Programmée (H₂-RTP)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par Réduction en Température Programmée (ou *Temperature Programmed Reduction, en anglais*), dite **RTP**. Cette

analyse permet non seulement d'identifier les différentes espèces réduites présentes dans le catalyseur, mais elle donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs en atmosphère réductrice ainsi des informations sur la nature des interactions Au-support. Par ailleurs, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommée ainsi que de la température correspondante aux maxima de réduction constitue une véritable empreinte du matériau solide¹⁸.

Les mesures **RTP** sont effectuées à l'aide d'un **Micromeritics Autochem II** avec un détecteur TCD. La description détaillée du dispositif expérimental utilisé se trouve dans l'*annexe-B*. Dans chaque analyse, 50 mg de poudre de précurseur est déposée sur un fritté d'un réacteur en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne, dans lequel on place l'échantillon entre deux morceaux de laine, afin que le balayage s'effectue de façon homogène sur toute la surface des grains, le gaz traversant la poudre.

Afin de pouvoir les comparer, toutes nos analyses sont réalisées dans les mêmes conditions. Préalablement à chaque analyse **RTP**, les échantillons sont degazés à 250°C sous argon pendant une heure avec un gradient de montée de température de 10°C/min, afin d'éliminer l'eau et les impuretés de surface, après refroidissement à température ambiante. L'analyse est réalisée en chauffant l'échantillon, sous une atmosphère composée de 10% d'hydrogène dilué dans de l'argon (10% H₂ – Ar) à débit totale de 50 mL.min⁻¹ (15°C/min), de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de 10°C.min⁻¹, puis est maintenu à cette température pendant 30 min. La descente à la température ambiante se fait sous Ar avec un débit de 50 ml.min⁻¹. L'eau formée au cours de la réaction est piégée dans une boucle plongée dans l'acétone préalablement refroidi (environ -80°C) par l'azote liquide. La consommation d'hydrogène est enregistrée pendant toute l'opération puis quantifiée après calibration réalisée en fin d'analyse.

II-2.2.6. Techniques microscopies électroniques

L'utilisation de la microscopie électronique a permis d'obtenir des informations sur la structure, la taille et la morphologie des NPs d'Au dopées sur les différents catalyseurs analysés.

A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (**MEB**, ou **SEM** pour *Scanning Electron Microscopy*) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux, car elle permet d'obtenir des informations relatives à la morphologie texturale, et l'analyse de la composition chimique superficielle des catalyseurs ; lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X. De surcroît, il est également possible, grâce de

cette technique, d'étudier l'état des systèmes après les tests catalytiques et de mettre en évidence les modifications de texture ainsi que d'éventuels dépôts formés lors de la réaction, tels que des espèces carbonées (filaments de carbone, etc.).

Les clichés de *MEB* présentés dans ce travail sont réalisés avec un microscope *LEO 1530 Vp JEOL FEG 6700F*, travaillant avec une tension d'accélération comprise entre 20 et 30 kV. Les échantillons ont été recouverts au préalable d'une fine couche de carbone (20 à 30 nm d'épaisseur), pour les rendre conducteurs avant l'observation.

B. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (*MET*, *Transmission Electron Microscopy*) est particulièrement la technique la mieux adaptée aux études locales de matériaux à l'échelle nanométrique, elle peut atteindre des résolutions d'image de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

En catalyse, cette technique permet d'évaluer l'état de dispersion en taille ainsi la répartition des AuNPs sur la surface du support, et s'avère être un moyen indispensable à la caractérisation des matériaux présentant des NPs. De plus, cette technique peut être couplée à une analyse *EDX* (*Energy Dispersive using X-ray*) dans le but de déterminer la composition chimique des matériaux. Elle a été utilisée lors de notre étude pour observer la morphologie, et estimer la taille des nanoparticules préparées ainsi leur distribution.

La prise d'image par Microscopie Électronique à Transmission (*MET*) a été réalisée avec un microscope *EM-002B de TOPCON* opérant à 200 kV, couplé à une microanalyse par émission de rayons X (*EDX*). Les échantillons à observer ont été au préalable très légèrement broyés, puis dispersés dans l'éthanol. Une goutte de la suspension obtenue est ensuite déposée sur une grille en cuivre de 200 mesh. On laisse la suspension s'évaporer à l'air libre à température ambiante. L'évaporation du solvant laisse un dépôt contenant les particules sur la grille, puis on procède à l'observation locale des particules par microscopie MET. Notons que l'éthanol a été préféré à l'eau pour faciliter justement le séchage. Le principe et le dispositif expérimental de cette technique d'analyse sont donnés en *annexe-B*.

Traitement des données

Afin d'obtenir une taille moyenne et un écart type significatif de l'ensemble des nanoparticules, un minimum de 100 particules étaient comptées, à partir de plusieurs clichés photographiques à différents grossissements sur deux à trois coupes par grille. La détermination de la taille moyenne des particules et de leur distribution en taille ont été déterminées à l'aide du logiciel libre de

traitement d'images « *Image-J* » ® version 1.43u¹⁹. L'avantage de ce logiciel est de permettre un comptage rapide d'un très grand nombre de particules. Les résultats sont ensuite visualisés sous forme d'histogramme de distribution en taille et qu'ils peuvent être ajustés par une forme gaussienne. Le diamètre moyen d des NPs est alors déterminé, en faisant la moyenne arithmétique des diamètres mesurés avec *Image-J*, selon l'équation suivante :

$$d = \sum_i n_i d_i / \sum_i n_i \quad (\text{Équ.II-9})$$

Où d : Diamètre moyen ; n_i : Nombre des particules de diamètres d_i .

C. Microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Une analyse chimique complémentaire a été réalisée par microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (*EDX*) associée à un microscope électronique en transmission. Cette technique consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau d'électrons dans un microscope électronique à transmission, puis à détecter les rayons X émis lors de la désactivation des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Ces émissions étant caractéristiques de ces derniers, nous pouvons alors caractériser les espèces chimiques présentes.

II-2.2.7. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)

L'accès à la connaissance de la composition des premières couches atomiques est une étape essentielle dans la compréhension des propriétés catalytiques du solide. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (*SPX*, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique particulièrement bien adaptée à la caractérisation de surface des matériaux ainsi qu'à la catalyse hétérogène. En effet, cette technique de surface permet d'obtenir diverses informations concernant l'extrême surface des solides telles que la composition chimique et la concentration relative des différents éléments présents à la surface dans les premières couches superficielles d'un matériau étudié (de 15 à 50 Å), ainsi que la nature et l'état d'oxydation de ces éléments.

Les mesures ont été effectuées, à température ambiante, sur un spectromètre *Multilab 2000* (Thermo VG Scientific) en utilisant la raie monochromatique Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV), avec une énergie passante (*pass-energy*) constante de 20 eV, 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 déposée sur un porte-échantillon, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Une description plus détaillée du dispositif expérimental est présentée en *annexe-B*.

Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel libre **XP SPEAK** Version 4.1. Après enregistrement des spectres, la décomposition théorique des pics a été réalisée en utilisant une ligne de base de type linéaire sur la base de fonctions mathématiques, mélanges de Gaussienne (70%) et de Lorentzienne (30%). Les analyses quantitatives ont été effectuées à l'aide des facteurs d'intensité calculés par Scofield²⁰. Notons avant de traiter les spectres une correction de l'énergie de liaison a été effectuée en prenant comme référence la raie C_{1s} du carbone, toujours présent comme contaminant, à 284.6 eV.

II-2.2.8. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

L'absorption dans les régions visible et ultraviolette est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction ou d'un procédé d'activation.

Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est employée²¹. Pour notre étude cette technique a été utilisée pour apprécier la présence de l'Au ainsi leur caractéristique dans le catalyseur.

Les propriétés optiques des NPs d'or proviennent des vibrations collectives et cohérentes des électrons libres du métal localisés à l'interface pour certaines longueurs d'onde d'excitation ; C'est le phénomène de résonance plasmon de surface. Les plasmons peuvent avoir plusieurs modes de résonance suivant la taille et surtout la forme des NPs (voir *Annexe-B*). La spectroscopie d'absorption UV-Visible nous permettra alors d'évaluer la taille de ces nanoparticules en enregistrant des spectres d'absorption ou de transmission en fonction du temps.

Les mesures d'absorbance des matériaux ont été enregistrées dans le domaine spectral de 200 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre **Perkin Elmer Lambda**. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées pour toutes les mesures.

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, et un système de détection (photomètre). Ce dernier mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. En effet, grâce au pouvoir d'absorption du

rayonnement dans l'UV-Vis des AuNPs supportées, la concentration massique des encres catalytiques est donc déterminée quantitativement à partir de la loi de Beer-Lambert (*Équ.II.10*, cf. *Annexe-B*). Le principe de cette technique est également proposé dans l'*annexe-B*.

II-3. Tests catalytiques et Conditions de réaction

II-3.1. Schéma du banc catalytique

Le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques est représenté sur la *Figure II-7*. Globalement, la réaction est mise en œuvre de la façon suivante : Le réacteur catalytique est un réacteur à lit fixe en quartz, en forme de U, équipé d'un fritté, où repose le catalyseur. Il est par la suite placé à l'intérieur d'un four tubulaire en inox. Le chauffage du réacteur est assuré par le four, avec contrôle de la température par un régulateur programmable et deux thermocouples. Un thermocouple intégré au four à proximité du réacteur sert à mesurer avec précision la température au niveau du catalyseur. Un thermocouple relié à un ordinateur permet la vérification de la température de travail lors des tests catalytiques ; cette vérification se fait à l'aide d'un programme spécifique qui permet de tracer l'évolution de la température au sein du lit catalytique en fonction du temps durant les expériences de catalyse.

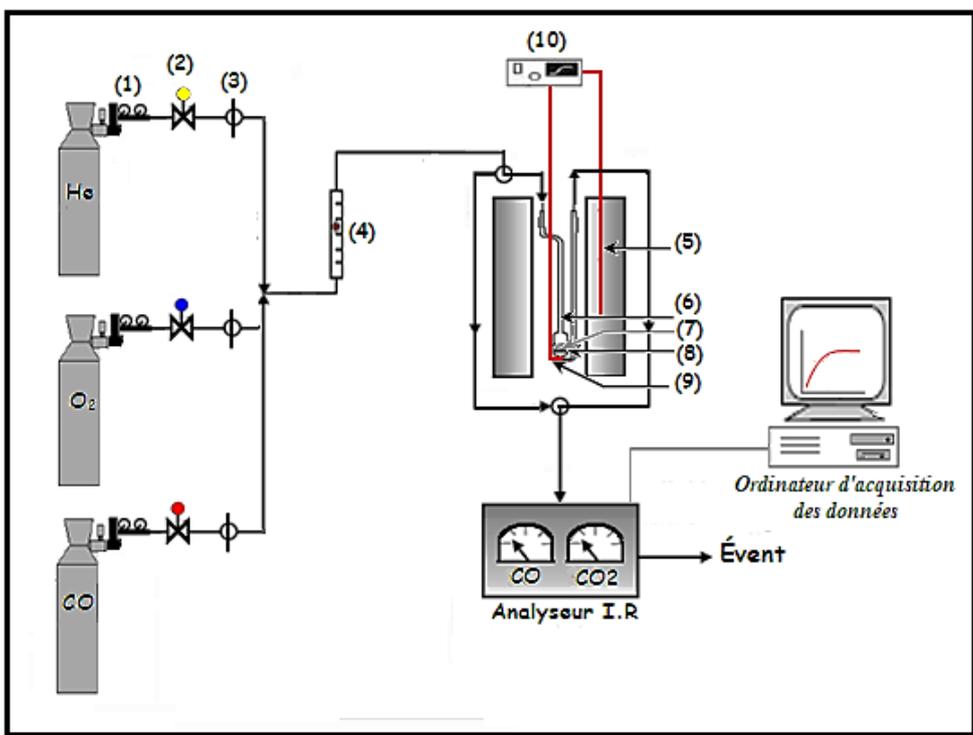


Figure III-7. Schéma du banc catalytique.

(1) détendeur, (2) débitmètres massiques, (3) électrovanne deux voies, (4) débitmètre à bille, (5) four, (6) réacteur, (7) catalyseur, (8) fritté, (9) thermocouple, (10) régulateur de température et (11) ordinateur.

Le montage permet d'envoyer les gaz selon deux directions : vers le réacteur ou vers le by-pass. L'alimentation des réactifs gazeux est réglée par des débitmètres massiques. Un débitmètre muni d'un système électronique permet de maintenir le débit de CO constant durant tous les tests catalytiques que nous avons effectué. De plus un débitmètre à bille, en série, assure la vérification des débits de gaz en entrée et en sortie.

Les distributions des produits dans le gaz de sortie sont suivies avec un analyseur infrarouge de type ***Binos Rosemount***, qui permet de détecter simultanément le CO et le CO₂. Ces types d'analyseur à infrarouge ne permettent pas d'obtenir un spectre mais sont prévus pour suivre et de quantifier en continu les concentrations d'un ou plusieurs composés. Dans notre cas, il s'agit de CO et CO₂. En effet, seule l'absorption à la longueur d'onde spécifique du composé est détectée. Grâce à un volet motorisé, le détecteur mesure en alternance l'absorption à la longueur d'onde spécifique pour la cellule de référence et pour la cellule de mesure. Il est possible alors de calculer la concentration du gaz dans l'échantillon en comparant ces absorbances.

Les deux thermocouples ainsi que l'analyseur infrarouge sont liés à une carte d'acquisition, elle même reliée à un ordinateur. Un programme développé sous le logiciel Labview permet de suivre en continu les concentrations données par l'analyseur infrarouge et la température au sein du lit catalytique.

II-3.2. Conditions opératoires

Avant chaque test catalytique, le catalyseur est chauffé sous air dans une étuve à 100°C durant au minimum 4 heures pour permettre un départ de l'eau physisorbée. Les tests d'oxydation de CO sont effectués à pression atmosphérique dans un réacteur en quartz, en U. La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg. Le mélange gazeux contient 1.5% CO et 5% O₂ dilués dans l'hélium avec un débit total de 50 cm³.min⁻¹. La température de réaction a été augmentée par étapes, de la température ambiante jusqu'à 300°C, avec une montée de 4°C.min⁻¹ (cf. II.3.2.1). Les quantités de CO entrant et de CO₂ formés sont analysées par l'analyseur IR (***Binos Rosemount***).

Afin de s'assurer de la reproductibilité de l'expérience, les tests catalytiques sont répétés plusieurs fois dans la même gamme de température. On observe une activité similaire après la deuxième montée en température du catalyseur dans la réaction. Dans tous les cas présentés, nous avons donc choisi le deuxième passage pour évaluer la réactivité de nos catalyseurs élaborés.

Notons enfin, pour mieux comparer les catalyseurs, l'activité est donnée par la température à laquelle le taux de conversion du CO en CO₂ vaut 50% (T_{50}).

II-3.2.1. Procédures expérimentales utilisées

Le cycle thermique utilisé, présenté sur la **Figure III-8**, peut être concis comme suit :

- Palier de 10 min à 25°C sous 1,5% CO et 5% O₂ (50 ml/min), *By Pass*,
- Palier de 10 min à 25°C sous 1,5% CO et 5% O₂ (50 ml/min),
- Rampe de 4°C/min (programmation pilotée par ordinateur) jusqu'à 300°C sous 1,5% CO et 5% O₂ (50 ml/min),
- Palier de 10 min à 300°C sous 1,5% CO et 5% O₂ (50 ml/min),
- Refroidissement sous flux d'He (50 ml/min, 15°C/min) jusqu'à température ambiante.

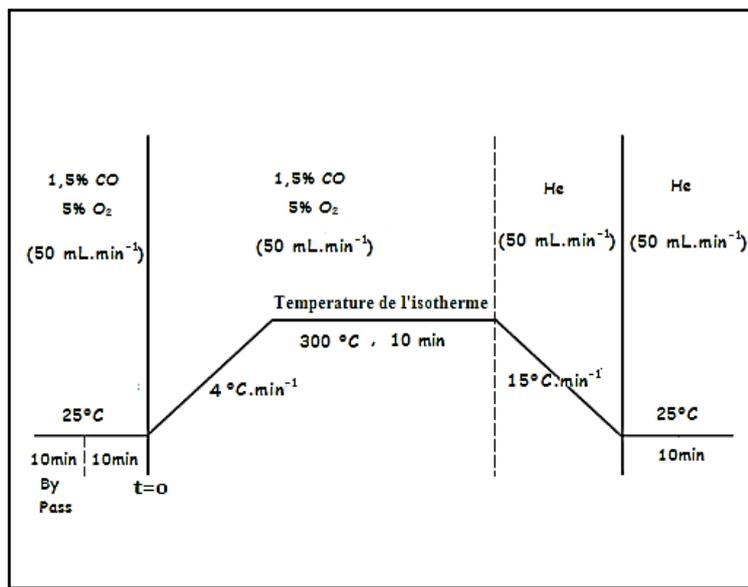


Figure III-8. Programme de température utilisée pour les tests d'oxydation de CO.

Exploitation des résultats

Afin d'établir la courbe caractéristique de l'activité du catalyseur en fonction de la température, la conversion en CO est définie par la formule :

$$Conv_{CO}(\%) = \frac{[CO_0] - [CO_t]}{[CO_0]} \times 100 \quad (\text{Équ. II-10})$$

Où $[CO_0]$ est la concentration initiale à l'entrée du réacteur ; $[CO_t]$ est celle restante, en ppm.

II-3.3. Activation in-situ des catalyseurs avant réaction

Une fois les espèces métalliques déposées sur le support, il est nécessaire de les stabiliser et de les activer en les réduisant au degré d'oxydation 0. Toutefois, dans le cas des catalyseurs à base d'or, il est préférable d'effectuer ce prétraitement juste avant l'expérience et non immédiatement

après séchage. En effet, des études antérieures montrent qu'un vieillissement prématuré du catalyseur a été observé si le solide est prétraité avant stockage. Ce vieillissement se traduit par un grossissement de la taille des particules d'or.

Juste avant démarrer les tests catalytiques, la réduction s'opère *in situ*, sous flux de dihydrogène, selon le protocole décrit ci-dessous. Notons qu'avant introduction du dihydrogène, on procède à dégazage sous He, afin d'éliminer toute trace de dioxygène dans le réacteur. Un second balayage sous He est également réalisé, après activation, avant la remise à l'air du catalyseur.

Lors de la mise en place d'une nouvelle charge de catalyseur, la procédure de réduction *in situ* utilisée est la suivante (**Figure III-9**) : Après une purge sous hélium à température ambiante, les catalyseurs sont chauffés sous flux de dihydrogène (50 ml/min) de 20°C à 300°C (rampe de 5°C/min) suivie d'un palier isotherme de 1.5 heures à 300°C sous H₂. Le refroidissement se fait toujours sous flux d'He (50 ml/min, 15°C/min) jusqu'à température ambiante.

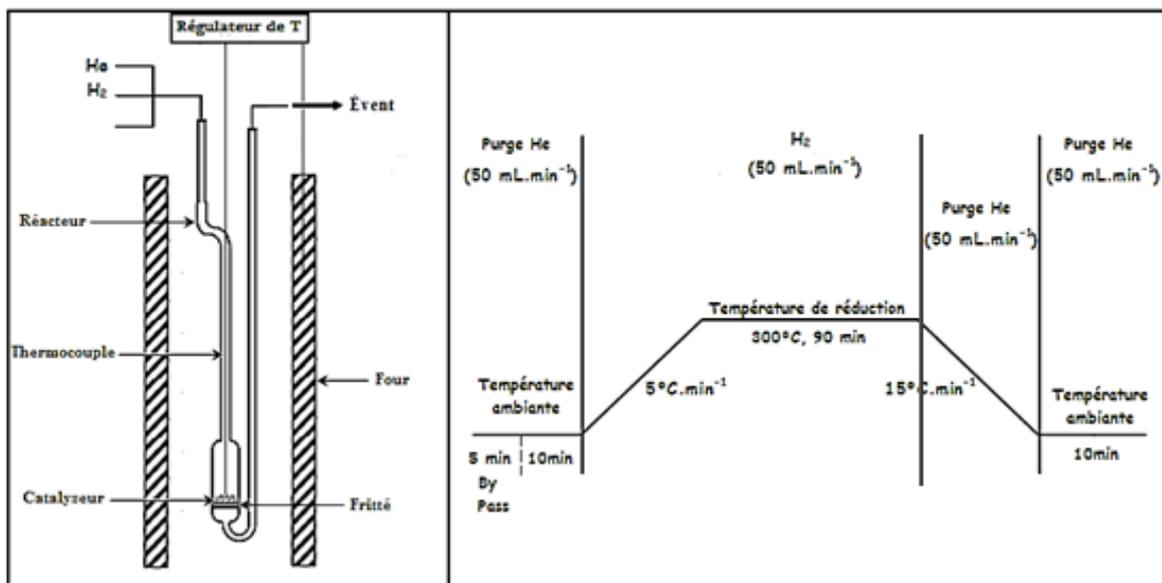


Figure II-9. Schéma du réacteur et Programme de température utilisé pour l'activation des catalyseurs.

➤ **Nomenclature des matériaux:** Les échantillons réduits sont étiquetés comme *Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT300*.

II-3.4. Choix et optimisation des conditions de réaction

Les tests sont réalisés dans les conditions opératoires, préalablement choisies comme optimales. En se basant sur l'ensemble des travaux de la littérature^{21,22} et en mettant à profit l'expérience

acquise par notre équipe ICPEES sur les AuNPs déposées sur oxyde (notamment Au/TiO₂, Au/CeO₂, Au/ZrO₂), qui nous ont finalement conduit de choisir 100°C comme température optimale de calcination des différents supports et de catalyseurs et 300°C comme température optimale d'activation des catalyseurs.

Références Bibliographiques du chapitre II

1. S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 369-375.
2. W. T. Reichle, *Solid State Ionics* **1986**, 22 (1), 135-141.
3. A. De Roy, F. C. Forano, M. El Malki, J. P. Besse. *Anionic clays: trends in pillaring chemistry*. In: M.L. Occelli and H.E. Robson (Editors), *Synthesis of microporous materials. Expanded Clays and Other Microporous Solids*. Van Nostrand Reinhold, New York **1992**, 108-170.
4. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 267, 191-201.
5. Y. Azizi, V. Pitchon, *Journal of Catalysis* **2008**, 256, 338-344.
6. V. I. Belevantsev, G. R. Kolonin, S. K. Ryakovskaya, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1972**, 17, 2492-2497.
7. P. J. Murphy, M. S. LaGrange, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1998**, 62, 3515.
8. S. Ivanova, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France, **2004**.
9. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. V. Dorsselaer, E. Leize, *Applied Catalysis :General* **2006**, 298, 203-210.
10. S. M. Oxford, J. D. Henao, J. H. Yang, M. C. Kung, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 339, 180-186.
11. 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, 375-386.
12. R. M. Torres Sanchea, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **1997**, 168, 125.
13. J. P. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry* **1978**, 50, 1211.
14. F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 105.
15. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, 309-319.
16. E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 373-380.
17. Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A, **1994**.
18. S. D. Robertson, B. D. Mc Nichol, J. H. De Baas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *Journal of Catalysis* **1975**, 37, 424-431.
19. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
20. J. H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, 8, 129.
21. C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 332, 216-224.
22. C. T. Chang, B. J. Liaw, Y. P. Chen, Y. Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 300, 80-88.

Chapitre III -

Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base d'or supporté sur Hydroxydes doubles lamellaires. Étude préalable

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »

Albert Einstein

Résumé et objectifs

Le premier objectif de ce travail de thèse est de mettre au point une méthode de synthèse de catalyseurs d'or supporté sur une matrice basique dérivée d'HT, possédant les meilleures caractéristiques de structure, de surface spécifique et d'activité avec de faibles tailles de NPs d'or. Pour atteindre cet objectif nous avons décidé de commencer par une étude préliminaire. Notre attention se portera particulièrement sur l'influence de différents paramètres de préparation du support sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs préparés (cristallinité, porosité, stabilité thermique, efficacité de dopage et comportement catalytique). La réussite de dépôt sera évaluée grâce à la réaction d'oxydation de CO, réaction test, qui est un bon indicateur de la taille des nanoparticules d'or formées et donc une réponse quant au succès du greffage des NPs d'or sur le support.

*L'influence du rapport molaire M^{II}/M^{III} , ainsi que du pH durant la préparation de supports sera étudiée dans une première partie (**Partie III-1**), l'étude de l'influence l'extension de la composition du feuillet lamellaire des phases HDL, ou la substitution partielle des cations Mg^{2+} de la structure par d'autres cations divalents comme Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} fera l'objet de la deuxième partie (**Partie III-2**).*

Chaque partie est segmentée en deux sections : La première traite plus particulièrement des effets de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. L'évaluation des propriétés catalytiques des différents systèmes caractérisés, en oxydation de CO, fait l'objet d'une seconde partie. L'approche envisagée combine ces deux parties. Nous tenterons d'établir des relations entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leurs performances catalytiques. Ces résultats nous ont permis de sélectionner des catalyseurs optimisés et de trouver les meilleures conditions opératoires permettant un greffage efficace en termes de teneur et d'activité.

Première partie :

III-1. Optimisation des paramètres de préparation de supports. Essais préliminaires

Avant-propos

Au cours de cette première étude, nous allons montrer l'intérêt de l'optimisation de quelques conditions de préparation de supports pour la synthèse des NPs d'or supporté. Les premières expériences ont été alors réalisées sur une matrice de type $MgAl-CO_3$, ce premier essai va tout de même nous servir de base, et notre présent travail de thèse va s'appuyer sur ces conditions de synthèse pour tenter de les améliorer dans la partie suivante.

III-1. Optimisation des paramètres influençant la synthèse

Préambule

Comme mentionné en littérature, les conditions de synthèse des HDL ont souvent des répercussions notables sur la structure cristalline finale. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à la synthèse de ce type de matériaux notamment, la nature des cations di et trivalents constituant le feuillet, leur rapport molaire M^{II}/M^{III} , la nature des anions intercalés ou interlamellaires, sans oublier les conditions de synthèse comme le pH, le traitement hydrothermal et la durée d'agitation, la méthode utilisée pour la préparation ainsi la température de calcination ou de traitement des HDL. Nous nous sommes focalisés sur deux paramètres à savoir le ratio molaire *Mg/Al* et le *pH* durant la coprécipitation. Nous nous intéresserons en particulier à l'influence de ces deux paramètres sur la cristallinité de la phase HT, le procédé de dopage (rendement) ainsi l'activité catalytique en oxydation de CO.

III-1.1. Synthèse, Caractérisation et Performance catalytique

III-1.1.1. Élaboration et caractérisation de supports

Nous débuterons cette partie par une étude structurale afin d'apprécier l'effet de ces deux paramètres sur la pureté et la cristallinité des phases produites.

III-1.1.1.1. Influence du Ratio Mg/Al

Avant de commencer l'étude, nous présenterons ici un aperçu de la voie de synthèse pour la préparation des HT.

a. Mise au point des conditions opératoires

Diverses méthodes de synthèse permettent d'élaborer des phases HDL (§ 1.2.2.3. Chap I), celle de la coprécipitation à pH constant reste l'une des méthodes les plus répandues et les plus utilisées^{1,2} pour la préparation de ce type de phases.

Une série de supports a été préparée, par cette méthode en faisant varier le rapport molaire *R* entre Mg et Al de 1 à 5 et en gardant le pH de coprécipitation constant et égal à 11.5.

➤ **Nomenclature des supports :** Les échantillons sont nommés *Mg_RAl-HT*. Où, *R* représente le rapport molaire entre les ions Mg et Al au sein de la structure lamellaire.

b. Diffraction des rayons X (DRX)

Les solides obtenus font l'objet d'une caractérisation structurale par *DRX*, afin d'établir la mésostructuration des matériaux et connaître les différentes phases cristallines présentes. L'identification des phases se fait en comparant les données expérimentales à celles de référence (*JCPDS*¹).

Les diffractogrammes des phases obtenues à différentes valeurs du **R** sont représentés sur la **Figure III-1** et les données structurales déduites sont répertoriées dans le **Tableau III.1** (voir *annexe-A*).

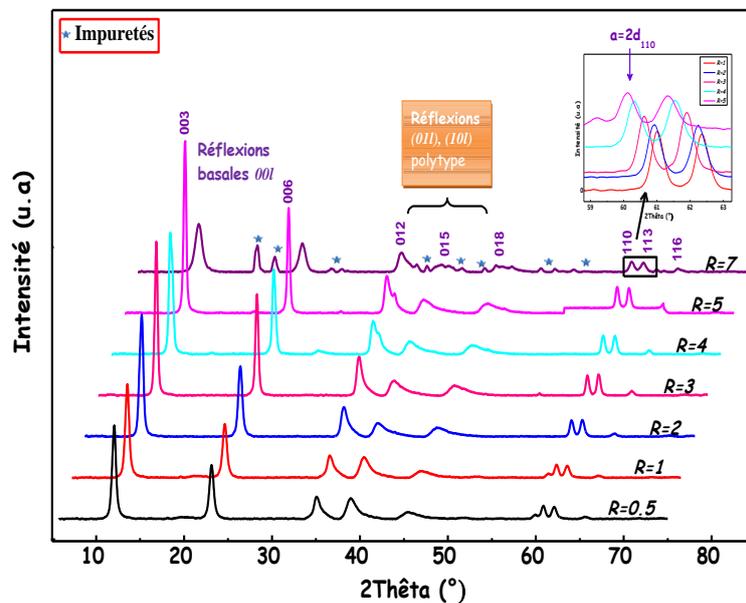


Figure III-1. Diffractogramme RX des phases obtenues à différents ratios Mg/Al. Les étoiles bleues représentent les principales raies de diffraction des impuretés.

D'une manière générale, les diffractogrammes RX d'une structure de type HDL comportent trois régions distinctes :

- (1) La région à bas angles ($< 20^\circ$ en 2θ) contenant les réflexions basales $00l$ dont les positions dépendent de la taille de l'anion intercalé.
- (2) La région aux moyens angles ($30-50^\circ$ en 2θ) contenant les réflexions $0kl$ dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par le désordre structural.
- (3) La région aux grands angles ($55-65^\circ$ en 2θ) contenant les réflexions $hk0$ et hkl caractéristiques du feuillet métallique $M(OH)_2$ et qui restent largement invariant dans les différents HDL et quel soit le polytype.

¹ Les fichiers JCPDS sont fournis par la base de données "Mineral Powders Diffraction Data Files", éditée par theInternational Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA

Les différentes raies s'indexent dans un réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Le polytype $3R_1$ est le plus souvent observé dans le cas des matériaux HDL synthétiques. L'observation des raies $0kl$ notamment (012) , (015) et (018) sur le diagramme de diffraction X confirme la présence ce polytype ($3R_1$).

L'analyse des diffractogrammes obtenus montre que, excepté pour $R=7$, quelle que soit la valeur du rapport R , la formation d'une phase HT (fiche JCPDS : 01-089-0460) est observée. Toutes les raies de réflexion caractérisant cette phase sont alors constatées³⁻⁵. Ces raies sont fines, intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ pour les plans (003) , (006) , (110) , (113) et plus larges, moins intenses et asymétriques aux grandes angles 2θ pour les plans (012) , (015) et (018) ^{6,7}, cette non-uniformité d'élargissement est probablement due à la présence de défauts d'empilement des feuillets.

Toutefois, la cristallinité des phases change avec le taux du Mg, une diminution notable de la valeur de l'intensité de la raie principale (003) avec l'augmentation du rapport théorique molaire R est observée, accompagnée d'un élargissement des raies, particulièrement pour les valeurs élevées du R , de 4 à 7. Ceci va à l'encontre avec la densité de charge de feuillet $([Al^{3+}]/[Al^{3+}]+[Mg^{2+}])^7$; soit $x=1/(1+R)$. Un tel désordre peut expliquer l'élargissement des raies; cette évaluation peut se faire par l'estimation de la largeur des raies à mi-hauteur pour le pic le plus intense de réflexion (003) , (FHMW, **Tableau III.1**).

À faible rapport (1:2), le diagramme RX montre la présence des raies plus larges avec des intensités relativement faibles, traduisant une faible cristallinité du matériau. En outre, à côté de la phase HT, nous observons la formation des autres phases d'impuretés attribuées probablement à l'hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ ou la boémite ($AlOOH$) ou encore la brucite $Mg(OH)_2$ (trace)⁸.

Simultanément, l'augmentation du R de 4 à 7, favorise l'apparition de plusieurs phases amorphes inséparables, le plus souvent sous forme de $Mg(OH)_2$ ou $Al(OH)_3$ (en faible proportion), en particulier pour l'échantillon présentant un rapport plus élevé ($R=7$)⁸, ce dernier présente des pics plus larges, moins intenses et mal définis, traduisant que cet échantillon est mal cristallisé.

Pour un rapport R entre 1 à 3, les diagrammes RX montrent des pics très fins, intenses, typiques d'une seule phase HT très bien cristallisée. Aucune autre phase n'a été décelée, traduisant la pureté de ces échantillons. Bien que le Mg_3Al -HT présente une cristallinité relativement bien meilleure que le Mg_2Al -HT. Ces résultats sont attendus et corroborent bien ceux annoncés en

bibliographie, l'obtention d'une phase pure de type HT n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0.2 et 0.33 ⁹, soit R compris entre 4 et 2. En effet, des valeurs élevées de x , hors de cet intervalle, entraînent la formation de phases $Al(OH)_3$, et vice-versa, des faibles valeurs de x entraîne la formation de phases de type $Mg(OH)_2$.

A partir de la position angulaire des deux premières raies (003) et (006), il est possible de calculer les distances inter-réticulaires d_{hkl} en utilisant la loi de Bragg (cf. **Équ.5**, *Annexe-B*). D'une manière générale, les valeurs de la distance interlamellaire d_{003} obtenues (**Tableau III.1**) sont caractéristiques d'une phase HT intercalée par des ions carbonate, en accord avec celle donnée dans la littérature ^{10,11}. En outre, l'examen de ces valeurs montre une légère augmentation de la distance d_{003} avec l'accroissement du rapport molaire R , qui peut être due probablement à la faible force d'interaction/attraction entre feuillet-interfeuillet en raison de la diminution de la densité de charge positive $[Al^{3+}/(Al^{3+}+Mg^{2+})]$ ¹².

Wang et coll. (2009) ont suggéré différents arrangements des anions carbonate interfoliaires (**Figure III-2**) ; l'espace le plus grand, peut résulter de l'orientation perpendiculaire des anions interlamellaires aux plan de feuillets, le petit est dû à l'orientation horizontale de ces anions. Pour le cas intermédiaire, généralement $R=3$, on a l'existence des deux orientations verticale et horizontale dans le même domaine inter-réticulaire ^{8,12}.

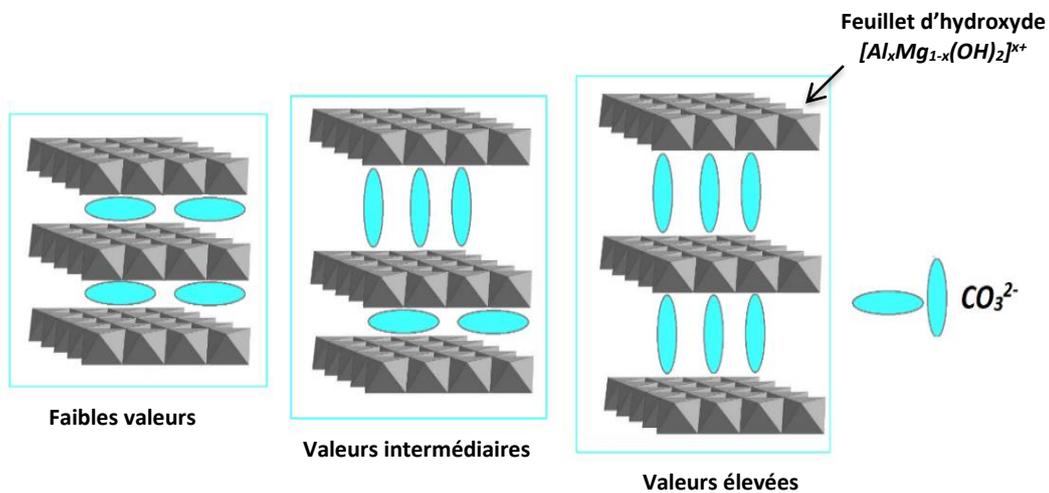


Figure III-2. Distribution de la distance inter-réticulaire selon le rapport molaire ¹².

Parallèlement, la position angulaire de la raie de diffraction (110), située au voisinage de 60 degrés permet de déterminer la valeur du paramètre de maille (a), qui représente la distance interatomique métal-métal dans le feuillet, par la relation $a = 2 \times d_{110}$ ^{6,7,13}. Ainsi on peut calculer le paramètre de maille (c), est fonction de l'empilement successif des couches, par la relation ($c = 3 \times d_{003}$).

La variation du paramètre (a) est liée principalement à la nature des cations di et trivalents constituant le feuillet, donc à leurs rayons ioniques. Alors le paramètre (c) dépend fortement de la nature, la taille, l'orientation et la charge des anions intercalés ¹⁴, ainsi que du type de forces électrostatiques ou liaisons créées entre ces anions et le feuillet ¹⁵, de la valeur de x dans la nomenclature des HDL ¹⁶ mais également du degré d'hydratation ¹⁷. Pour une phase HT, les valeurs reportées sont : $a = 0.3045$ nm, $c = 2.270$ nm ¹⁸. Nous avons rassemblé dans le **Tableau III.1** (voir annexe-A) les paramètres de mailles déduits de ces diffractogrammes. L'évolution de la valeur de (a) et de (c), en fonction de x , est présentée sur la **Figure III-3**.

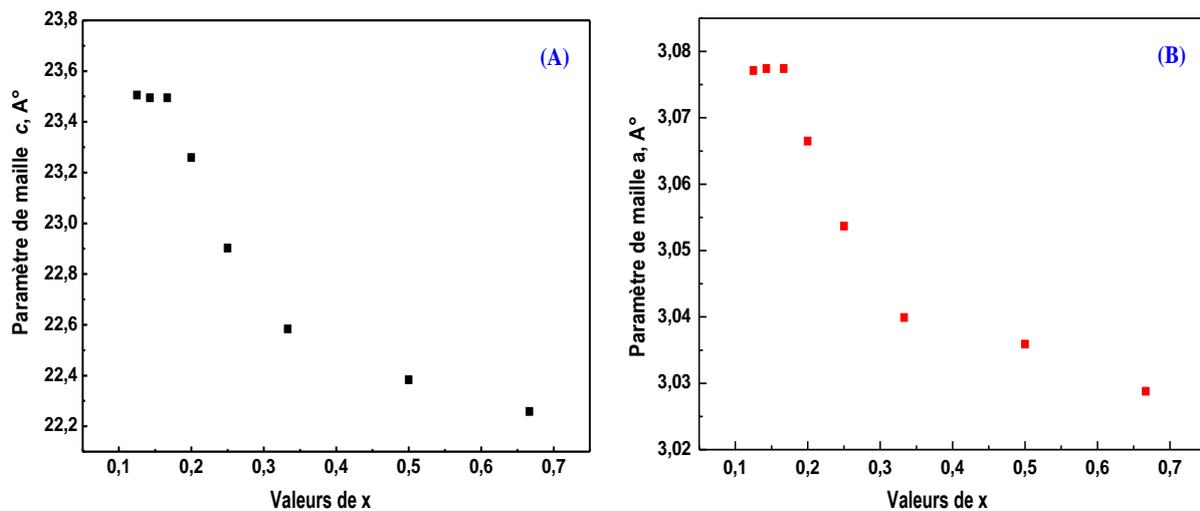


Figure III-3. Variation des paramètres de maille (c) et (a) en fonction de x ; soit $x = Al^{3+} / (Al^{3+} + Mg^{2+})$.

Nous remarquons sur la **courbe III-3.B** une diminution progressive du paramètre de maille (a) lors de l'augmentation de la teneur introduite en Al, c'est à dire avec la croissance de la valeur x . Cet effet est de plus en plus important à mesure que x augmente, ceci va à l'encontre avec le rapport Mg^{2+}/Al^{3+} au sein des feuillets d'HDL. Cet effet de contraction attendu entraîne une compression du réseau cristallin, en accord avec les rayons ioniques de Mg^{2+} et Al^{3+} ; le rayon ionique des ions Al^{3+} (0,535 Å) étant plus faible que celui des ions Mg^{2+} (0,650 Å) ¹⁹.

Afin de mieux montrer cette dépendance, sur la **Figure III-2** (inséré en haut), sont présentés les diffractogrammes dans le domaine angulaire de réflexion (110). Elle montre très clairement cet effet de contraction du réseau cristallin. Un déplacement de la raie d'indice (110) vers les bas angles qui passe de 60,33 à 60,92° en 2θ lorsque le rapport Mg^{2+}/Al^{3+} varie de 4 à 2, soit d_{110} varie de 1,534 à 1,520 Å.

En effet, une augmentation du paramètre (c) est donc prévue avec le rapport molaire R (**Figure III-3.A**), et comme déjà expliqué ceci est lié aux faibles interactions ou attractions

électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, dues à la diminution de la densité de charge du feuillet, c'est-à-dire x .

Il est possible d'évaluer la taille moyenne des cristallites T (Å) grâce à la formule de Debye-Scherrer²⁰ (cf. **Équ.6**, *Annexe-B*). Ce calcul fait intervenir la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Les valeurs obtenues pour les pics de diffraction (003) et (006) sont alors reportées dans le **Tableau III.1**. Et comme le montre ce tableau, un élargissement est observé pour les échantillons présentant un rapport élevé ($R \geq 4$) ou trop faible ($R = 0.5$). Cet élargissement est lié évidemment à la diminution de la taille des cristallites.

III-1.1.1.2. Influence du pH

Le pH est optimisé pour un rapport fixe (R égal à 2) afin de non seulement obtenir une coprécipitation complète des cations métalliques mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible.

a. Conditions opératoires de la synthèse

Afin d'examiner l'influence du pH, 5 échantillons ont été préparés, avec un ratio Mg/Al égal à 2, en faisant varier le pH durant la coprécipitation de 7 à 11, en abaissant le pH jusqu'à 7 par ajout d'une solution concentrée d'HCl (2M), puis en réajustant le pH à une valeur supérieure par l'addition de soude (NaOH, 2M).

➤ **Nomenclature des supports** : La façon de nommer les échantillons reste la même que dans le paragraphe précédent, mais on précisera entre parenthèse la valeur du pH. Les phases obtenues sont alors nommées $Mg_2Al-HT(pH_z)$. Où pH_z est la valeur du pH.

b. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX des phases obtenues à différentes valeurs du pH sont représentés sur la **Figure III-4**. Les losanges mauves représentent les principales raies de diffraction des HDL et les étoiles bleues celles des impuretés. Les données structurales extraites des différentes figures de diffraction sont rassemblées dans le **Tableau III.2** (cf. *annexe -A*).

La Figure montre que le pH du milieu a une grande influence sur la structure finale d'HT ainsi la nature des phases formées, de même la cristallinité du matériau est fortement influencée par la quantité de base ajoutée.

Les diffractogrammes RX présentés dans la **Figure III-4**, excepté pour l'échantillon préparé à pH égal 7, révèlent la présence d'une phase unique typique d'une structure HT pure intercalée

par des anions carbonate ($d_{003} \sim 0.77 \text{ \AA}$)²¹. En effet, l'augmentation du pH conduit à des pics de diffraction ($00l$) et (110) très fins, caractéristiques d'un matériau bien cristallisé.

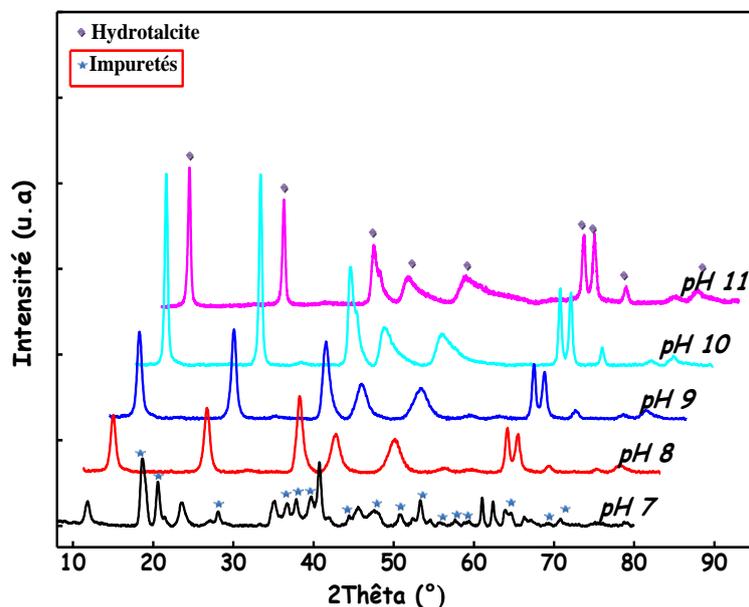


Figure III-4. *Diffractogrammes RX des phases élaborées aux différents pH à un rapport molaire constant égal à 2.*

Pour l'échantillon préparé à $\text{pH}=7$, un matériau mal cristallisé est présent, composé majoritairement d'impuretés. Dans ces conditions, les sous-produits indésirables qui se forment, sont liés le plus souvent à la précipitation d'une phase riche en aluminium sous forme de boémite (AlOOH) ou probablement des hydroxydes comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ en faible proportion^{14,22}, ou encore à la formation des espèces d'oxydes (comme par exemple MgO , Al_2O_3 , trace)²³.

En augmentant le pH de 8 à 9, la formation de la phase HT est favorisée conjointement avec quelques traces d'impuretés (boémite). Soulignons ici que, malgré ces conditions légèrement moins basiques, les diffractogrammes RX obtenus sont typiques d'une phase HT mais de cristallinité bien inférieure. Une amélioration de la cristallinité est constatée en augmentant le pH à 9. Ces résultats tendent à mettre en évidence que la phase boémite formée en pH neutre est progressivement remplacée par une phase HT-carbonate. Par ailleurs, l'accroissement du pH de 9 à 11 conduit à des pics de diffraction très fins qui traduisent une nette amélioration de la cristallinité de ces échantillons avec le pH.

La distance inter-foliaire, la taille des cristallites de réflexions (003) et (110) d'HT, ainsi que les paramètres de maille des matériaux synthétisés, calculés par DRX, sont répertoriés

dans le **Tableau III.2** (en annexe-A). Les distances inter-lamellaires mesurées semblent caractéristiques d'une phase HT intercalée par des ions carbonate. Notons que la petite différence observée est liée principalement au taux d'hydratation.

Parallèlement, excepté à pH=7, il est clair que les valeurs du paramètre de maille (a) sont très proches, en accord de celles de la phase HT. Le paramètre (a) ne subit donc pas de modification notable, contrairement à ce qu'on a observé pour le rapport R , ce qui signifie que la charpente hydroxylée n'est pas affectée par le pH. Soulignons que la phase mal cristallisée préparée à pH moins basique (pH=7), présente la valeur la plus faible de la série du paramètre de maille (a), ce qui peut être une indication de la précipitation d'une phase riche en aluminium. Il est également possible d'apprécier la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur, en appliquant la formule de Scherrer²⁰. Les valeurs estimées de la taille T_{003} varient de façon aléatoire entre 12 à 22 nm.

Au regard de ces résultats, l'échantillon préparé à pH=10 est le plus intéressant, valeur la plus souvent choisie dans la littérature pour préparer des matériaux à base d'HT.

Dans la suite de cette partie, nous nous sommes intéressés à la préparation des catalyseurs d'or par le procédé d'échange directe anionique (*EDA*), dans le but est :

- de montrer l'influence du rapport R et du pH de synthèse des HT sur les propriétés de surface et de structure de ces supports après le dépôt d'or, et
- d'étudier l'efficacité de ces systèmes en oxydation de CO.

III-1.1.2. Synthèse et caractérisation préliminaire des catalyseurs Au-MgAlCO₃ : Catalyseur de référence. Étude de l'influence des conditions de préparation

III-1.1.2.1. Réalisation du dépôt d'or

Le protocole de préparation a déjà été détaillé dans la partie expérimentale (§ II.2.1.2. Chap II), conforme à celui développé par *Ivanova et coll.*²⁴. Nous avons repris l'optimisation des modes opératoires d'élaboration de ces composés à partir des résultats antérieurs^{25,26} ainsi ceux réalisés au laboratoire²⁴ à savoir : une masse de 100 mg, une température de calcination de support et/ou de catalyseur de 100°C, et en présence d'une solution d'Au initialement de concentration égale à 10^{-3} mol.L⁻¹ sans ajuster le pH. La teneur théorique en or est fixée à 2% en poids pour l'ensemble des préparations. Après lavage et séchage, les solides recueillis sont stockés à l'abri de la lumière.

A. Influence du ratio Mg/Al

Conditions de préparation

Nous avons préparé une série de catalyseurs d'or, en utilisant le Mg_RAl-HT préparé à différents rapports R comme précurseur. Le mode opératoire utilisé pour les expériences est identique, seul le rapport du Mg^{2+}/Al^{3+} est modifié.

➤ Le catalyseur obtenu est dénommé $Au-Mg_RHT$. où R correspond au rapport molaire Mg /Al.

A.1. Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs

A.1.1. Analyse élémentaire et Aire spécifique

Nous avons effectué l'analyse élémentaire via ICP/AES seulement sur deux catalyseurs préparés à un rapport molaire R égal 1 et 2, les valeurs obtenues sont respectivement 0.99 et 0.26% en poids d'or ; soit un taux de dépôt de 49.5 et 13% en Au. Le rapport molaire R semble donc un facteur jouant un rôle crucial sur l'efficacité de dopage, le fait qu'une grande réduction de la teneur est remarquée en passant de 1 à 2. Par ailleurs, l'examen de ces valeurs montre que les quantités déposées sont globalement très faibles pour les deux catalyseurs analysés. Dans l'ensemble, l'analyse par ICP donne des pourcentages trop éloignés de la valeur théorique (2% en masse d'Au).

D'autre part, il apparait que la teneur réelle dopée de l'or est très sensible aux valeurs du pH final. Les valeurs obtenues, avant et après l'addition du support, sont présentées sur le **Tableau III.3** (en annexe-A). Comme attendu, un changement du pH est observé après l'ajout du support : l'ajout d'un HT fait augmenter le pH final de la solution d'or, les valeurs obtenues sont 7.1, 7.7, 8.0, 8.4 et 8.55 respectivement pour les rapports molaires 1, 2, 3, 4 et 5. La valeur du taux de dopage maximale enregistrée pour Mg/Al =1 peut être liée à la valeur faible du pH, ainsi la perte d'or marquée pour Mg/Al =2 peut s'expliquer par l'augmentation du pH final de 7.1 à 7.7.

Les résultats des mesures d'aire spécifique, mesurés par BET, sont regroupés dans le **Tableau III.3** (cf. annexe-A). En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC²⁷⁻³⁰, l'allure des isothermes sont de type IV (non présentées ici) caractéristique des matériaux mésoporeux. En outre, à pH constant, l'examen des valeurs obtenues montre des surfaces spécifiques assez voisines en fonction du rapport R , et qui varient entre 59 et 62 m².g⁻¹.

A.1.2. Diffraction des rayons X

Sur la **Figure III-5**, sont présentés les diffractogrammes RX de la série de catalyseurs élaborés à différents rapports molaires Mg/Al. Les données cristallographiques déduites sont alors récapitulées dans le **Tableau III.3** (en annexe-A).

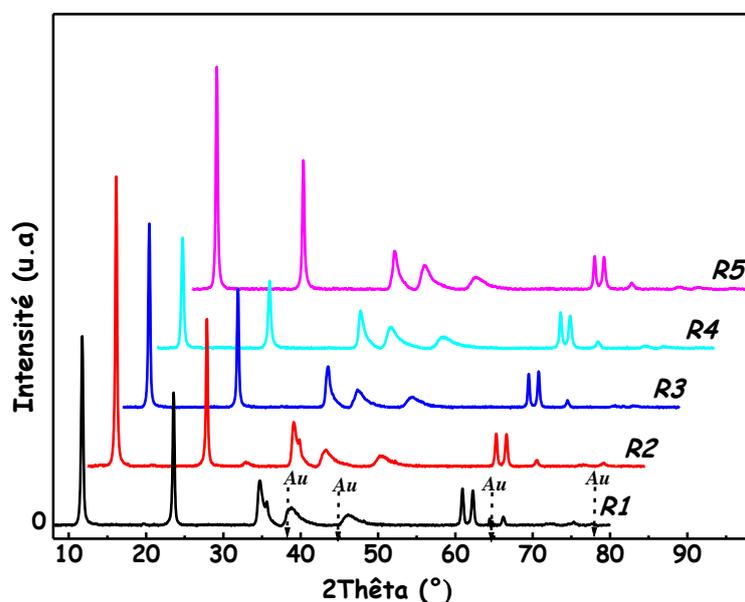


Figure III-5. Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Au-Mg_RAlHT, effet du rapport molaire Mg/Al.

À première vue, l'analyse montre que les diffractogrammes présentent une seule série d'harmonique caractéristique d'une phase HT intercalée par des ions carbonate. Après le dépôt de l'or, l'allure du diffractogramme n'est pas alors altérée et une grande similitude est obtenue entre les diffractogrammes des catalyseurs et ceux des supports vierges, validant la conservation et non affectation de la structure par le procédé de dopage. Cela peut être une indication que les espèces d'or ont été dispersées sur la surface externe de l'échantillon.

Toutefois, la différence cristallographique marquée est liée essentiellement de la valeur du ratio **R**, en accord avec les observations structurales faites précédemment pour la série de supports. En termes de cristallinité, le catalyseur préparé à **R = 2** présente une cristallinité bien meilleure que les autres (intensité, FHMW).

Par ailleurs, les paramètres cristallographiques, présentés dans le **Tableau III.3**, semblent proches de ceux des précurseurs parents. Les valeurs de la distance inter-lamellaire déduites de ces diagrammes sont relatives à la présence des ions CO₃²⁻ intercalés^{10,11}. Ainsi, les valeurs du paramètre (**a**) restent assez proches après l'ajout de l'Or, ce qui signifie que la charpente

hydroxylée n'est pas affectée par l'ajout de l'or, et la variation significative constatée pour ce paramètre est due essentiellement aux valeurs du rapport R .

Notons enfin, aucune raie de diffraction attribuée à l'or (à $2\theta \sim 38.4, 44.5, 64.5$ et 77.5° , fiche *JCPDS* : 4-0784) n'a été décelée pour tous les catalyseurs. Ceci peut être l'indice, soit la quantité d'or déposé sur le support est trop faible pour être détectée, soit la présence de très petites particules d'Or non observables par *DRX*, soit le plus probable de la superposition de ces raies aux raies plus larges de la phase HT. Par conséquent, la taille des particules d'Or n'a pas pu être calculée.

A.2. Performances catalytiques

A.2.1. Conditions de test catalytique

La mise en route du test catalytique se fait comme décrit au paragraphe **II.3.2** dans la partie expérimentale (*Chap II*). Les tests d'oxydation sont effectués à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz. Le flux contient 1.5% de CO et 5% d'O₂ dilués dans l'hélium avec un débit total de 50 mL/min. La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg.

A.2.2. Oxydation de CO

Les courbes de conversion de CO en fonction de la température, obtenues pour la série de catalyseurs préparés aux différents rapports molaires Mg/Al, sont comparées dans la **Figure III-6**. Le **Tableau III.3** regroupe les valeurs de T₅₀ obtenues (*cf. annexe-A*).

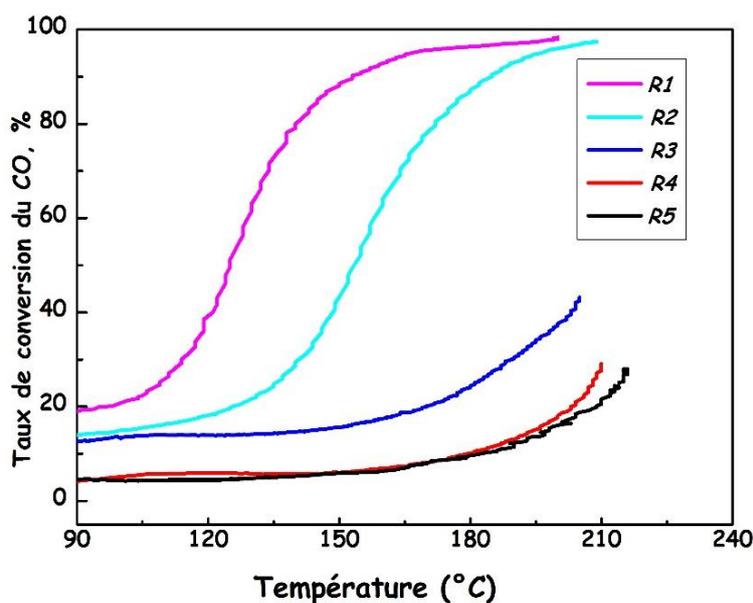


Figure III-6. Évolution du taux de conversion de CO en fonction de la température pour les différents catalyseurs étudiés aux différents rapports molaires Mg/Al.

Les courbes montrent que l'activité du catalyseur dépend fortement du rapport Mg/Al . Un rapport Mg/Al moins élevé conduit à des conversions plus importantes, par contre la conversion de CO baisse avec l'augmentation du rapport R . En effet, un décalage des valeurs de températures de demi-conversion (T_{50}), reportées dans le **Tableau III.3**, vers les plus hautes températures a été constaté avec le rapport R , confirmant l'effet néfaste de l'augmentation de ce rapport. En s'appuyant sur les valeurs indiquées, on conclut que le système dopé pour un rapport égal à 1 est le plus actif, avec une T_{50} de 125°C contre 153°C pour R égal à 2.

La baisse d'activité constatée lorsque le rapport Mg/Al augmente peut en partie s'expliquer par la formation des grosses particules d'or, mal dispersées sur la surface de support ou encore du fait de la faible teneur en or ; 0.99% pour $R=1$ contre 0.26% pour $R=2$. Des analyses des particules par MET s'avèrent nécessaires pour confirmer l'une ou l'autre hypothèse.

Un autre facteur apparaît essentiel est le pH après le dopage de l'or. Celui-ci peut influencer sur la nature du complexe d'or formé et par conséquent sur l'efficacité de dépôt. Tous les catalyseurs ont une même structure typique d'Hydrotalcite et des surfaces spécifiques assez semblables, mais leurs forces basiques sont différentes. En conséquence, une augmentation du pH final est observée avec l'augmentation du rapport R (voir **Tableau III.3**), résultats très en accord avec ceux rapportés par *Costello et coll.* et qui ont montré une force basique de la structure $MgAlCO_3$ accrue avec le rapport molaire Mg/Al ³¹. En effet, cette augmentation du pH de la solution finale d'or est déterminante pour la teneur réelle de l'or dans le catalyseur et donc pour l'activité catalytique en oxydation de CO.

B. Influence du pH

Comme nous l'avons décrit dans la partie expérimentale, le pH de la solution initiale $HAuCl_4$ influe fortement sur la forme du complexe d'or ^{24,32}, et par conséquent, sur le mécanisme d'échange entre ces complexes et la surface du support (*cf. II.2.1.2.1*). De la même façon, le pH durant la coprécipitation semble un facteur important et qui peut jouer un rôle primordial lors de la formation des AuNPs.

Condition de préparation

Afin d'étudier l'influence du pH, une série de catalyseurs a été préparée, via la méthode *EDA*, en utilisant le Mg_2Al-HT préparé à différents pH allant de 7 à 11 comme support. La teneur théorique en or reste fixée à 2% en poids.

- Les catalyseurs seront nommés $Au-Mg_2AlHT(pH_z)$ où pH_z est celui de coprécipitation.

La partie suivante est consacrée à l'étude des propriétés physicochimiques et catalytiques de cette série de catalyseurs, les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes B.1 et B.2.

B.1. Caractérisation

B.1.1. Analyse élémentaire et surface spécifique

- *Les teneurs en or* de ces catalyseurs, mesurés par *ICP*, sont rassemblées dans le **Tableau III.4** (cf. *annexe-A*). Dans l'ensemble, l'observation des résultats indique que les rendements de dopage sont globalement très faibles pour les catalyseurs analysés. Soit une teneur de 0.51% en pds d'Au dopé sur *Mg₂Al-HT* préparé pour à pH=11 contre 1.1% pour celui préparé à pH=7, valeurs très faibles comparées à celles introduites (2% en pds d'Au).

Par ailleurs, l'efficacité de dopage est très sensible aux pH lors de coprécipitation. Une augmentation considérable de la quantité dopée avec la diminution du pH est constatée. L'échange anionique est alors favorisé si le $pH_f < PCN$, dans tous les cas présentés nous voyons des valeurs inférieures du pH_f , favorisant donc l'échange avec les espèces d'or formées. En revanche, si on se rapproche ou on dépasse le PCN, la capacité d'échange anionique est diminuée ou on favorise l'échange cationique. Donc avec l'augmentation du pH, la capacité d'échange baisse et par conséquent, le taux de dépôt est inférieur. Le pH 7 est donc le plus favorable pour le dépôt de l'or. En effet, la quantité dopée la plus élevée de la série est enregistrée pour cet échantillon, elle est de 1.1% en pds d'Au, soit 55% de l'or introduit. Par contre, le catalyseur préparé avec un pH basique de 11 montre la teneur en or la plus faible de la série avec une efficacité de seulement 25%. Ces valeurs sont toute à fait dans la gamme à celles données en littérature ²⁶.

Au vu de ces résultats, on en déduit donc qu'un précurseur HT préparé à pH neutre (pH=7) devrait favoriser le taux d'échange Au-support.

- Les valeurs *des aires spécifiques* obtenues sont également données dans le **Tableau III.4** (en *Annexe-A*). À la lecture de ces valeurs, il apparaît que la surface spécifique n'est pas liée au pH de coprécipitation des HT, elle varie aléatoirement selon le pH. Par ailleurs, le catalyseur supporté sur un HT préparé à pH égal 7 présente la surface la plus grande de la série, en accord avec le taux de dépôt élevé enregistré pour ce catalyseur.

B.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Sur la **Figure III-7**, sont présentés les diffractogrammes RX des catalyseurs à base d'or supporté sur une structure HT préparée à différentes valeurs du pH. Les données cristallographiques correspondantes sont reportées dans le **Tableau III.4** (cf. *Annexe-A*).

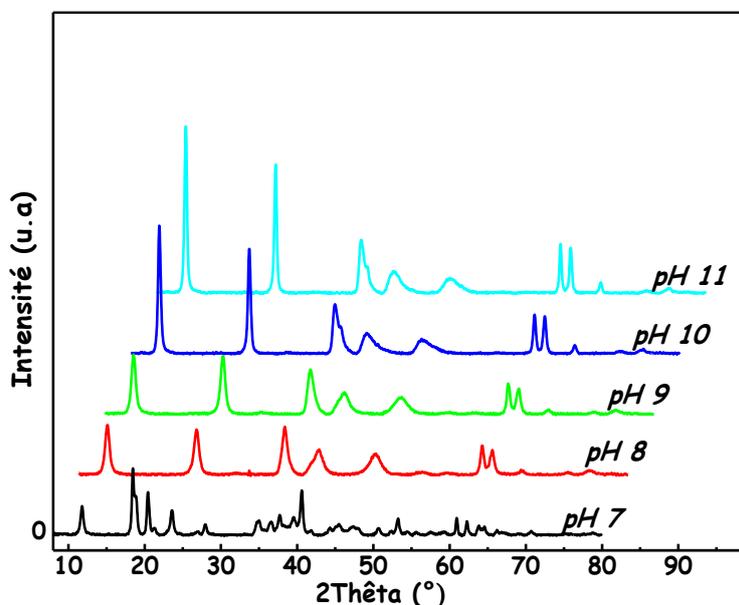


Figure III-7. Comparaison des diffractogrammes RX des catalyseurs préparés en variant le pH durant la synthèse de leurs supports.

La **Figure III-7** montre que l'allure du diffractogramme est conservée et qu'aucune modification de la phase HT n'est constatée après l'ajout de l'or. Tous les diffractogrammes des catalyseurs obtenus sont semblables à ceux de leurs supports parents, ce qui indique que la structure est retenue. Toutefois, la cristallinité de ces catalyseurs paraît affectée légèrement par le procédé de dopage de l'or. Une très légère diminution de la largeur à mi-hauteur est observée pour les catalyseurs, traduisant une certaine amélioration de la cristallinité après dopage des entités d'or sur la surface des HT sans modifier les propriétés structurales des supports vierges. Par ailleurs, la différence marquée est liée principalement aux valeurs du pH. Hormis pH égal 7, tous les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques d'une seule phase typique d'une structure HT pure intercalée par des anions carbonate.

Notons également, que les valeurs de la distance interlamellaire ainsi les paramètres de maille (*a*) et (*c*), présentées dans le **Tableau III.4**, sont proches et restent comparables de ceux du précurseur, ce qui montre lors de dopage la structure HT reste inchangée.

Comme pour la série précédente, l'analyse des diffractogrammes ne montre aucun pic caractéristique d'une phase cristalline d'Or ce qui peut s'expliquer par l'apparition de ses raies dans celles de la phase Hydrotalcite et/ou par la taille réduite des AuNPs formées.

B.2. Effet du pH sur les performances du catalyseur en oxydation de CO

Les courbes de conversion de CO en fonction de la température des catalyseurs préparés sont comparées dans la *Figure III-8* et les valeurs de T_{50} correspondantes sont données dans le *Tableau III.4* (en Annexe-A).

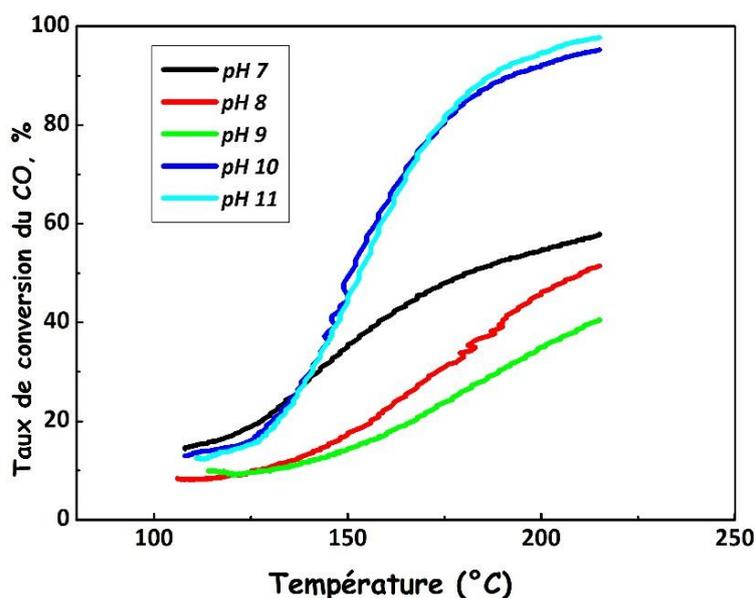


Figure III-8. Comparaison des activités en oxydation de CO en montée de température, série à pH variable.

De manière générale, les performances des catalyseurs d'or supporté sur HT préparé à pH neutre (pH=7) ou légèrement basique (de 8 à 9) sont bien inférieures à celles observées à pH basique (10 et 11). En milieu basique, et pour des valeurs de pH comprises entre 9 à 11, l'influence du pH sur la conversion est positive ; Pour une température de réaction donnée, une augmentation du pH a pour effet d'accroître les conversions. En effet, les catalyseurs préparés à pH égal 10 et 11 sont les plus actifs. Ces deux derniers catalyseurs présentent des activités assez proches les unes des autres jusqu'à 120°C où les deux courbes se superposent. Bien qu'il y ait un très léger déplacement de T_{50} vers les hautes valeurs passant de 151 à 153°C en augmentant le pH de 10 à 11. Toutefois, on pourra noter la présence d'un maximum pour pH =11 sensiblement supérieur à celui du catalyseur préparé à pH 10, en particulier à haute température, atteignant environ 90% à 187°C.

Par ailleurs, une chute marquée de la conversion avec l'accroissement du pH de 7 à 9, apparaît. Où l'augmentation du pH ; de 7 à 9, déplace la T_{50} vers les valeurs les plus élevées ; elle est de 181 et 210°C pour des valeurs de pH de 7 et 8, alors qu'elle n'excède pas 50% de conversion pour pH=9. Le catalyseur *Au-Mg₂HT(PH₉)* est par conséquent le moins actif de la série. Cet effet négatif surprenant peut s'expliquer probablement par la taille des NPs formées ou par la teneur en or, où la valeur la plus élevée est enregistrée pour le catalyseur *Au-Mg₂HT(PH₇)* de 1.1 % en pds d'Au, soit 55% de taux de dépôt, contre 0.85 % d'Au soit 42.5% de taux de dépôt pour *Au-Mg₂HT(PH₉)*.

Au-delà, et selon les teneurs obtenues (**Tableau III.4**), on peut s'attendre à une augmentation importante de l'activité catalytique en oxydation de CO avec la diminution du pH, ce qui n'est pas le cas. Malgré la quantité d'or importante déposée pour le catalyseur *Au-Mg₂HT(PH₇)*, son activité est bien inférieure à celles des 2 autres catalyseurs *Au-Mg₂HT(PH₁₀)* et *(PH₁₁)*. Ceci peut être une indication que la quantité d'or déposée ne joue pas un rôle visible sur l'activité catalytique et nous laisse à penser que ce gain d'activité est lié à la taille réduite des AuNPs, ce qui améliore significativement l'activité du catalyseur malgré la perte en or enregistrée.

On peut attendre des différences de rendement de dépôt en fonction du type de complexe mis en jeu, et donc des différences sur les NPs obtenues. L'effet du pH s'expliquerait par une substitution de plus en plus forte des ligands chlorures du complexe $AuCl_4^-$ par des hydroxydes au fur et à mesure de la basification du milieu^{32,33}. Il est bien connu qu'un abaissement de la teneur en chlorure est favorable à la formation de petites particules d'or et donc à l'activité catalytique. Pour cette raison nous pensons que cette perte d'activité pour les catalyseurs d'or supporté sur une matrice basique de $pH \leq 9$, où la formation de grosses particules d'or est à mettre en parallèle avec la valeur en chlorure résiduel. Enfin le gain d'activité marqué pour le catalyseur *Au-Mg₂HT(PH₇)*, par rapport aux deux autres, semble donc simplement dû à la surface élevée enregistrée pour ce catalyseur ainsi au taux de dépôt maximal obtenu.

Conclusion de la première partie et conditions optimales

Au cours de cette première partie, nous avons tout d'abord commencé par une étude préliminaire de l'influence du rapport molaire Mg/Al et du pH durant la coprécipitation d'HT, sur les propriétés physicochimiques des catalyseurs préparés, le procédé de dopage de l'or ainsi sur la réactivité catalytique via la réaction test de l'OCO. Au vu de ces premiers résultats, il

semble que ces deux paramètres sont déterminants pour la nature et la cristallinité des phases formées, l'efficacité de dopage ainsi la réactivité des AuNPs. Il est intéressant à souligner que la quantité d'or réelle n'est pas satisfaisante et dans tous les cas, le taux de dépôt reste inférieur à la quantité introduite. Pour la sélection du catalyseur optimal, deux facteurs apparaissent essentiels : le catalyseur doit montrer une cristallinité élevée et une activité bien meilleure.

- Si on compare les différents résultats obtenus, nous pouvons constater que le catalyseur *Au-Mg₂Al-HT* est le plus intéressant. Notre choix se porte alors sur le rapport $R=2$, malgré l'activité légèrement plus faible, pour deux raisons : (i) le meilleur rapport donnant une structure HT pure, très bien cristallisée, tout en évitant une précipitation des phases indésirables. (ii) La limite d'intervalle annoncée en littérature ; Pour obtenir une structure de type HT pure, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0.2 et 0.33^{9,34}, soit R compris entre 2 et 4.

- Par ailleurs, la valeur du pH durant la coprécipitation est un paramètre important qui affecte énormément les caractéristiques du support produit. Plus le pH est basique, plus la cristallinité de la structure HT est bonne. Les résultats catalytiques montrent l'influence prépondérante du pH de coprécipitation sur la conversion de CO, et par conséquent sur la taille des AuNPs formées. Les catalyseurs *Au-Mg₂HT(PH₁₀)* et *(PH₁₁)* sont les plus actifs. Si l'on met en parallèle ces observations et les résultats de réactivité obtenus, le pH optimal dans les conditions de préparation choisies est de 10. Notons que ce choix est requis malgré que le catalyseur *Au-Mg₂HT(PH₁₁)* montre une activité sensiblement plus importante, particulièrement à haute température, mais, dans ce cas, l'efficacité de dépôt est inférieure.

✓ Au regard de ces résultats, les conditions optimales retenues lors de cette première étude préliminaire sont les suivantes : $Mg/Al = 2$ et pH de Coprécipitation égal 10.

Dans la recherche des systèmes catalytiques performants dérivés d'HDL, et dans l'espoir est d'améliorer le taux de dépôt de l'or et de générer des particules d'or en taille étroite, stables, et bien dispersées, nous avons opté pour une stratégie différente consistant à insérer plusieurs cations susceptibles d'améliorer la dispersion des AuNPs au sein du HDL (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , ...), en substituant le Mg dans la structure du feuillet.

Deuxième Partie :

III-2. Insertion des différents cations divalents dans la matrice optimisée. Extension à d'autres systèmes HDL [M^{II}-Mg/Al]

But et organisation de la deuxième section de ce chapitre

Nous essaierons alors, dans cette deuxième partie d'étude préalable d'insérer plusieurs cations en substituant le Mg²⁺. Nous nous sommes intéressés à certains « métaux non nobles » comme : Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, et Co²⁺. Ce choix provient d'une part de leur utilisation abondante dans le domaine de la catalyse et d'autre part de leur importante propriété redox leur conférant des propriétés catalytiques spécifiques. L'objectif a notamment été de renforcer les interactions Au-support, afin de stabiliser les NPs d'or et d'améliorer le contrôle de leurs tailles et donc de leurs activités catalytiques. L'idée sous-jacente est que ces cations peuvent jouer un rôle synergie avec l'or et ainsi peuvent conduire aux objectifs visés. De cette façon, on pourra profiter vraisemblablement d'un effet de synergie (M^{II}-Au)-support pour créer un système catalytique multifonctionnel. En effet, la présence de la structure cristalline de HT est l'élément clé pour la sélection des meilleurs systèmes supportés Au-HT.

III-2. Influence de la présence d'un deuxième métal divalent dans le feuillet sur les caractéristiques des supports

Après avoir étudié l'influence de quelques paramètres liés au procédé lors de l'étape de coprécipitation, nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la composition du feuillet sur ses propriétés physiques (cristallinité, surface, stabilité thermique), mais également sur son comportement catalytique, afin d'améliorer la réactivité en oxydation de CO en générant des AuNPs de taille nanométrique.

Notre étude sera focalisée sur les matrices d'HT ternaire synthétisés dans les conditions opératoires optimales obtenues dans la partie précédente puis utilisés pour le dépôt d'or. L'étude des propriétés structurales, texturales et thermiques de ces matrices avant et après l'ajout de l'or sera également présentée. Finalement, l'étude s'orientera vers l'oxydation catalytique de CO en comparant leur efficacité à celle d'*Au-Mg₂HT* de référence. En fonction des résultats acquis par la caractérisation et ceux obtenus en réactivité catalytique, certains supports ont été sélectionnés pour la suite de ce travail.

III-2.1. Préparation et caractérisation des phases de type M^{II}_y/Mg_{1-y} -HT

Dans ce qui suit, après une brève description des protocoles expérimentaux, nous allons présenter la caractérisation concise des différents supports élaborés. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à obtenir la meilleure cristallisation possible.

III-2.1.1. Conditions expérimentales

La stratégie d'élaboration de ces phases HDL est d'insérer les différents cations au sein du feuillet en remplaçant les cations Mg^{2+} . Une série de supports dérivés d'HT de compositions variées M^{II}_y/Mg_{1-y} -HT, avec $M^{II} = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},$ et Mn^{2+} , a été préparée par la méthode de coprécipitation à pH constant égal à 10^{-2} , avec différents rapports M^{II}/Mg , s'étendant de 0.1 à 1 en mole (cf. II.2.1.1.). Cette étude inclut également la préparation d'une autre série d'échantillon avec 50% en rapport atomique en métal M^{II} ($M^{II} = Fe^{2+}$ et Co^{2+}). Le système bimétallique *Mg₂Al-HT* dit « de référence » a été rajouté pour servir de base de comparaison. Nous rappelons que les sels métalliques utilisés sont toujours des sels de chlorures et que le rapport théorique M^{II}_{total}/Al de départ est systématiquement fixé à 2:1.

➤ **Nomenclature des supports** : les supports seront alors nommés M^{II}_y/Mg_{1-y} -HT où y est le pourcentage en métal substitué ($[M^{II}]/[Mg^{2+}+M^{II}]$, en mole) et M^{II} représente le métal divalent inséré.

III-2.1.2. Caractérisations des supports élaborés

A. Structures cristallographiques

La technique de diffraction des rayons X va nous permettre de vérifier si la nature du métal et sa teneur donnent des solides méso-structurés, et de suivre alors les modifications structurales induites par l'insertion d'un deuxième métal à la charpente métallique des HT. Notons que cette étude n'a pas pour but d'effectuer un affinement des paramètres structuraux (étude nécessitant la mesure précise de l'intensité de chaque raie), mais de s'assurer seulement de la structure cristallographique de chaque échantillon et de préciser globalement les paramètres de maille pour la structure étudiée. Une comparaison est faite entre ces matériaux et celle de *Mg₂Al-HT*, pour évaluer si la nature et la teneur en métal inséré permettent d'obtenir des phases bien cristallisées et proches de la structure HT de référence.

Les diffractogrammes RX des différentes séries de supports préparés à teneur variable en métal substitué sont présentés sur la **Figure III-9**. Les données cristallographiques déduites sont rassemblées dans le **Tableau III.5** (en Annexe-A).

A.1. Supports *Ni_y/Mg_{1-y}-HT*

Les diffractogrammes RX pour cette série, reportés dans la **Figure III-9.A**, révèlent la présence d'une phase unique typique d'une structure HT pure (fiche JCPDS : 01-089-0460)^{6,15,35-37}. De plus, aucune autre phase n'a été décelée sur ces diffractogrammes, montrant la pureté de ces matrices.

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de raies (001) et (110) fines et très bien définies, caractéristiques d'un matériau bien cristallisé. La présence des raies de diffraction (110) et (113) bien différenciées explique bien la stabilité structurale de la matrice au cours de chaque phase de synthèse. Cependant les défauts d'empilements restent présents.

Par ailleurs, quelle que soit la teneur en nickel, tous les diffractogrammes RX sont semblables et aucune modification de la phase HT n'est constatée. La substitution isomorphique du magnésium par le nickel ne semble donc pas influencer l'architecture structurale de HT^{13,38}.

Comparés à la phase de référence *Mg₂Al-HT*, tous les pics de diffraction de *Ni_y/Mg_{1-y}-HT* sont un peu élargis (valeurs de FHMW, **Tableau III.5**). Un léger désordre peut expliquer l'élargissement des raies principales, ou encore une distorsion de la structure cristalline suite à l'incorporation du Ni, comme déjà annoncés par certains auteurs³⁸.

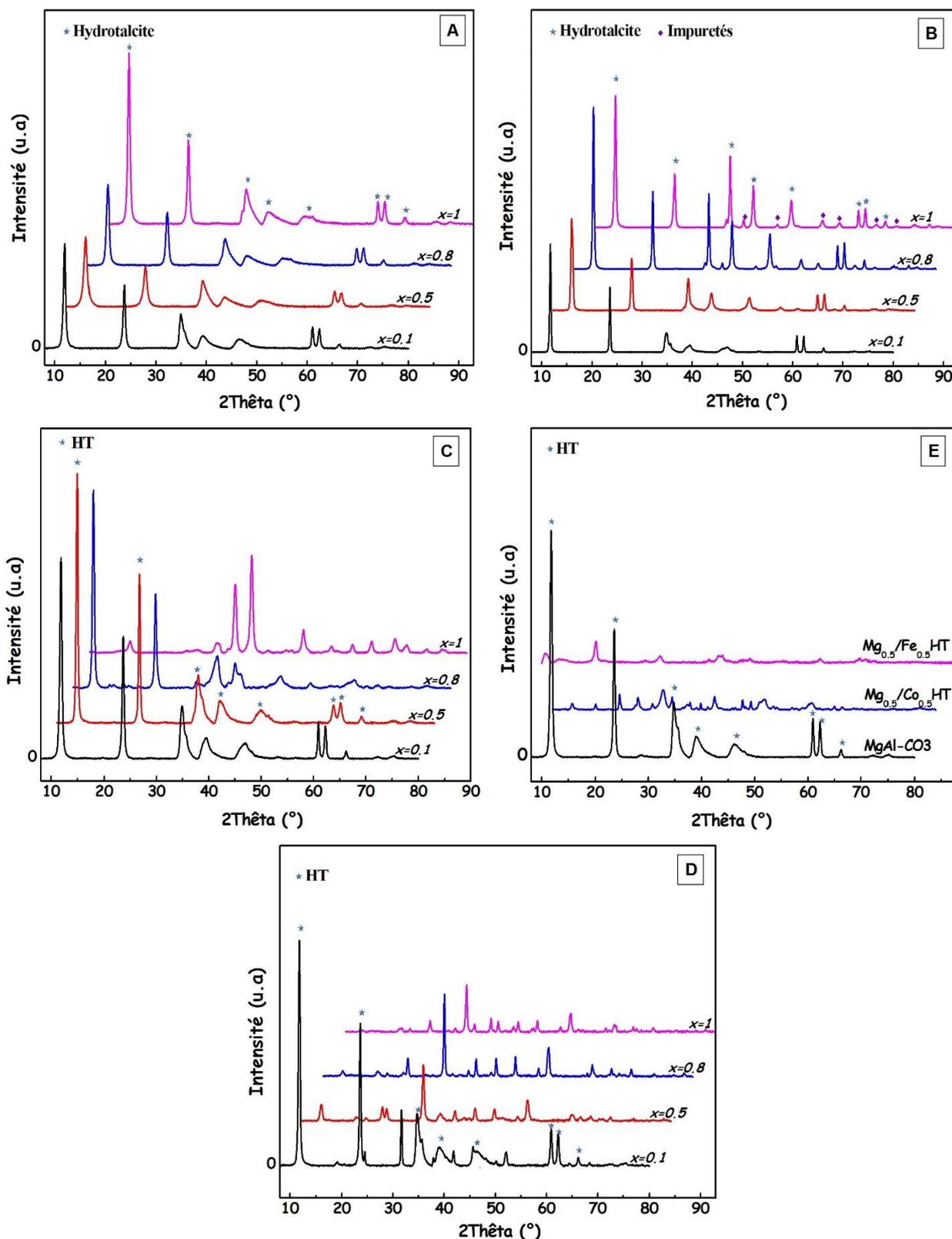


Figure III-9. Diffractogramme RX des phases préparées en variant la teneur en métal substitué, avec $M^{II} = :$ (A) Ni²⁺, (B) Zn²⁺, (C) Cu²⁺, (D) Mn²⁺ et (E) Mg²⁺, Fe²⁺ et Co²⁺, à un rapport ratio M^{II} totaux/Al constant égal à 2.

NB : sont indexées avec des astérisques les raies relatives à la phase Hydrotalcite.

Les valeurs de la distance interlamellaire (d_{003}) déduites, présentées dans le **Tableau III.5**, sont caractéristiques d'une phase HT intercalée par des ions CO_3^{2-} , et qui s'étend entre $d = 7.4$ à 7.7\AA , en accord avec celles données dans la littérature ^{5,10,11,38}.

Le paramètre (c) est déduit de la position de la raie (003) tandis que le paramètre (a) découle de la position de la raie (110) ³⁹ et qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet ¹⁸. Ce dernier est très sensible à la nature des cations de la couche et par conséquent très affecté par des différences dans les rayons cationiques des métaux insérés dans le feuillet ⁴⁰. C'est sur cette grandeur que nous nous basons pour apprécier l'évolution au cours de la synthèse. La variation de ces deux paramètres de maille en fonction de la teneur en Ni est répertoriée dans le **Tableau III.5**.

Bien que leurs structures cristallographiques soient identiques, les distances métal-métal, (a), sont plus petites pour les supports riches en nickel comparées à celles du matériau en faible teneur en nickel. Par conséquent, la valeur la plus élevée de (a) a été obtenue pour le catalyseur sans nickel. Ce résultat est surprenant car le rayon ionique de Ni^{2+} (0.72\AA) est légèrement plus large de celui de Mg^{2+} (0.65\AA). En tous cas, les valeurs de (a) obtenues sont dans la gamme généralement rapportée pour les phases HDL avec M^{2+} et M^{3+} dans les couches brucite ⁴¹ et celles rapportées pour la phase MgAl-CO_3 ($a = 3.045\text{\AA}$, $c = 22.70\text{\AA}$) ¹⁸.

Soulignons aussi que le paramètre (c) varie de façon aléatoire avec le taux de nickel, bien que l'espèce intercalée reste des anions carbonate ; cette différence est évidemment liée soit aux taux d'hydratation ou aux différentes forces existantes entre feuillet-espace interfoliaire.

L'application de la formule de Scherrer permet d'apprécier la taille des cristallites, les valeurs estimées sont données dans le **Tableau III.5**. La plus faible valeur est observée pour l'échantillon à 50% en Ni.

A.2. Supports $\text{Zn}_y/\text{Mg}_{1-y}\text{-HT}$

Les diffractogrammes RX des phases préparées à différentes teneurs en zinc sont présentés sur la **Figure III-9.B**. Le **Tableau III.5** (voir *Annexe-A*) résume les caractéristiques structurales de ces supports.

Comme précédemment, les profils DRX sont relativement similaires, traduisant la formation de la phase HT avec toutes les raies caractéristiques de cette structure ⁴². On note également la présence des raies de diffraction fines bien définies, typiques d'un matériau bien cristallisé, en

particulier pour les échantillons contenant une faible teneur en zinc. Aucune autre phase n'est détectée pour ces teneurs faibles. Nous pouvons dire alors que dans ce cas la substitution du magnésium par le zinc dans le feuillet d'hydroxyde n'a pas une grande influence sur la cristallinité du matériau obtenu. De façon naturelle, l'ion Mg^{2+} est remplacé isomorphiquement par Zn^{2+} dans les couches de type brucite.

Toutefois, la cristallinité des phases HDL produites est sensiblement fonction du rapport atomique Mg/Zn ⁴³. Une augmentation de l'intensité des pics est observée pour la teneur la plus élevée en Zn. Par contre, l'accroissement de la teneur en zinc affecte légèrement la cristallinité avec un certain élargissement des raies, traduisant une cristallinité assez faible. Ceci pourrait être liée à la quantité élevée en zinc dans la structure, qui peut causer une distorsion dans les couches en raison de l'accroissement de charges positives et qui conduit à une répulsion entre les couches^{44,45}.

De plus, à ces teneurs élevées à côté de la phase HT, il apparaît des nouvelles phases amorphes d'impuretés d'intensité plus faible vers $\sim 24, 38, 44, 53, 57, 64, 71$ et 74° en 2θ , leurs intensités relatives varient évidemment avec le pourcentage en zinc. Dont la position est compatible avec celle des raies principales de $Zn(OH)_2$ mais en faibles proportions ($2\theta = 21.99^\circ$), ou $ZnCO_3$ ($2\theta = 32.53^\circ$) ou encore avec la formation de la phase ZnO ^{43,46} qui est observée généralement comme doublet vers 2θ à 32° (faible) et 36° , une deuxième raie à 47° (faible) et 3 autres faibles vers $56, 62.5$ et 67.6° ⁴⁷. La formation de cette phase est attribuée généralement à la faible teneur en Mg et au rapport atomique Zn/Mg élevé⁴³. Il est également possible de produire des phases gahnites $ZnAl_2O_4$ avec 2 pics supplémentaires à $2\theta = 31.5$ et 57° , ou encore des hydroxydes $(Al(OH)_3, Mg(OH)_2)$ ⁴⁸.

L'analyse des valeurs obtenues (**Tableau III.5**) suggère l'intercalation d'anions carbonate. La légère diminution de la distance d_{003} avec la teneur en zinc peut être liée à l'augmentation de la densité de charge du feuillet, en raison de l'électronégativité élevée du Zn^{2+} par rapport au Mg^{2+} (respectivement 1.66 et 1.29)⁴⁹. Pour laquelle la présence de Zn^{2+} provoque une augmentation de la force de l'interaction électrostatique entre le feuillet et les ions carbonate⁵⁰. On constate aussi qu'une augmentation de la teneur en zinc conduit à une augmentation des valeurs du paramètre (a). Puisque la distance d_{110} renseigne sur la distance inter-cations (métal-métal) dans le feuillet, elle est fonction du rayon de ces cations. Cette différence provient donc du rayon ionique de Zn^{2+} qui est plus grand que celui de Mg^{2+} , et qui sont respectivement de 0.74 et 0.65Å. Par ailleurs, la taille des cristallites semble être directement liée à la quantité en Zn ;

l'ajout d'une quantité importante de Zn qui conduit à une diminution importante de la taille des cristallites ⁴⁹, traduit par un élargissement des raies.

A.3. Supports Cu_y/Mg_{1-y} -HT

Sur la **Figure III-9.C**, sont présentés les diffractogrammes des phases Cu_x/Mg_{1-y} -HT obtenues, les différentes valeurs cristallographiques calculées pour chaque composition sont alors regroupées dans le **Tableau III.5** (en *Annexe-A*).

Excepté pour une teneur en Cu de 100%, tous les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques d'une phase HT interaillée par des anions carbonate. *Pour une faible teneur en cuivre* (de 0.1 à 0.5), les raies sont mieux résolues que celles de la phase riche en cuivre, suggérant un meilleur état de cristallinité. Aucune phase d'impureté n'a été observée, témoignant de la bonne substitution isomorphique de Cu^{2+} en faibles teneurs ⁵¹.

Au-delà de cet intervalle, avec l'augmentation du rapport Cu/Mg, le matériau obtenu présente de larges pics de diffraction, peu intenses résultant d'une structure mal définie et reflétant une cristallinité assez faible. Cette perte de cristallinité est accompagnée par la formation de nouvelles phases amorphes, mal cristallisées à côté de la phase HT ⁵². Notons l'absence de toutes les raies caractéristiques de la phase HT pour la phase riche en cuivre [Cu_1HT], où la phase acquise est totalement amorphe. La position de ces raies est probablement liée à la formation des phases de type malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ vers $2\theta = 45, 54$ et 57° avec la structure HT. Les autres raies peuvent être attribuées à la formation de CuO avec un doublet étroit vers $36-39^\circ$ et d'autres pics faibles à $49, 58.5, 62.65$ et 67° ou encore à $Cu(OH)_2$ ^{48b}.

Les valeurs de la distance d_{003} calculées (**Tableau III.5**), pour les phases contenant 0.1, 0.5 et 0.8 en Cu, sont compatibles avec une intercalation des anions carbonate ^{49,53}. Par ailleurs, une augmentation du paramètre de maille (a) est observée avec l'augmentation de la teneur en Cu de 0.1 à 0.5, suivie d'une contraction avec la teneur en cuivre. Ce résultat est surprenant, car Cu^{2+} (0.69Å) a un rayon ionique légèrement supérieur à celui de Mg^{2+} (0.65Å). Ce phénomène peut être expliqué en partie par l'effet Jahn Teller selon lequel les ions Cu^{2+} conduisent à la formation d'octaèdres de groupements hydroxyles déformés ^{15,54}, entraînant par là même une augmentation du paramètre (a).

En outre, la taille approximative des cristallites selon l'équation de Scherrer semble dépendre de la composition de la phase HT, elle augmente de 17 à 20 nm si la quantité en Cu augmente

de 0.1 à 0.5 (en mole), suivie par une diminution de 28 à 11 nm pour un haut pourcentage allant de 0.8 jusqu'à 1 en Cu^{51,52}.

En résumé, d'après ces résultats, nous pouvons conclure que malgré que le rayon de Cu²⁺ soit approprié pour la préparation des phases HDL, une proportion importante se retrouve incluses dans des phases indésirables. Le rapport Cu/Mg doit donc être inférieur ou égal à 1:1⁵⁰ car dans ce cas, les ions Cu²⁺ se placent dans les sites octaédriques non déformés de la couche brucite. Lorsque ce rapport est supérieur à cette valeur, une partie des ions Cu²⁺ peut se placer dans des octaèdres déformés et donner ainsi des hydroxydes de cuivre⁵⁵.

A.4. Supports Mn_y/Mg_{1-y}-HT

La **Figure III-9.D** rassemble les diffractogrammes des rayons X des différentes phases **Mn_y/Mg_{1-y}-HT** préparées, les données structurales déduites sont rassemblées dans le **Tableau III.5** (en *Annexe-A*). Au vu des courbes obtenues, deux tendances apparaissent :

La phase HT est obtenue seulement à faible teneur en Mn égale à 0.1 (en mole), le diffractogramme montre des raies relativement fines caractéristiques d'une phase assez bien cristallisée. En outre, à côté de la phase HT formée nous voyons la présence de quelques impuretés le plus souvent de type MnOOH⁵⁶, MnCO₃⁵⁷ ou (Mg,Mn)(OH)₂⁵⁶.

Pour les teneurs supérieures à 0.1 en Mn, la phase HT est totalement absente et aucun pic caractéristique de cette structure n'est décelable. Il est difficile à séparer les différentes phases existantes. Ainsi tous les pics de la phase HT sont remplacés par des larges pics peu intenses, mal définis, caractéristiques de la formation des phases amorphes d'impuretés. Par ailleurs, il est bien connu que la stabilité thermique de Mn-HDL est inférieure à celle des autres HDL du fait que l'oxydation de Mn²⁺ à Mn³⁺ est favorisée en milieu basique⁵⁷. De plus, les quelques ions de Mn qui existent sur la surface des feuillets sont oxydés par l'oxygène de l'air durant le prétraitement des HDL comme le lavage, le séchage ou la calcination ; la couleur change de blanche à noir marron avec la température de séchage, phénomène qui n'est pas alors observé pour les autres HDL. De ce fait, la cristallinité de **Mn_y/Mg_{1-y}-HT** dépend fortement de la température de traitement, le seul moyen d'obtenir une phase Mn-HT bien cristallisée avec une substitution isomorphique de Mn dans le feuillet est de limiter la quantité de Mn⁵⁷ et de sécher ou de calciner le produit obtenu à basse température en atmosphère inerte.

A.5. Les autres familles de supports $M^{II}_{0.5}/Mg_{0.5}-HT$ ($M^{II}=Fe^{2+}$ et Co^{2+})

Les diffractogrammes RX des phases [$Fe_{0.5}/Mg_{0.5}-HT$] et [$Co_{0.5}/Mg_{0.5}-HT$] sont montrés sur la **Figure III-9.E**. Pour comparaison, celui de la phase Mg_2Al-HT est également représenté sur la même Figure.

Pour les 2 phases, on observe plusieurs épaulements peu marqués et d'autres raies très larges non-identifiées, de faibles intensités et qui ne permettent pas de conclure catégoriquement à la formation d'une phase HT. Ces deux composés sont très mal cristallisés et cette teneur en métal provoque alors une perturbation de la structure attendue et un arrangement désordonné. Ce changement observé seulement à ces teneurs élevées peut être expliqué par le fait que les HDL contenant certains cations divalent comme Co^{II} , Fe^{II} et Mn^{II} s'oxydent facilement et une oxydation spontanée se produit durant l'étape de chauffage. Dans ce type de composés, et comme nous le verrons plus tard (ATG), l'étape de déshydroxylation (entre 250-400°C) est facilitée et s'effectue à des températures bien inférieures⁵⁸⁻⁶⁰.

Les phases formées pour le matériau à base de fer, peuvent être attribuées à $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ou encore FeO ou Fe_2O_3 . L'apparition de ces impuretés est liée principalement à la concentration relativement élevée en Fe (0.5 en mole). Notons ici, qu'une cristallinité assez bonne a été remarquée dans certains travaux pour des pourcentages très faibles en fer inférieurs à 0.06^{61,62}.

Pour le support contenant du Co, les raies observées vers $2\theta=36.8, 44, 52$ et 61° sont typiques de CoO ⁶³⁻⁶⁵. Les autres phases formées peuvent être des hydroxydes de cobalt ($CoOOH$) ou de $(Mg, Co)(OH)_2$ ⁶⁶.

Comparaison des résultats

En général, il existe toujours une grande similitude entre le diffractogramme des phases élaborées $M^{II}/Mg-HT$ et celui de la phase HT pure, en particulier à faible teneur en métal. Cependant des différences structurales et de cristallinité en fonction de la nature du métal mis en jeu sont observées. On note en particulier dans le cas de l'utilisation de Ni et Zn (**Figure III-9.A et B**) que les diffractogrammes montrent une cristallinité très élevée typique d'un matériau très bien cristallisé et ceci quelle que soit la teneur en métal.

Par ailleurs, la structure des autres phases obtenues, dans le cas d'utilisation de Cu et Mn (**Figure III-9.C et D**), est influencée par la quantité de cations substitués, une cristallinité assez faible est constatée avec des phases amorphes formées pour les échantillons riches en métal.

Pour les autres métaux (Fe et Co, 50% en mole) tous les pics caractérisant la phase HT sont absents et la structure obtenue est totalement amorphe.

Notons enfin, et à titre comparatif, que pour toutes les séries étudiées et pour une teneur égale 0.5 en métal substitué, la taille moyenne approximative des cristallites T_{003} des phases HDL, estimée par l'équation de Scherrer, semble dépendre de la composition (**Figure I.10**), la taille la plus petite étant enregistrée pour le support à base de Ni.

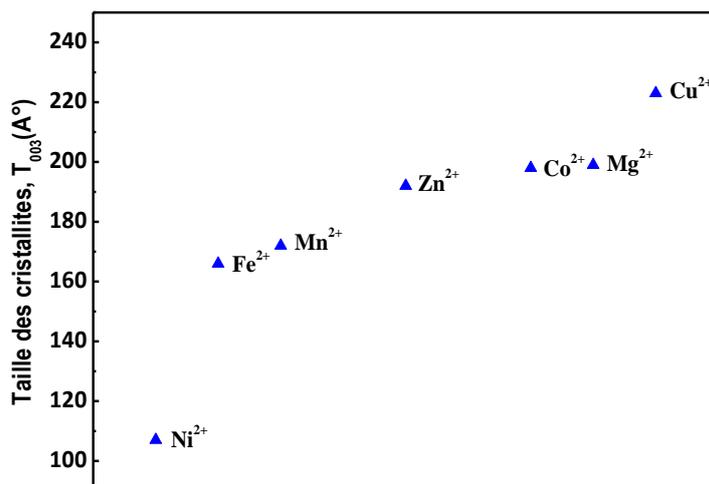


Figure I-10. Effet de la teneur en métal substitué sur la taille des particules.
Le pourcentage en métal égale 0.5 (en mole).

III-2.2. Élaboration, caractérisation physicochimique et sélection des systèmes catalytiques cibles pour l'oxydation de CO

Après avoir exposé un rappel succinct des conditions de synthèse et du protocole suivi pour doper l'or, nous présenterons les résultats de caractérisations physicochimiques des catalyseurs élaborés. Puis nous exposerons les résultats des tests catalytiques en réaction d'oxydation de CO. Le catalyseur *Au-Mg₂HT* « de référence » servira de base de comparaison pour la réaction étudiée. Enfin une analyse du lien entre les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques nous permettra de sélectionner le meilleur catalyseur.

III-2.2.1. Préparation des catalyseurs d'or

Le support choisi pour cette série de catalyseurs est celui préparé avec une teneur en métal substitué égale 0.5 (en mole) préalablement séché l'étuve à 100°C pendant 4h. La teneur en or est toujours fixée à 2% (en pds), la concentration du sel d'or est de 1 mmol.L⁻¹ dans toutes les préparations. L'ensemble de ces préparations a conduit à des familles de catalyseurs d'or

dérivés d'HT qui seront caractérisées dans le paragraphe **III.2.2.2**. Rappelons que l'objectif ici est de comparer la réactivité de ces catalyseurs en fonction de la nature du métal inséré dans la structure HT et non plus l'étude de l'effet de la teneur en métal.

➤ **Nomenclature des catalyseurs :** Dans un souci de clarté, le système de nomenclature $Au-M^{II}_{0.5}/MgHT$ a été adopté. Où M^{II} désigne la nature du métal inséré.

III-2.2.2. Caractérisations des catalyseurs

A. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote

Nous avons rassemblé dans la **Figure III-11** les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des différents catalyseurs élaborés. A titre comparatif, les isothermes de leurs supports parents sont également présentées. Les données correspondantes sont alors consignées dans le **Tableau III.6** (cf. *annexe-A*). La comparaison de ces données permet donc de mettre en évidence l'effet de la présence d'or et la nature du métal inséré sur la texture de ces catalyseurs.

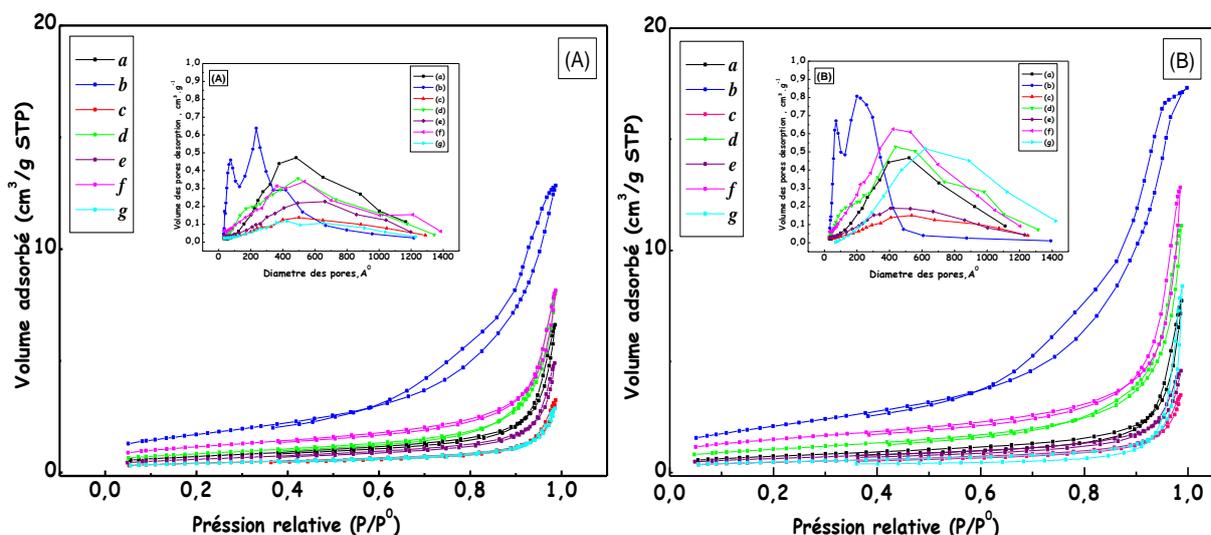


Figure III-11. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et évolution de la distribution des diamètres des pores (inséré en haut) des : (A) $M^{II}_{0.5}/MgHT$ et (B) $Au-M^{II}_{0.5}/MgHT$ avec $M^{II} =$ (a) Mg^{2+} , (b) Ni^{2+} , (c) Zn^{2+} , (d) Mn^{2+} , (e) Cu^{2+} , (f) Fe^{2+} et (g) Co^{2+} .

Avant le dépôt de l'or (Figure III-11.A) l'allure de toutes les isothermes est de type **IV**, caractéristique des matériaux mésoporeux, avec une boucle d'hystérèse de type H_3 ^{6,29,30} caractéristique des solides ayant des pores qui se présentent sous forme de fentes. Pour le support à base de nickel, le saut de condensation capillaire est très abrupt, signifiant des tailles de pores très homogènes ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des

pores (**Figure III-11.A**, en haut). Les résultats regroupés dans le **Tableau III.6**, permettent de mettre en évidence l'effet de la présence du cation en substitution sur les propriétés texturales, en particulier sur les valeurs des aires spécifiques. Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces valeurs :

La surface spécifique des échantillons apparaît être dépendante de la composition des feuillets, elle varie selon la nature du métal substitué. Pour les supports à base de Ni, Mn et Fe, l'insertion des métaux dans le feuillet induit une nette augmentation de la surface spécifique. Le matériau à base de Ni possède la surface spécifique la plus élevée soit $137 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que celle des matériaux à base de Zn et Co présentent la plus faible surface de la série, elle se situe autour de $32 \text{ m}^2/\text{g}$; la même tendance est observée pour le volume poreux.

La détermination de la taille des pores par porosimétrie d'adsorption d'azote va permettre également de mieux appréhender les différences entre les six familles de matériaux. La distribution poreuse des différents supports déduite de l'isotherme d'adsorption est alors représentée sur la **Figure III-11.A** (inséré en haut).

D'une manière générale, le diagramme de répartition de la taille des pores montre la présence à la fois de micropores (diamètre inférieur à 25 \AA) en très faibles proportions et surtout de mésopores (diamètre compris entre 25 et 500 \AA). La distribution en taille de pores pour la phase *Mg₂Al-HT* est relativement large allant de la microporosité à une taille d'environ 80 nm . Elle se présente sous la forme de courbe gaussienne, avec un maximum centrée vers 43 nm . Pour les autres supports, hormis pour le support à base de Ni, des profils assez similaires sont observés, traduisant une répartition des pores quasi-identique. Les courbes se présentent sous la forme de gaussiennes avec un maximum vers 50 nm . Pour le support à base de Ni, nous observons un profil différent avec une distribution étroite et bimodale : un épaulement de petite quantité de pores vers 7.5 nm de diamètre et une quantité plus importante de pores dont la taille est centrée autour de 24 nm .

Après le dépôt de l'or, aucune modification de l'allure des isothermes n'est décelée (**Figure III-11.B**). Tous les catalyseurs montrent une isotherme de type **IV**²⁷, confirmant la mésoporosité des catalyseurs élaborés. De même, la forme de l'hystérèse, pour toute la série de catalyseurs étudiés est sensiblement la même que celle des supports vierges. Les propriétés texturales des supports n'ont pas alors affecté par le procédé de dopage et le catalyseur garde les propriétés de surface de leur support parent confirmant bien ce qu'on a trouvé auparavant.

L'analyse des résultats d'aire spécifique, présentée dans **Tableau III.6**, montre que, pour toute la série de catalyseurs, elle reste du même ordre de grandeur que celle des supports correspondants, bien qu'une légère augmentation soit constatée, ce qui peut signifier que l'or peut participer à la surface spécifique obtenue. À ce stade, il est bien de signaler que l'augmentation la plus importante est observée pour le catalyseur d'or à base de nickel (~23%, passant de 137 à 169 m²/g). Un effet semblable de la présence de l'or est constaté également dans les catalyseurs à base de Mn et de Fe, la surface spécifique augmentant de 20 et 29 %, comparée au matériau blanc, alors que la plus faible augmentation est obtenue pour le catalyseur de référence *Au-Mg₂HT* avec seulement 3%.

Pour le volume et la taille des pores, nous notons que le dépôt d'or n'affecte pas significativement ces deux paramètres, comme le laissait prévoir l'observation directe des isothermes. Par ailleurs, l'analyse des valeurs du volume poreux obtenu après dépôt de l'or, présentée dans le **Tableau III.6**, excepté pour *Au-Cu_{0.5}/MgHT*, montre que bien que l'opération de dépôt conduise à une augmentation du volume poreux, la forme de la distribution de la taille de pores n'est pas modifiée de manière significative. Par exemple, nous constatons que le volume poreux accuse une augmentation de 25% lors du greffage de l'or sur le catalyseur à base de Ni. L'augmentation du volume poreux la plus marquée est enregistrée pour le catalyseur préparé à base de Co, soit 67%. Par contre pour le catalyseur à base de Cu, une légère diminution est observée soit ~7% ; ceci pourrait être une indication de la présence de l'Au, occupant une partie du volume poreux.

Comme pour les supports, nous avons modélisé la distribution de diamètres de pores selon la méthode **BJH**, les courbes obtenues sont également présentées dans la **Figure III-11.B** (*inséré en haut*). Pour tous les catalyseurs, le profil de la courbe de distribution en taille des pores garde globalement la même allure après l'étape de dépôt de l'or.

En résumé, pour l'ensemble des catalyseurs, l'analyse montre que la surface est très peu modifiée après le dépôt de l'or, et ce quelle que soit la nature du métal inséré ; le catalyseur produit garde alors les propriétés de porosité de leur support parent.

B. Étude structurale

Après avoir établi l'évolution de la surface spécifique des catalyseurs élaborés, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée afin de s'assurer de la structure cristallographique et de la cristallinité des catalyseurs et ainsi, de voir les modifications induites sur la structure

lamellaire après l'ajout de l'or. Les profils **DRX** des différents catalyseurs sont alors présentés sur la **Figure III-12**, celui de la phase $Au-Mg_2HT$, pris comme référence, est également inséré sur la même Figure à titre de comparaison. Les données déduites de ces diffractogrammes sont rassemblées dans le **Tableau III.6** (en Annexe-A).

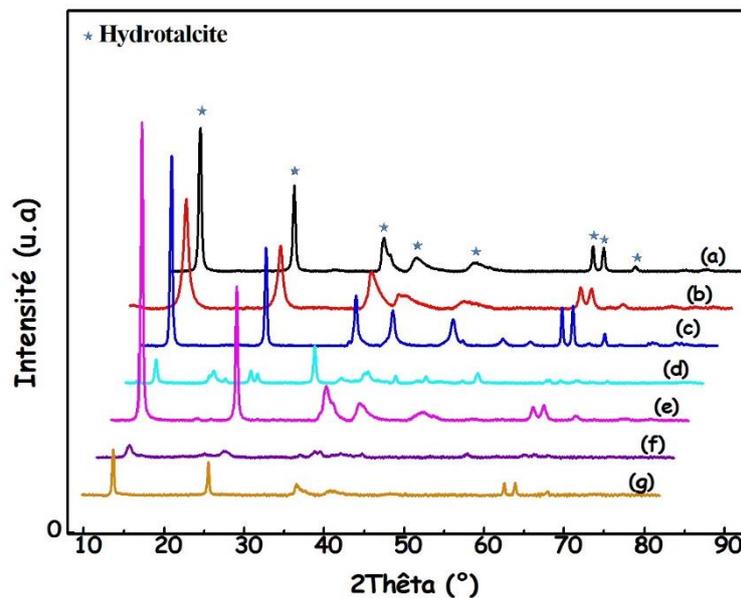


Figure III-12. Comparaison des diffractogrammes RX enregistrés de la série de catalyseurs $Au-M^{II}_{0.5}/Mg_{0.5}HT$ avec $M^{II} =$: (a) Mg^{2+} , (b) Ni^{2+} , (c) Zn^{2+} , (d) Mn^{2+} , (e) Cu^{2+} , (f) Fe^{2+} , (g) Co^{2+} .

L'allure du diffractogramme est peu altérée par le dépôt d'or et des structures très voisines avant et après dépôt sont alors observées. De même, la cristallinité de supports ne paraît pas être affectée par le dépôt d'or et les catalyseurs gardent les propriétés structurales des supports parents, ce qui valide ainsi la conservation de la structure et confirme bien les résultats obtenus dans la partie précédente. Mais les modifications observées entre les catalyseurs sont en fonction de la composition de feuillet, en accord avec la série de supports.

Le diffractogramme des catalyseurs d'or à base de Zn et Cu présentent toutes les raies caractéristiques de la phase HT pure intercalée par des ions CO_3^{2-} ; ces raies sont fines, intenses et très bien différenciées, traduisant une bonne cristallinité pour ces deux matériaux. La même observation est faite pour la phase à base de Ni, bien que les raies soient ici relativement assez larges et moins intenses, traduisant une cristallinité moins bonne que celle des deux catalyseurs cités auparavant. En outre, pour les trois catalyseurs, aucune trace d'impureté n'est détectée montrant la pureté de ces catalyseurs.

Le diagramme RX du catalyseur à base de Co montre une amélioration de la cristallinité après l'ajout de l'or. La présence de la phase HT est ici identifiée, mais l'intensité des raies est très

atténuée et on observe également la formation d'autres phases d'impuretés amorphes en fortes proportions. Pour les catalyseurs d'or à base de Mn et de Fe, le diagramme présente des raies très larges et très peu marquées, ce qui ne permet pas de conclure à la formation d'une structure de type HT, cette phase est plutôt amorphe, comme déjà observé avant le dépôt de l'or.

Les différents paramètres cristallographiques calculés, à savoir la distance interlamellaire, les paramètres de mailles (a) et (c) ainsi la taille des cristallites, donnés dans le **Tableau III.6**, ne paraissent pas affectés par le procédé de dopage et restent proches de ceux des précurseurs. Les valeurs de la distance interfeuillettes déduites sont caractéristiques de phases HT intercalées par des ions CO_3 ^{2,10,11}. Par ailleurs, aucune des raies correspondant aux entités métalliques de l'or ; situées vers $2\theta = 38, 44.5, 64.5$ et 77.5 \AA , n'a été observée, comme attendu en raison soit leur superposition avec les larges raies de la phase HT, ou de leur présence en très faible quantité, ou aussi possible de la faible taille des cristallites.

En résumé, les caractérisations **DRX** réalisées sur les différents matériaux renforcent donc les observations de la mesure **BET**, et que le dépôt de l'or n'affecte pas significativement la texture des matériaux, ce qui peut être une indication que l'or est dopé sur la surface.

C. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique (**ATG-TD**), qui permet d'apprécier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, a été réalisée avec un chauffage sous flux d'air à 30 ml.min^{-1} de 25°C à 900°C ($10^\circ\text{C.min}^{-1}$). Les thermogrammes des catalyseurs sont représentés sur la **Figure III-13**. Ceux de certains supports sont également donnés sur la **Figure III-14**, à titre comparatif. Sur chacun des graphes enregistrés, nous avons reporté, à la fois la courbe de perte de masse (TG) et celle de la dérivée (TD) en fonction de la température, afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications du matériau analysé. Le **Tableau III.6** (cf. annexe-A) résume les données quantitatives issues de ces thermogrammes rapportés.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) superposées de la série de catalyseurs, présentées sur la **Figure III-13**, montrent plusieurs pertes de masse bien différenciées comme habituellement recensé dans la littérature^{6,14,18,21,57, 67-70}. Il est ainsi généralement admis que ces matériaux se décomposent en trois étapes, avec trois signaux endothermiques apparaissant distinctement vers $200, 500$ et 700°C , auxquels correspondent des pertes de masse significatives, à savoir⁷¹ :

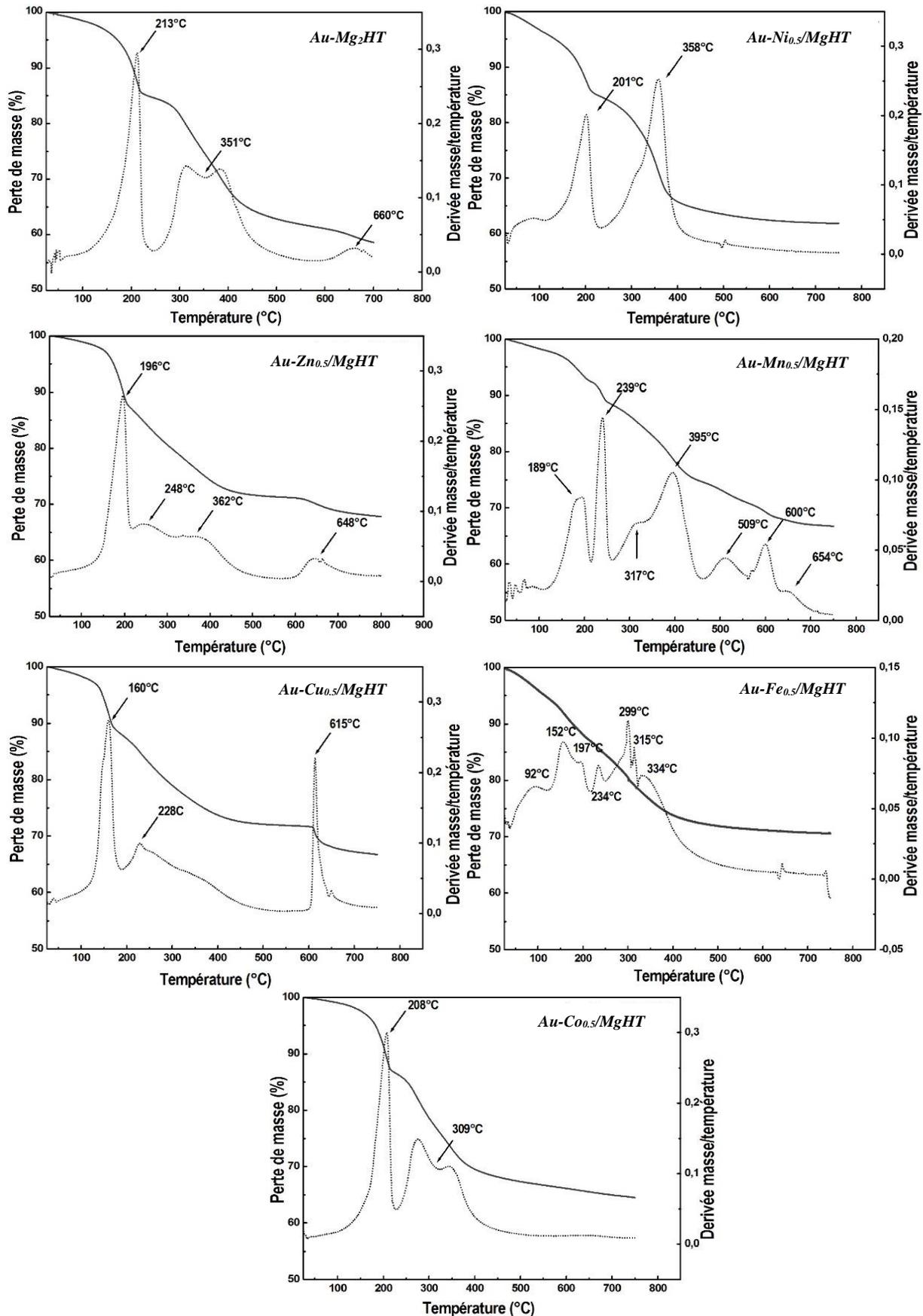


Figure III-13. Thermogrammes de la série de catalyseurs support Au-M^{II}_{0.5}/MgHT, (—) perte de masse ; (---) dérivée de la perte de masse. Conditions d'analyse : rampe de 10 °C/min sous un flux d'air.

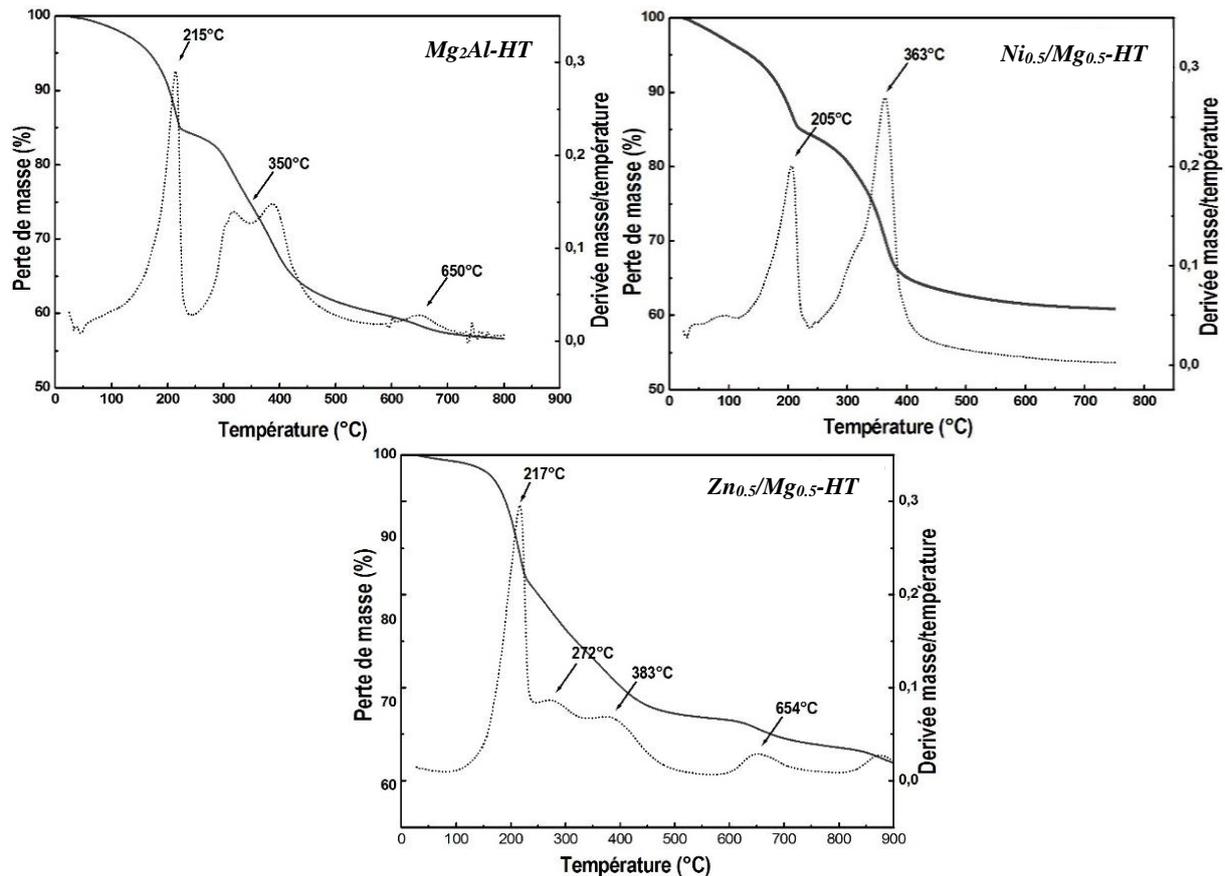


Figure III-14. Courbes ATG (line continue) et ATD (line pointillée) de quelques supports élaborés $M^{II}_{0.5}/Mg_{0.5}\text{-HT}$.

- **La première étape** qui se produit de la température ambiante jusqu'à 250°C, correspond essentiellement à la perte : (i) des molécules d'eau physisorbée (déshydratation), faiblement liées à la surface du matériau ; elle varie donc en fonction de la température de traitement préalable, et (ii) de l'eau intercalée ou interfoliaire.

- **Une deuxième perte de masse** plus importante est enregistrée entre 250 et 500°C, représentant environ 25% de la perte totale, correspond essentiellement à la perte des groupements hydroxyle^{39,72}, ce processus de déshydroxylation s'accélérait fortement entre 250°C et 320°C. La différence de forces existantes entre la couche brucite et les OH⁻ est la cause principale de la différence observée de la valeur de la température de décomposition des échantillons. Au-delà de 300°C, la perte de masse est associée à la fin de la déshydroxylation et au début de la décomposition des carbonates interfoliaires (~400°C)^{73,74}. Bien évidemment, cette description ne correspond pas véritablement à la réalité, les événements thermiques étant généralement progressifs et difficiles à séparer clairement, ces étapes de décomposition se superposent et interfèrent entre elles. Toutefois, ces pertes de masse sont bien différenciées pour certains

échantillons tandis que pour d'autres il y a seulement une large perte qui indique que ces 2 phénomènes ; déshydroxylation des feuillettes et décarbonation, ont lieu de manière simultanée. Cette étape de perte conduit généralement à l'amorphisation, l'effondrement de la structure lamellaire et la formation d'oxydes métalliques mixtes le plus souvent sous forme de $M^{II}O$ ⁷⁵.

- Pour certains matériaux, on peut noter la présence d'une **dernière perte de masse** faible à plus haute température, située vers 700°C, liée au départ des ions carbonate résiduels ; ces anions sont proches des couches de type brucite formant des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle qui nécessitent dès lors une énergie un peu plus conséquente pour se rompre ⁷⁶. Cette étape conduit aussi à l'effondrement total de la structure lamellaire avec formation des oxydes mixtes sous forme $M^{II}O$ ou en grande partie sous forme de spinelles ($M^{II}Al_2O_4$) ⁷⁵.

Pour mieux apprécier l'évolution structurale, des études cristallographiques DRX *in situ* en fonction de la température, ont été effectuées ailleurs sur des phases de type HDL ⁷⁷. Ils ont démontré que :

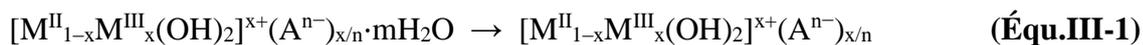
– **De 100 à 300 °C** se produit une contraction de la distance interlamellaire, durant le processus de déshydratation ⁵⁷, et une déshydroxylation partielle. Cela se traduit par une baisse d'intensité et un élargissement des raies de diffraction et la création d'un désordre partiel de la structure. La structure en feuillettes est conservée jusqu'à environ 300°C ⁴¹.

– **de 350 à 400 °C** les raies de diffraction (00l) correspondant à la séquence d'empilement sont quasiment éteintes. Les raies (110) et (113) liées à la structure interne des feuillettes s'atténuent. Une phase principalement amorphe est alors formée.

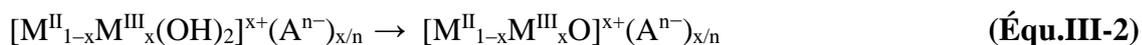
– **Au-delà de 600 °C**, la formation de $M^{II}O$ et de phases spinelles $M^{II}M^{III}_2O_4$ est privilégiée.

Les étapes de composition thermique sont donc résumées par les équations (III-1 à III-4) ⁷⁵ :

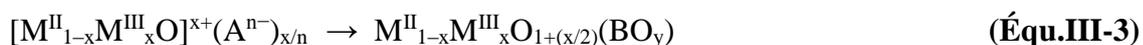
(1) *Déshydratation* (100–250 °C) :



(2) *Déshydroxylation* (350–450 °C) :



(3) *Décomposition d'anions* (420–470 °C) :



(4) Formation d'oxydes mixtes :



Où $M^{II}O$ est l'oxyde du métal divalent ($\sim 450^\circ\text{C}$) et $M^{II}M^{III}_2O_4$ est l'oxyde mixte de la phase spinelle ($\sim 700^\circ\text{C}$), et BO_y désigne les espèces d'anions décomposés.

L'examen des données présentées dans le **Tableau III.6** montre que pour toute la série des échantillons analysés, la perte de masse totale enregistrée est d'environ 40% de la masse totale prélevée pour analyse. Par ailleurs, l'analyse des courbes montre que la forme ainsi que la position de ces étapes de perte sont fonction de la composition de la structure HT ; c.-à-d. de la nature du métal constituant la charpente métallique du feuillet brucite.

Pour le catalyseur *à base de nickel*, la décomposition se résume en deux étapes : i) déshydratation (perte de masse env. 36.5 %, endotherme vers 200°C), ii) désydroxylation et perte des anions carbonate, (perte de masse env. 63.5 %, endothermes à 310 et 358°C).

Dans le cas de *Au-Zn_{0.5}/MgHT*, le thermogramme montre une perte de masse continue dès le début du chauffage qui se poursuit jusqu'à la fin de décomposition de la deuxième étape de perte. Cette dernière semble être plus diffuse que dans les autres cas et est semblable aux deux phénomènes discutés auparavant (désydroxylation et décomposition des carbonates).

La même remarque peut être faite pour le catalyseur *contenant le Cu* où il n'y a pas non plus de frontière nette entre les étapes de la décomposition thermique. D'autre part, il semble que l'introduction de cuivre induise une légère diminution de la température de perte de l'eau interstitielle (160°C). Par ailleurs, la troisième perte de masse intervient vers 600°C et elle est plus intense, ce qui peut probablement être associé à une transformation de la structure en oxydes mixtes ou en phases spinelles, ou encore qui peut traduire une réduction thermique partielle du cuivre ⁷⁸. Des réductions similaires ont déjà été observées pour des oxydes mixtes provenant de la calcination d'HDL ternaires de type Cu-Mg-Al ^{79,80}.

Sur le diagramme des catalyseurs d'or *à base de Mn*, nous pouvons observer différents phénomènes de nature endothermique. Les pics entre 150 et 400°C correspondent essentiellement à l'élimination de l'eau de constitution puis à la désydroxylation et enfin à la perte des anions carbonate. Le phénomène observé entre 200 et 250°C , correspond à la décomposition de HT en MnO_2 . Notons que cet oxyde est instable au-delà de 250°C et se transforme progressivement en trioxyde de manganèse (Mn_2O_3). Les larges pics observés dans l'intervalle $250-450^\circ\text{C}$ peuvent être dus à la décomposition de la phase HT et de quelques

espèces des phases impuretés comme le $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ou MnCO_3 ⁵⁷. Par ailleurs, et comme pour le catalyseur précédent, l'apparition des faibles pics à haute température peut être lié en partie de la réduction du Mn hors des phases spinelles.

Pour le catalyseur d'or *à base de fer*, plusieurs pics sont observés dans la gamme de 100 à 450°C, qui sont attribués à la déshydratation, la déshydroxylation du feuillet et une perte des anions de compensation ainsi la formation des oxydes mixtes amorphes. Les températures soient légèrement plus faibles, ce qui est lié, d'après certains travaux, à la facilité de l'oxydation de composés à base de Fe (auto-oxydation spontanée) comme pour d'autre métaux (Co, Mn...)⁵⁸⁻⁶⁰.

Si ces thermogrammes nous donnent des informations sur la modification structurale des phases HT, il est aussi important d'étudier cet effet de température *après l'ajout de l'Au*. Le dépôt de l'or ne paraît pas influencer sur le profil du thermogramme. Tous les supports présentés montrent des profils *ATG-TD* similaires à ceux des catalyseurs correspondants. Bien qu'une faible stabilité thermique soit obtenue après l'addition de l'or, traduisant le décalage marqué des sommets des pics endothermiques vers les basses températures, et qui varie selon la nature du métal inséré. Ce qui peut être une indication de la forte interaction Au-support qui affaiblit les interactions entre les métaux de la structure HT.

Après avoir étudié les propriétés structurales et la décomposition thermique des différents catalyseurs élaborés, nous allons à présent aborder les résultats d'évaluation des performances catalytiques en OCO. Les critères retenus pour le choix des métaux seront également discutés.

III-2.2.3. Tests catalytiques

✓ *Rappels des Conditions expérimentales*

Avant de procéder au test, le catalyseur est mis à l'étuve à 100°C pendant 4h. Le dispositif de test catalytique reste identique et se déroule dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe *II.3.2* (cf. *Chap II*). La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg. Le mélange gazeux contient 1.5% CO et 5% O₂ dilués dans He avec un débit total de 50 cm³.min⁻¹. Les tests sont répétés au minimum deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences, sur une gamme de température s'étalant de 25 à 300°C. 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.

✓ Analyse des résultats catalytiques

Les résultats de la conversion de CO en fonction de la température pour la série de catalyseurs d'or, sont reportés sur la **Figure III-15** ; le catalyseur *Au-Mg₂HT* préalablement testé dans la réaction d'oxydation de CO servira de base de comparaison. Le **Tableau III.6** (cf. *Annexe-A*) rassemble les différentes caractéristiques qu'on peut déduire de l'étude des courbes de réponses catalytiques obtenues.

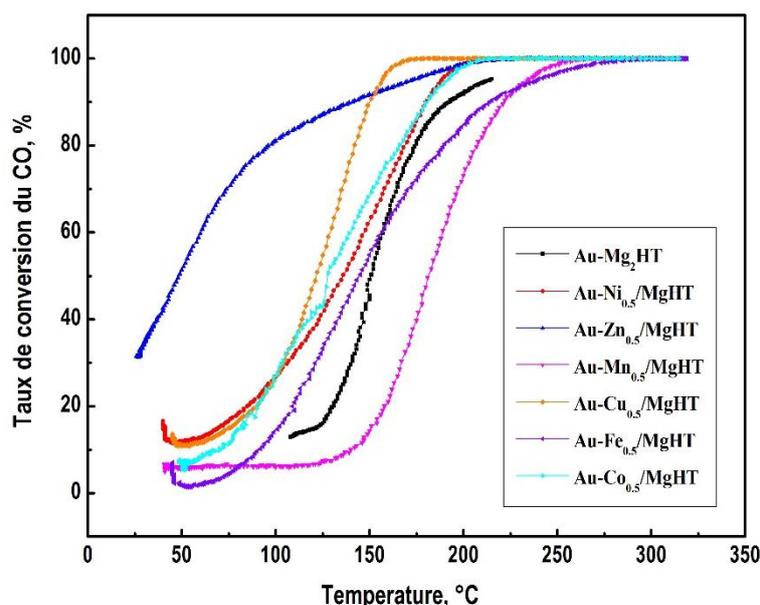


Figure III-15. Évolution du taux de conversion en fonction de la température pour les différents systèmes étudiés lors de l'oxydation de CO. Conditions : Concentration en Au : 10^{-3} mol/l ; Teneur en or : 2% en poids ; Rapports molaires : $M^{II}_{\text{totaux}}/Al = 2$; $M^{II}/(Mg + M^{II}) = 0.5$.

Il semble que la nature du deuxième métal divalent inséré au sein du feuillet a une influence sur l'activité catalytique et par conséquent joue un rôle clé dans le mécanisme de formation des AuNPs formées.

L'analyse des courbes montre que le catalyseur d'or **à base de zinc** se distingue nettement des autres, affichant de très hautes conversions de CO et une nette amélioration de l'activité et cela malgré la faible surface spécifique enregistrée ($37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Il est actif dès la température ambiante avec une conversion initiale très importante de 40% à $\sim 35^\circ\text{C}$ et une conversion totale est atteinte rapidement, vers 150°C . La T_{50} est de 42°C alors qu'elle dépasse 100°C pour les autres catalyseurs. Nous pouvons conclure ici que l'activité ne peut être corrélée directement à la surface BET, ce qui laisse penser que la taille réduite des NPs d'or sur ce catalyseur est probablement la cause principale et prépondérante de cette activité bien meilleure. Il semblerait que le catalyseur d'or dopé sur le support à base de Zn soit le mieux dispersé.

Par ailleurs, l'analyse des résultats permet également de constater que les trois catalyseurs d'or **à base de cuivre, de nickel et de cobalt** sont aussi actifs et présentent des activités assez voisines. Les trois courbes restent proches les unes des autres. La montée de la conversion en fonction de la température est relativement lente, en particulier à basse température avec une faible conversion atteinte $\sim 27\%$ vers 100°C . La comparaison des T_{50} (**Tableau III.6**) montre une activité assez proche sur ces trois catalyseurs, bien que les résultats montrent que le **Au-Cu_{0.5}/MgHT** est plus actif avec surtout une différence très prononcée à haute température (au-delà de 150°C). Il est donc possible que la taille des AuNPs ou le taux de dépôt sur ce support soient meilleurs. Néanmoins, l'activité honorable observée pour le catalyseur d'or à base de Co peut résulter de sa grande capacité à stocker l'oxygène ⁸¹. Ces trois catalyseurs présentent également une activité, en particulier à haute température, comparable et bien meilleure que celle du catalyseur de référence **Au-Mg₂HT** seul.

Normalement on peut s'attendre à une diminution des tailles de particules d'or avec l'augmentation de la surface spécifique du support, ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur d'or à base de Ni ; Malgré que ce catalyseur présente la surface la plus élevée de la série ($169.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), son activité est bien inférieure à celle du catalyseur à base de Zn. Cette même remarque est valable pour celui à base de Co malgré sa plus faible surface ($38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), il présente une activité comparable à celle du catalyseur à base de Ni. Ces résultats confirment bien ce qu'on a déjà annoncé pour le catalyseur à base de Zn, à savoir que la surface BET des matrices n'a pas d'effet direct sur l'activité et par conséquent la formation des AuNPs. Par contre elle peut jouer un rôle important sur l'efficacité de dopage en favorisant l'échange et par conséquent le taux de dépôt de l'or.

Le catalyseur d'or **à base de fer** est clairement le moins actif de toute la série de catalyseurs exposée ci-dessus. La **Figure III-15** montre que bien que la conversion de CO pour ce catalyseur commence à une température assez basse, mais elle est très faible $\sim 15\%$ vers 100°C et la conversion totale n'est obtenue qu'à 280°C .

En fin, le catalyseur d'or **à base de Mn** montre la conversion la plus faible de toute la série, en particulier à basse température avec seulement 5% de conversion jusqu'à 120°C . La faible activité est due probablement à un effet de taille des AuNPs ou encore à un faible taux de dépôt. Ce dernier est un paramètre décisif et est fonction des valeurs du pH lors de dopage. Pour cela, nous avons mesuré le pH durant la préparation et les valeurs obtenues en fonction du

temps, sont présentées sur la **Figure III-16**, les valeurs du pH final étant récapitulées dans le **Tableau II.6** (cf. *Annexe-A*).

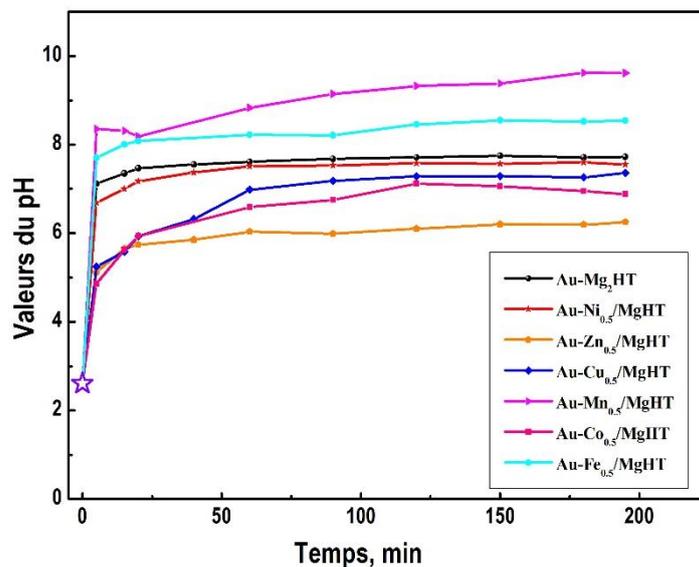


Figure III-16. Évolution du pH de la solution de HAuCl_4 après l'ajout de $\text{M}^{II}_{0.5}/\text{Mg}_{0.5}\text{-HT}$, pH avant l'addition du support (symbole vide) à 70°C .

Au temps zéro, la valeur du pH obtenue de la solution HAuCl_4 pour une concentration 10^{-3} M est de ~ 3 . Comme attendu, la Figure montre des courbes analogues, et comme le *HT* est un solide basique ($\text{PIE} \sim 10$)⁸², lorsque il est mis en contact avec la solution, et après un temps de contact court (~ 10 min) le pH de la solution HAuCl_4 croît rapidement. La comparaison des valeurs du pH en fin d'échange (**Tableau III.6**), permet d'établir la séquence suivante par ordre croissant : **Zn < Co < Cu < Ni < Mg < Fe < Mn**, ordre opposé à celui obtenu pour l'activité, ce qui donne une piste d'explication pour l'amélioration de l'activité avec la formation de particules de taille réduite corrélée à l'abaissement du pH final. Ce qui signifie qu'un milieu basique est inadéquat pour doper des NP d'Or actives. Il est bien connu qu'un pH voisin de 6-7 pour solution de HAuCl_4 est le pH le plus convenable en littérature pour doper des NPs d'Or de taille bien réduite⁸². Un autre facteur apparaît important, est le taux de dépôt et qui est évidemment lié à la capacité d'échange anionique et par conséquent au pH. Dans tous les cas, la surface des HT est chargée positivement (puisque $\text{pH}_f < \text{PCN} \sim 10$), ce qui favorise l'échange avec les espèces d'Or hydrolysées. A l'inverse, l'augmentation du pH peut avoir un effet néfaste sur la capacité d'échange quand on se rapproche au PCN et conduit un taux de dépôt faible.

Cependant, il est difficile de conclure directement car de nombreux paramètres contradictoires entrent en jeu (taux de dopage, taille et dispersion des AuNPs, état d'oxydation...), et des caractérisations plus approfondies seront alors nécessaires.

Conclusion de la seconde partie

Après avoir optimisé les paramètres opératoires de coprécipitation, nous avons tenté de voir l'influence de la nature du métal de la structure HT dont le feuillet est modifié via des changements du métal divalent. Les objectifs étaient de compléter les études préliminaires effectuées dans la première partie, et de synthétiser une structure à différentes compositions en cations métalliques analogues aux HT afin de contrôler leur réponse catalytique et par conséquent leur taille. Les résultats obtenus, lors de cette étude préalable, montrent que la structure des matériaux n'est pas altérée après le dépôt de l'or et une grande similitude entre le support et le catalyseur correspondant a été remarquée. De même, le dépôt de l'or n'a aucun effet sur les propriétés texturales et, d'une manière générale, les valeurs obtenues, avant et après dépôt, restent du même ordre de grandeur, validant la conservation des propriétés de porosité. Nous avons également comparé les performances de la série de catalyseur, en OCO. À l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que si la taille des AuNPs et le taux de dépôt semblent avoir une grande influence sur l'activité des catalyseurs, il apparait que la composition ou la nature du métal constituant la charpente métallique du feuillet joue également un rôle important pour doper et former des AuNPs de taille nanométrique.

Cette étude d'optimisation de la nature du métal substitué nous a fourni une base sur laquelle nous allons nous appuyer pour le développement de nanostructures à base d'HT de taille des nanoparticules, de composition et d'état de surface contrôlés.

Conclusion du chapitre III et Condition d'optimisation

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation des catalyseurs d'or supporté sur un support basique dérivé d'une structure de type Hydrotalcite, par la méthode d'échange directe anionique, dite «*EDA*», développée récemment à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (*ICPEES*), de Strasbourg.

Nous avons commencé ce travail de thèse par une étude préliminaire, concernant l'effet de certains paramètres lors de synthèse de la phase HT, ainsi leur composition sur le procédé de dopage et les propriétés physico-chimiques de catalyseurs le tout évalué grâce aux performances catalytiques en oxydation de CO. Cette dernière donne une idée de la taille des AuNPs, mais nous pensions qu'elle était aussi fonction des propriétés physico-chimiques intrinsèques (cristallinité, surface spécifique) du support. Cette première étude nous a permis d'avancer les quelques conclusions suivantes :

Nous avons montré que, grâce à la méthode d'échange directe anionique (*EDA*), la synthèse de nanoparticules d'or sur un solide basique de type HT est possible et est capable de produire des catalyseurs d'or actifs pour la réaction d'oxydation de CO.

Nous avons également montré que le pH lors de coprécipitation et le rapport molaire Mg/Al avaient des répercussions notables sur la structure cristalline finale ainsi que sur la texture des phases produites ; et qui ont par voie de conséquence un effet sur les propriétés des catalyseurs à l'or et la taille des particules d'or obtenues. De même, ils affectent d'une manière significative la valeur du pH final de la solution d'or, ce dernier domine l'équilibre des espèces complexes d'or, déterminant la teneur réelle de l'or dans le catalyseur. Si l'on met en parallèle les résultats de structure et de réactivité avec ceux obtenus dans la première partie de ce travail, le catalyseur le plus performant est incontestablement préparé à pH 10 avec un ratio molaire Mg/Al égal à 2.

Dans l'espoir d'améliorer le dépôt de l'or ainsi les performances catalytiques de ce catalyseur optimisé, nous avons complété ce travail par l'étude de l'influence de la composition de la structure HT sur la génération des NPs d'or. Nous avons montré, au cours de cette partie d'étude, la possibilité de synthétiser des phases bien cristallisées de la famille d'HDL par insertion d'un deuxième métal divalent dans le feuillet. En effet, la caractérisation de ces matériaux a montré que la structure est affectée par la teneur en métal inséré et par conséquent, une teneur faible est la plus adéquate pour former des phases HT pures. Par ailleurs, la structure

ainsi que les surfaces spécifiques obtenues ne semblent pas affectées par le dépôt de l'or, et les modifications observées entre les catalyseurs sont liées en principe à la composition du feuillet.

L'influence de la nature du deuxième métal divalent inséré sur l'activité des catalyseurs a été également étudiée en comparant les résultats d'oxydation de CO obtenus avec le catalyseur de référence *Au-Mg₂HT*. Les résultats montrent l'influence prépondérante de la nature du support sur la conversion de CO, et par conséquent sur la formation des AuNPs.

✓ *Choix d'un support pertinent pour la formation des AuNPs*

Notre choix du support cible s'est fait en se basant sur les meilleures propriétés physicochimiques (structure, surface) et catalytiques possibles.

Au vu de tous les résultats obtenus, le catalyseur d'or à base de Zn apparaît comme le plus attrayant. Son activité extrêmement importante et sa cristallinité élevée nous ait apparu intéressant pour l'utiliser comme catalyseur.

Par ailleurs, la surface importante ; qui devrait posséder une plus grande capacité à adsorber un grand nombre de molécules dans ses pores, ainsi la cristallinité élevée observée pour le catalyseur d'or à base de Ni, semblent des paramètres plaidant en faveur de l'amélioration de son activité de base qui est déjà importante. Pour le catalyseur d'or à base de Cu, malgré qu'il a montré une activité importante, sa structure mal cristallisée nous a conduit à l'éliminer pour la suite de cette étude. De même, le catalyseur d'or à base de Co, malgré une activité assez voisine que celle du Ni, a été écarté pour la même raison. ***Notre choix se focalisera alors sur le catalyseur d'or à base de Ni et de Zn.***

Ces premiers résultats semblent très encourageants, et nous incite à penser que ces deux types de catalyseurs sélectionnés peuvent conduire aux objectifs visés. C'est pourquoi des travaux seront menés pour tenter d'améliorer leurs activités. Le principal écueil, outre la cristallinité, vient de l'efficacité de dopage et/ou la taille des particules d'or qui doivent encore être améliorées.

Références Bibliographiques du chapitre III

1. W. T Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *Journal of Catalysis* **1986**, *101*, 352-359.
2. A. De Roy , F. C. Forano , M. El Malki , J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: M.L. Occelli and H.E. Robson (Editors), Synthesis of microporous materials. *Expanded Clays and Other Microporous Solids*. Van Nostrand Reinhold, New York **1992**, 108-170.
3. V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *181*, 61-120.
4. R. Chitrakar, S. T. A. Sonoda, K. Sakane, T. Hirotsu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 4905-4908.
5. J. T. Feng, X. M. Y. He, D. G. Evans, D. Q. Li, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 10-20.
6. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173-301.
7. A. Vaccari, *Catalysis Today* **1998**, *41* (3), 53-71.
8. M. Mohan Rao, B. Ramachandra Reddy, M. Jayalakshmi, V. Swarna Jaya, B. Sridhar, *Materials Research Bulletin* **2005**, *40*, 347-359.
9. F. Thevenot, R. S. P. Chaumette, *Clays Clay Miner* **1989**, *37*, 396.
10. T. Kameda, S. S. Y. Umetsu, *Separation and Purification Technology* **2005**, *47*, 20-26.
11. A. I. Tsyganok, T. T. S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 191-203.
12. S. L. Wang , C. H. Liu, M. K. Wang , Y. H. Chuang , P. N. Chiang, *Applied Clay Science* **2009**, *43(1)*, 79-85.
13. K. Ladewig, M. Niebert, Z. P. Xu, P. P. Gray, G.Q. Lu, *Applied Clay Science* **2010**, *48* (1-2), 280-289.
14. A. De Roy, J. P. Besse, P. Bondot, *Materials Research Bulletin* **1985**, *20* (9), 1091-1098.
15. V. Rives, S. Kannan, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (2), 489-495.
16. T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity of Solids* **1988**, *5*, 219.
17. G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Clays and Clay Minerals* **1980**, *28*, 87.
18. M. C. Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, *Clay Minerals* **1967**, *7*, 177.
19. R. D Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, *A32*, 751-767.
20. P. Scherrer, *Göttingen Nachr* **1918**, *26*, 98-100.
21. (a) S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* **1980**, *28* 50; (b) U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *10*, 1439-1446.
22. H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, *Angewandte Chemie* **1977**, *16*, 265.
23. J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 5047-4057.
24. S. Ivanova, Thèse de doctorat, Université louis pasteur de Strasbourg, France, **2004**.
25. C. T. Chang, B. J. Liaw, Y. P. Chen, Y. Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *300*, 80-88.
26. C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *332*, 216-224.
27. IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, A., Part 1 Colloid and Surface Chemistry, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 578.
28. K. S. W. Sing, S. J. Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press, London* **1982**.

29. S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours. *Oxford University Press*, Oxford **1945**.
30. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
31. 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*, 15-24.
32. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *267*, 191-201.
33. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256*, 278-283.
34. G. Mascolo, O. Marino, *Mineralogical Magazine* **1980**, *43*, 619.
35. R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, T. Hirotsu, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 4905-4908.
36. E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. D. Witte, G. V. Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *113*, 296-304.
37. S. Cho, K. H. Lee, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 8770-8778.
38. (a) D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 511-520; (b) O. P. Ferreira, S. G. Moraes, N. Duran, L. Cornejo, O. L. Alves, *Chemosphere* **2006**, *62*, 80-88.
39. O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 61-71.
40. O. Saber, H. M. Gobara, A. A. Al Jaafari, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 317-325.
41. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, *A32*, 751-67.
42. A. Vaccari, in: V. Rives (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, Inc., New York **2001**, 39-192.
43. C. Jaubertie, M. J. Holgado, M. S. San Román, V. Rives, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3114.
44. A. Aristizábal, M. Kolafa, S. Contreras, M. Domínguez, J. Llorca, N. Barrabés, D. Tichit, F. Medina, *Catalysis Today* **2011**, *175*, 370-379.
45. A. A. Ali Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. bin Hussein, *Applied Clay Science* **2012**, *56*, 68-76.
46. S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C. S. Gopinath, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *B 55*, 287.
47. (a) J. A. Rivera, G. Fetter, P. Bosch, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *89*, 306-314; (b) Y. Zhao, Q. Jiao, C. Li, J. Liang, *Carbon* **2007**, *45*, 2159-2163.
48. J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J. G. H. Cortez, R. Gomez, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 330-338.
49. C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 260-266.
50. S. Britto, P. V. Kamath, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 1193-1199.
51. I. C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux, *Catalysis Today* **2009**, *147* (3-4), 231-238.
52. S. G. Casuscelli, G. A. Eimer, A. Canepa, A. C. Heredia, C. E. Poncio, M. E. Crivello, C. F. Perez, A. Aguilar, E. R. Herrero, *Catalysis Today* **2008**, *133-135*, 678-683.
53. H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (25), 5915-5923.
54. A. R. West, *Solid State Chemistry and its application* Wiley, New York, USA, **1990**.
55. F. Kovanda, T. Rojka, J. Dobesova, V. Machovic, P. Bezdicka, L. Obalova, K. Jiratova, T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 812-823.
56. S. Velu, N. Shan, T.M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous Mesoporous Mater* **1999**, *33*, 61.

57. J. Zhang, Y. F. Xu, G. R. Qian, Z. P. Xu, C. Chen, Q. Liu, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 10768-10774.
58. Z. P. Xu, H. C. Zeng, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 3459-3465.
59. Z. P. Xu, H. C. Zeng, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 67-74.
60. T. Kawabata, Y. Shinozuka, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takaki, K. Takehira, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *236*, 206-215.
61. T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *253* (1-2), 279-289.
62. L. H. Su, X. G. Zhang, *Journal of Power Sources* **2007**, *172*, 999-1006.
63. X. Xiang, L. Zhang, H. I. Hima, F. Li, D. G. Evans, *Applied Clay Science* **2009**, *42* (3-4), 405-409.
64. L. Zhang, F. Li, X. Xiang, M. Wei, D. G. Evans, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155* (1-2), 474-482.
65. L. Obalova, K. Jiratova, F. Kovanda, K. Pacultova, Z. Lacny, Z. Mikulova, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *60*, 289-297.
66. S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* **1980**, *28*, 50.
67. S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, E. Dumitriu, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *72*, 191.
68. M. L. Toebes, F. F. Prinsloo, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Journal of Catalysis* **2003**, *214*, 78.
69. (a) S. Yoon, C. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *Carbon* **2004**, *42*, 21; (b) K. Takehira, T. Ohi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *283*, 137.
70. F. Rey, V. Fornes, J. M. Rojo, *Journal of the Chemical Society - Faraday Trans* **1992**, *88*, 2233.
71. X. Chenga, X. Huanga, X. Wang, D. Sun, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177*, 516-523.
72. P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110*, 292.
73. T. Montanari, M. Sisani, M. Nocchetti, R. Vivani, M. C. H. Delgado, G. Ramis, G. Busca, U. Costantino, *Catalysis Today* **2010**, *152*, 104-109.
74. P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberry, Layered double hydroxides. In: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (Eds.), *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker, Inc., New York **2004**, 373-474.
75. S. Kannan, A. Narayanan, C. S. Swamy, *Journal of Materials Science* **1996**, *31*, 2353.
76. V. Rives, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *75* (1-3), 19-25.
77. L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *35*, 195.
78. B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Kassner, H. Papp, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski, *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *20*, 257.
79. L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Lojewski, D. Olszewska, A. Wegrzyn, *Polish Journal of Environmental Studies* **2000**, *9*, 17.
80. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis* **2001**, *197*, 113.
81. I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J. M. Rynkowski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *234*, 187-197.
82. M. Haruta, *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153-166.

Chapitre IV –

Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du matériau cible. Optimisation des conditions de préparation des catalyseurs

« Vous êtes bon lorsque vous marchez fermement vers votre but d'un pas intrépide. Pourtant, vous n'êtes pas mauvais lorsque vous y allez en boitant. Même ceux qui boitent ne vont pas en arrière. »

Khalil Gibran, « Le Prophète » - Le Bien et Le Mal

Résumé

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer les performances catalytiques de deux types de catalyseurs d'or ciblés, à base de nickel et de zinc, en vue de l'obtention de nanoparticules d'or (AuNPs) supportées de diamètre étroit, idéalement inférieur à 10 nm. Faire le lien entre la structure de l'échantillon et ses propriétés catalytiques est au cœur de la démarche expérimentale.

La présentation des résultats est scindée en deux parties, la première est consacrée à l'élaboration, la caractérisation approfondie et la réactivité de NPs d'or supportées sur une phase de structure HT à base de nickel. La seconde concerne les NPs d'or supportées sur la matrice à base de zinc. Nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur l'efficacité de dépôt et l'activité catalytique (taille, dispersion et répartition de l'Au). Ces paramètres sont liés à la mise en œuvre du procédé (conditions opératoires lors de la préparation) et aux propriétés physico-chimiques du support (porosité et nature chimique). Notre objectif visé est d'optimiser ces paramètres afin d'arriver à une taille des particules plus petite avec une efficacité de dépôt maximale.

Les catalyseurs frais, prétraités et après réaction ont été caractérisés par une grande variété de techniques complémentaires permettant l'analyse structurale et texturale (DRX, BET) et de la dispersion des espèces d'or ainsi que de leur forme (MET). La nature de l'interaction Au/support a été étudiée par RTP tandis que la composition, la nature des sites de surface, ainsi l'état d'oxydation des éléments de surface ont été déterminés par SPX.

L'évaluation des propriétés catalytiques vis-à-vis la réaction d'oxydation de CO a été faite de manière systématique afin d'établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques et catalytiques, en gardant un intérêt particulier pour la taille et la distribution des AuNPs mises en jeu.

Le travail montre que l'activité des catalyseurs est meilleure si la distribution des éléments à la surface est homogène et que les interactions Au-support sont fortes.

IV-. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du matériau cible. Optimisation des conditions de préparation des catalyseurs

Préambule

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des particules d'Au actives en oxydation de CO. De plus, nous avons prouvé que l'insertion d'un deuxième métal substitué au cation magnésium présente un avantage car elle permet d'espérer d'importantes avancées dans la formation des AuNPs supportées sur un solide basique. Ces résultats obtenus nous ont permis de faire une première sélection, notre choix s'étant porté sur les supports à base de nickel et de zinc. La composition et la nature de support sont aussi des facteurs clés pour la mise au point des conditions de greffage d'or. Pour mettre en place la méthodologie de greffage, nous devons également tenir compte des propriétés des NPs, notamment de leur état de surface, leur stabilité, leur réductibilité,...

Les résultats que nous allons présenter dans ce chapitre s'articulent autour de deux grandes parties :

- Une étude visant à obtenir des AuNPs en utilisant les supports à base de nickel.
- Une étude focalisée sur le dopage des AuNPs en utilisant les supports à base de zinc, paraissant les plus actifs.

Pour cela, l'influence de plusieurs paramètres opératoires lors de l'étape d'échange sur la dispersion et la répartition en taille des AuNPs sera étudiée, à savoir la teneur en métal divalent substitué, l'influence de la concentration et de la teneur en Au, la durée de l'étape d'échange, le type de mode de lavage ou encore le prétraitement ou pré-réduction, pour la matrice à base de nickel puis pour celle à base de zinc. Notre attention se portera particulièrement sur les effets induits par ces paramètres, à la fois sur les modifications de surface (porosité, structure, état d'oxydation...), la taille et la stabilité des nanoparticules ainsi la nature des interactions Au-support (réductibilité).

IV- . Première partie :

I- Catalyseurs d'or supporté sur une matrice HT à base de nickel : Optimisation et influence des paramètres de préparation sur la répartition et la taille des nanoparticules

But et organisation de la première section de ce chapitre

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés catalytiques de catalyseurs cibles à base de Ni (présenté au Chapitre III), et afin de mieux contrôler la taille des AuNPs formées ; et donc de synthétiser des nanoparticules d'or de façon reproductible et homogènes en taille et en forme, en vue l'obtention d'un catalyseur plus actif. Divers paramètres opératoires de greffage seront étudiés dans cette première partie de ce chapitre, afin d'évaluer leur impact sur l'efficacité du greffage, la taille, ainsi que l'activité des AuNPs dopées. Une attention particulière sera apportée au contrôle de la quantité d'or dopée ainsi qu'à la maîtrise de la taille finale.

NB : Une partie des résultats présentés dans cette première étude ont fait l'objet d'une publication dans Applied Catalysis A: General en 2014. : «*Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation* ».Arab.L. ; Boutahala.M. ; Djellouli.B ; Dintzer.T and Pitchon.V. Applied Catalysis A: General, **2014**, 475, 446–460. (*cf. Production Scientifique*).

IV-1. Catalyseurs d'or supporté sur une matrice HT à base de nickel : Optimisation et influence des paramètres de préparation sur la répartition et la taille des nanoparticules.

Le but principal de cette partie de recherche est de contrôler le mieux possible la morphologie (taille, dispersion) des NPs d'Or dopées sur le premier lot de supports choisis précédemment (chapitre III).

IV-1.1. Optimisation des conditions

Protocole de préparation

Une série de supports a été préparée en utilisant le même protocole de préparation que celui présenté auparavant dans la partie expérimentale (§ II.2.1.1). L'or a été déposé ensuite sur les différents supports élaborés selon la méthode d'échange directe anionique (*EDA*), développée par *Ivanova et coll.*¹, décrite précédemment (§ II.2.1.2).

➤ Nomenclature des catalyseurs

Afin de faciliter l'analyse de nos résultats, les échantillons seront nommés en fonction des paramètres étudiés, en mettant en gras le paramètre variant.

IV-1.1.1. Influence de l'ajout de l'or

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de la présence de l'or et son effet en oxydation de CO.

IV-1.1.1.1. Évolution des propriétés physico-chimiques

Le but de cette section est de déterminer, à travers l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées, les différentes modifications apportées après le dépôt de l'or, afin de voir l'effet du procédé du dopage sur les caractéristiques du catalyseur obtenu.

a. Diffraction des rayons X

L'influence de l'ajout de l'or sur la structure cristallographique a été étudiée en comparant les diffractogrammes RX de Ni_{0,1}/Mg_{0,9}-HT avant et après le dépôt de l'or (*Figure IV-1*). Les données structurales extraites de ces diffractogrammes sont rassemblées dans le *Tableau IV.1*.

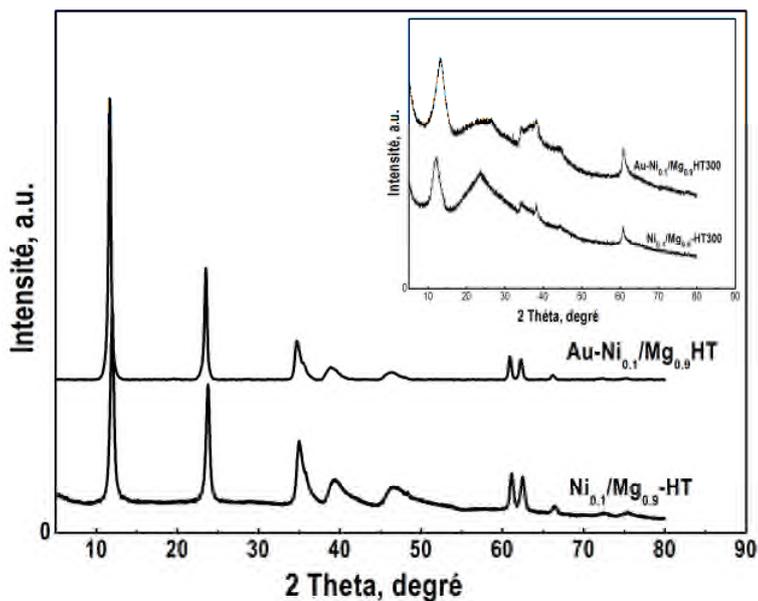


Figure IV-1. Comparaison de diffractogrammes RX de $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ et $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$, frais et réduits (à $300^{\circ}C$ pendant 1heure et demi, inséré en haut).

À teneur égale 0.1 en Ni (en mole), toutes les raies de réflexion caractérisant la structure HT pure intercalée par des anions CO_3^{2-} (fiche JCPDS : 01-089-0460) ^{2,3} ont été détectées sur le diffractogramme du support vierge avec une bonne cristallinité. Aucune trace d'autres phases cristallines ou des impuretés amorphes n'a été enregistrée, montrant qu'à cette teneur, les ions Ni^{2+} ont isomorphiquement remplacés les cations Mg^{2+} dans la couche brucite ⁴ sans modifier la cristallinité du matériau, comme a été déjà décrit auparavant (cf. III.2.1.2.A.1).

Après le dépôt de l'or, et comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la cristallinité du support n'est pas affectée. En effet, aucun changement dans la structure due à l'introduction de l'or n'a été observé. Indépendamment de l'élément dopant, le catalyseur obtenu est une phase purement HT. La seule différence entre les deux diffractogrammes est dans l'intensité relative des raies de diffraction ainsi que dans les valeurs de la largeur à mi-hauteur (**Tableau IV.1**) qui apparaît plus étroite et plus intense pour le catalyseur, indiquant une cristallinité améliorée.

La distance interfoliaire calculée pour les deux est associée à la présence des anions carbonate ⁵. Bien qu'une légère augmentation soit observée pour le catalyseur (de 7.39 à 7.58 Å), nous pensons que cette augmentation est probablement liée au taux d'hydratation ou éventuellement à l'insertion de certaines entités d'or de taille très petite dans l'espace interlamellaire.

La taille des cristallites calculée par l'équation de Debye-Scherrer, ainsi que les paramètres de maille (*a*) et (*c*), sont répertoriés dans le **Tableau IV.1**. Les valeurs obtenues sont assez proches, ce qui semble montrer que l'or n'induit aucune modification importante de la structure

HT. Toutefois, il convient de noter que les pics associés aux espèces d'or (à 2θ à ~ 38.4 , 44.5 , 64.5 et 77.5° , fiche *JCPDS: 4-0784*) ne sont pas clairement visibles en raison de la superposition de ces raies avec les larges pics de la phase HT, de la faible teneur en Au (2% en masse) et/ou à la petite taille et la bonne dispersion de nanoparticules d'or probablement formées.

b. Surface spécifique BET et porosité

Les mesures texturales ont été effectuées par adsorption d'azote à -196°C . Les isothermes d'adsorption-désorption de $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ et $\text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$ sont représentées dans la **Figure IV-2**. L'ensemble des données de traitement de ces isothermes sont récapitulées dans le **Tableau IV.1**.

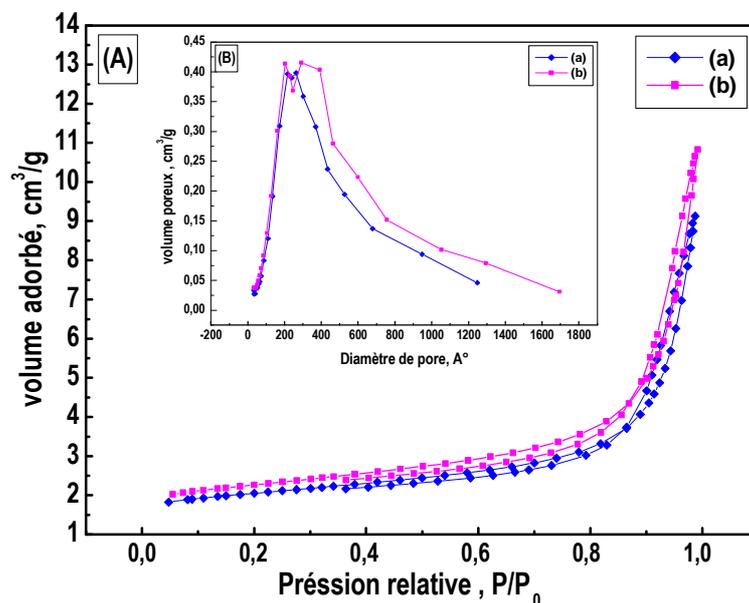


Figure IV-2. (A) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K, (B) Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) de $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ (a) avant et (b) après le dépôt de l'or.

Nous constatons que l'allure des courbes d'adsorption et de désorption, est du type **IV** avec une boucle d'hystérèse de type H_3 , caractéristique des matériaux mésoporeux. Aucune modification de l'allure n'est constatée, montrant que la texture HT n'est pas altérée par l'ajout de l'or. En outre, les valeurs de la surface BET et du volume poreux n'évoluent pas significativement avec la présence de l'or, avec une légère augmentation de la surface spécifique (de 74 à $85 \text{ m}^2/\text{g}$) est observée après le dépôt de l'or. Il en est de même pour le volume poreux (de 0.27 à $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ceci laisse penser que l'or peut participer à la surface spécifique.

L'analyse des courbes de la distribution de la taille des pores, présentées sur la **Figure IV-2.B** (*inséré en haut*), montre également qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux profils, bien qu'on constate une très légère augmentation de la taille des pores après dopage, sans

modifier d'une manière significative la forme de la distribution de la taille de pores. En générale la distribution se présente sous la forme gaussienne centrée vers 30 nm.

Ces résultats montrent essentiellement que le catalyseur formé a une surface spécifique, un volume poreux ainsi un diamètre des pores proches de ceux du support initial, on peut dire alors que le catalyseur conserve les propriétés de porosité du support vierge. Ceci peut être une indication que le dépôt de l'or a été réalisé en surface.

c. Étude de la réductibilité

Afin de mieux différencier la nature des interactions Au-support et de connaître le domaine de température de réduction des espèces réduites, ainsi que de voir l'effet de l'or sur la réductibilité, une étude par réduction en température programmée (H_2 -RTP) a été effectuée sur le catalyseur ainsi leur support. Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère composée de 10% d'hydrogène dilué dans l'argon, débit de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La masse utilisée est de 50 mg. La température est augmentée de l'ambiante jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, suivie d'un palier de 30 min (cf. II.3.4.ChapII). La consommation d'hydrogène est enregistrée pendant toute l'opération puis quantifiée après étalonnage.

Les profils H_2 -RTP du $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}$ -HT avant et après le dépôt de l'or sont représentés sur la **Figure IV-3**. Les valeurs de la quantité d'hydrogène chimisorbée obtenues sont alors rassemblées dans le **Tableau IV.1**.

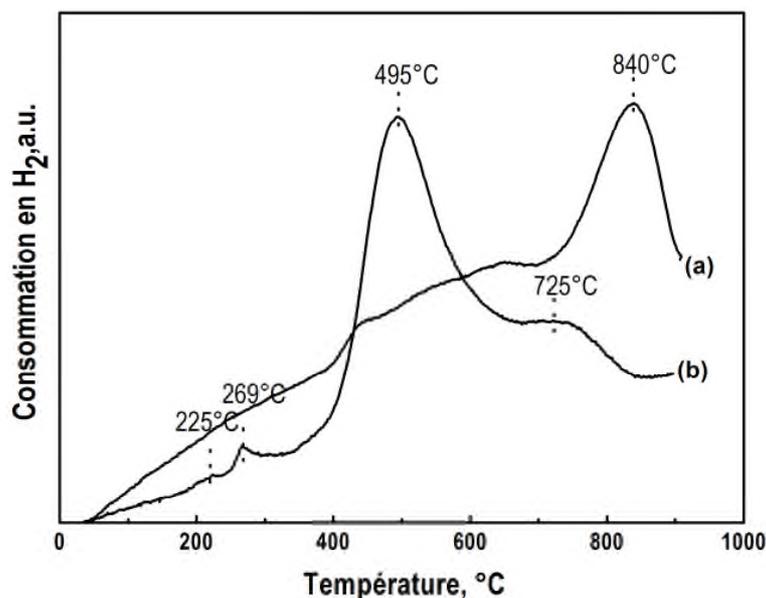


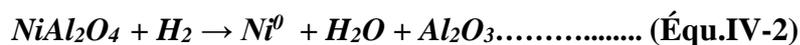
Figure IV-3. Profils de réduction RTP de : (a) $Ni_{0.1}Mg_{0.9}$ -HT, (b) $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$.

En absence d'Au, le profil H_2 -RTP (**Figure IV-3.a**) révèle la présence d'un seul large pic de réduction situé dans le domaine 400-900°C, ce qui traduit l'existence d'un seul type d'espèce de nickel ; seule espèce réductible présente dans les sites octaédriques d'HT. Ce pic de consommation d' H_2 à haute température correspond à la réduction des ions Ni^{2+} en nickel métallique Ni^0 (voir **Équ.IV-1**)^{6,7}, ou peut plus probablement correspondre à la réduction des ions Ni^{2+} dans la phase spinelle⁸ (cf. **Équ.IV-2 et -3**), en forte interaction avec la phase Mg(Al)O de la structure lamellaire. Notons que dans ce cas, la température de réduction de Ni^{2+} est significativement plus élevée à celle de NiO bulk^{9,10}, ce dernier est généralement réduit vers 330°C. La substitution des ions Mg^{2+} par des ions Ni^{2+} conduit, lors de la calcination, à la formation d'une solution solide de type NiO-MgOAl où les ions Ni^{2+} sont stabilisés par la matrice MgO inerte et deviennent donc moins réductibles^{11,12}.

Le NiO se réduit en Ni métallique en une seule étape :



Dans le cas d'une matrice de type $[NiAl-CO_3]$, on a :



Dans le cas d'une matrice de structure $[Ni_y/Mg_{1-y}Al-CO_3]$ elle devient :



Après le dépôt de l'or, un changement de profil RTP du catalyseur est constaté. Il apparaît par ailleurs deux nouveaux faibles pics de réduction à basse température centrés vers 225 et 269°C. En général, à des températures de réduction entre 100 et 300°C la consommation d' H_2 provient de la réduction des espèces d'or Au^{3+} à Au^0 sous forme de (Au_xO_y) ¹³. Ces deux très légers épaulements correspondent alors à la réduction de deux différentes espèces d'Au dans deux états d'oxydation, et en différentes interactions avec la surface de support. Le pic de réduction observé à 225°C sur le profil RTP peut être attribué à la réduction d' Au_2O_3 en AuO alors que le pic à 269°C peut être associé à la réduction de AuO en Au. Les faibles intensités des deux pics suggèrent que la quantité de ces espèces d'or exposées à la surface est très petite.

Le profil RTP montre également que la présence de l'Au affecte la réductibilité de NiO. Nous observons un déplacement de leur pic de réduction vers les plus basses températures, dont le maximum passe de 840 à 495°C. Ce décalage peut être attribué à la forte interaction entre l'or et les ions Ni^{2+} de la structure HT, qui affaiblit donc l'interaction entre le Ni^{2+} et les métaux voisins de la structure lamellaire (Mg-Al-O) et facilite sa réduction. Par ailleurs, le profil RTP

du catalyseur présente une large zone de réduction de Ni^{2+} , déconvoluée en doublet, aux environs de 495 et 725°C. Ces 2 pics de consommation d' H_2 correspondent aux espèces réductibles de Ni en différentes interactions avec les métaux voisins de la phase HT, et qui sont respectivement associés à NiO de surface, faiblement lié (à 495°C) et à NiO de cœur partiellement intégré dans la solution solide NiO-MgAlO (725°C)¹⁴, et en forte interaction avec.

En termes de quantité, en comparant le profil RTP du catalyseur avec celui de support, la partie majeure de la consommation d' H_2 doit être attribuée à la réduction des espèces Ni^{2+} . Par ailleurs, une augmentation très marquée de la quantité totale d' H_2 consommée par NiO est obtenue après l'ajout de l'or, passant de 1723 à 3097 $\mu\text{mol/g}$, ceci nous laisse à penser que l'or améliore la réductibilité du nickel du support ; *la présence de l'or active la réduction de NiO à basse température.*

Tableau IV.1 : Données de diffraction des rayons X, Caractéristiques texturales et Analyse quantitative H_2 -RTP de $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$. Influence de l'ajout de l'or.

Échantillon	d_{003} (Å)	FWHM_{003} (°)	a (Å)	c (Å)	T_{003} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)	Pic1 *	Pic2 *	Pic3 *	Total *
$\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$	7.39	0.508	3.031	22.17	176	74	0.27	196.0	-	-	706(840)	706
$\text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$	7.58	0.365	3.039	22.74	201	85	0.33	203.4	4(223)	28(267)	2701(495)	2733

c et a : Paramètres de maille ($c = 3 \cdot d_{003}$; $a = 2 \cdot d_{110}$);

T_{003} : Taille des cristallites selon la formule de Debye-Scherrer ; * Consommation d' H_2 , exprimée en $\mu\text{mol/g}$ (T°);

V_p et D_p : Volume et diamètre des pores calculés par la méthode BJH de la branche de désorption.

Diffraction RX après RTP

À titre comparatif, nous avons étudié la structure de 2 échantillons après RTP, par DRX.

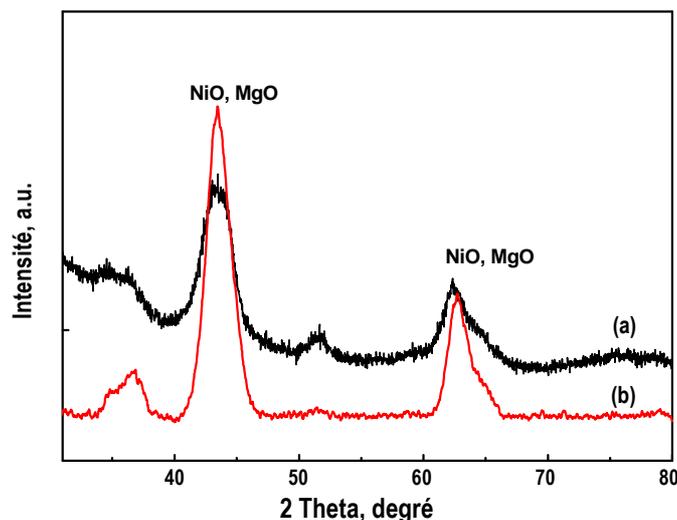


Figure IV-4. Diffractogramme RX après RTP de : (a) $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$, (b) $\text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$.

Les deux profils, présentés sur la **Figure IV-4**, montrent que lorsque la température augmente à 900°C, le diffractogramme présente un affinement des raies principales ($2\theta \approx 43^\circ$ et $2\theta \approx 62.4^\circ$) correspondant à la solution solide NiMgO₂. Nous pensons que la présence simultanée des phases NiO, MgO et de la solution solide NiO-MgO implique des raies trop larges pour pouvoir les différencier.

Après le dépôt de l'or, aucune variation de la position de ces raies (43.2° et 62.7°) n'est observée, bien que l'intensité augmente considérablement pour le catalyseur à l'or, montrant que la quantité de ces espèces est augmentée avec la présence de l'or, prouvant comme en RTP que l'or améliore et facilite la réductibilité de nickel.

d. Spectroscopie UV-Visible

La **Figure IV-5** rassemble les spectres d'absorption pour les mêmes échantillons cités auparavant.

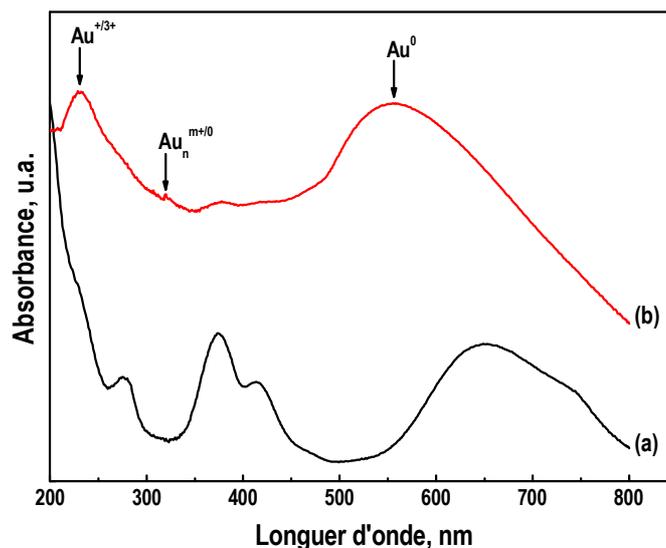


Figure IV-5. Spectres d'absorption UV-Visible de Ni_{0.1}/Mg_{0.9}-HT (a) avant, (b) après dépôt de l'or.

Sur la **Figure IV-5.a**, nous constatons l'apparition d'une large bande avec un sommet situé vers 650 nm, une zone spectrale de 300 à 500 nm, ainsi un épaulement $\sim 275^\circ\text{C}$, correspondant à la structure du support.

Les nanoparticules d'or, possèdent une bande d'absorption intense dans le visible (bande de résonance plasmon) qui a permis de suivre leur état d'agrégation et de stabilité. En général, trois bandes d'absorption peuvent être observées à 212, 290 et 550 nm. D'après la littérature^{15,16}, 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 associées à la présence des clusters d'or qui peuvent être positivement chargés ou neutres (Au_n^{m+} ou Au_n^0). La bande à 550 nm est liée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or métallique à la surface (Au^0).

Au vu du spectre obtenu (*Figure IV-5.b*), après ajout de l'or, on observe d'une part l'absence des bandes observées précédemment qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le Au et le support ¹⁷ et, d'autre part, l'apparition deux bandes d'absorptions plasmoniques bien différenciées, la première moins intense localisée vers 250 nm, la deuxième plus large située entre 500 et 700 nm, caractéristiques respectivement du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or Au^{3+} et métallique (Au^0).

IV-1.1.1.2. Réactivité catalytique

Sur la *Figure IV-6*, sont présentés les résultats de la conversion de CO en fonction de la température, de 25 à 300°C, en absence et en présence de l'or. Les tests sont effectués dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans la partie expérimentale (cf. II.3.2).

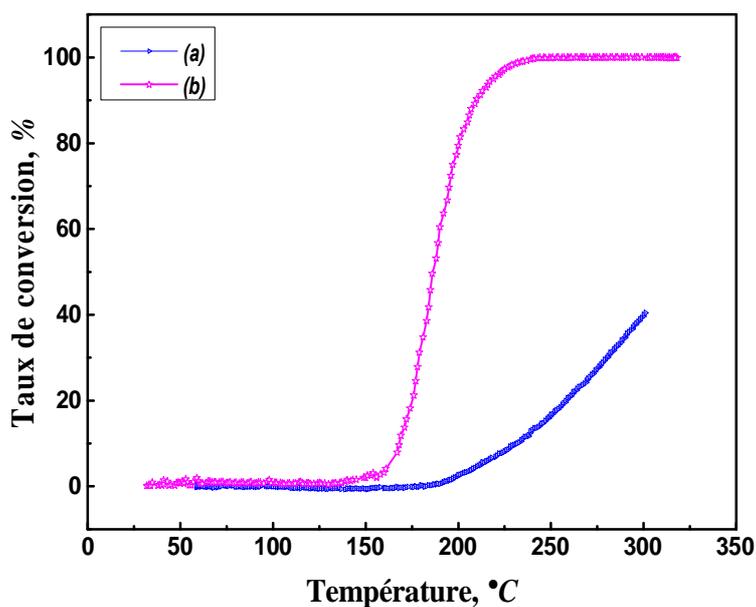


Figure IV-6. Evolution de la conversion de CO en fonction de la température de réaction de $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ frais : (a) avant et (b) après l'ajout de l'or.

Comme attendu, une nette amélioration de l'activité catalytique est observée après le dépôt de l'or, particulièrement à haute température, confirmant le rôle bénéfique de l'or pour cette réaction test. Le catalyseur n'a pas d'activité jusqu'à 120°C, seulement 5 % de conversion est enregistrée à 180°C, cette valeur s'améliore pour atteindre 81% vers 200°C. Alors aucune conversion dans la gamme de température testée allant de 25 à 180° C n'a été observée pour

leur support parent, la conversion de CO atteint seulement 3% vers 200°C. Même à 300 °C la conversion est très faible, elle n'excède pas 40%.

IV-1.1.2. Influence de la pré-réduction

Nous nous sommes attachés à analyser, dans ce paragraphe, les caractéristiques physico-chimiques et catalytiques des 2 échantillons précédents mais après un prétraitement d'activation sous H₂. La mise en route et les conditions de pré-réduction sont les mêmes que celles présentées auparavant (cf. II.3.3). Ils seront notés alors *Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT300*. Les catalyseurs sont dits « *frais* » avant pré-réduction, « *usés* » après la réaction.

IV-1.1.2.1. Caractérisation des phases produites après réduction

a. Porosimétrie par adsorption d'azote

Sur la **Figure IV-7**, sont représentées les courbes du catalyseur *Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT* frais et réduit ainsi que la distribution en taille des pores (*DTP, insérée en haut*). Celles des supports correspondants, sont également présentées pour comparaison. Les valeurs de la surface spécifique ainsi que du volume poreux avant et après l'étape d'activation sont reportées dans le **Tableau IV.2** (en annexe-A).

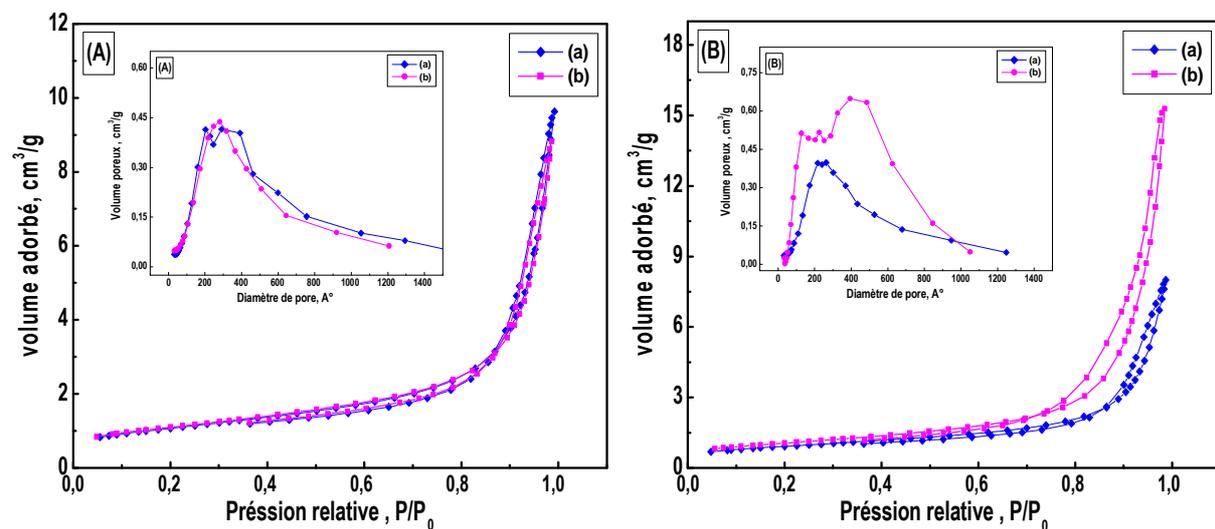


Figure IV-7. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77K ainsi que la distribution en taille des pores (insérée en haut) : (A) *Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT* et (B) *Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT* ; (a) avant et (b) après pré-réduction.

L'allure de l'isotherme du catalyseur frais n'apparaît pas être affectée par la pré-réduction. Les isothermes d'adsorption-désorption pour le catalyseur frais et réduit (**Figure IV-7.A**), sont assez

semblables, de type *IV* avec une boucle d'hystérèse de type H_3 , caractéristiques des matériaux mésoporeux ¹⁸.

L'examen des données montre qu'après réduction, la surface spécifique est peu influencée, bien qu'une légère augmentation soit constatée après réduction passant de 85 à 87 m².g⁻¹. Ceci peut être associé à la légère augmentation de la température d'activation entraînant la libération des molécules d'eau et un début de dégagement de CO₂, augmentant sa surface. Les volumes poreux évoluent très légèrement et il y a une très petite différence après réduction. Bien qu'une valeur relativement faible est enregistrée pour le catalyseur réduit (0.29 cm³/g) par rapport à celui frais (0.33 cm³/g). La même tendance a été observée pour la taille des pores, et les courbes de distribution de la taille des pores (**Figure IV-7.A, en haut**) montrent aussi des allures assez semblables avec une légère diminution de la taille des pores après réduction.

La comparaison des isothermes de support *Ni_{0.1}/Mg_{0.9}-HT* avant et après réduction (**Figure IV-7.B**) montre un saut de condensation capillaire très marqué pour le support réduit, indiquant des tailles de pores très homogènes. Au vu des valeurs trouvées, la réduction provoque alors une augmentation de la surface spécifique (de 74 à 84.6 m²/g), cette étape conduit également à une augmentation du volume poreux (de 0.27 à 0.53 cm³/g), provoquée par l'élimination de l'eau et le début de dégagement de CO₂ (conformément à l'ATG à cette température, ci-après). Alors que la taille des pores reste identique (de 196 à 196.4 Å), elle évolue de la même manière que celle du support frais. D'après ces résultats, nous pouvons penser que l'augmentation de la surface de support après réduction est liée à la participation du Ni, en améliorant la porosité, en particulier dans son état réduit, ceci malgré sa teneur faible ; et comme nous le verrons par la suite, cette augmentation devrait être très prononcée avec l'augmentation de la teneur en Ni.

En résumé, la réduction entraîne une augmentation de la surface, cette augmentation est très marquée dans le cas du support, ce qui montre le rôle positif du nickel réduit pour faire augmenter la surface.

b. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X du catalyseur réduit, *Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300*, est donné dans la **Figure IV-1** ci-dessus (*inséré en haut*). Nous avons également présenté sur la même Figure, à titre comparatif, le diffractogramme *RX* de leur support réduit.

Après réduction, la Figure montre seulement un rétrécissement de la structure lamellaire. L'augmentation de la température à 300°C provoque alors un élargissement des raies (001) et (111) caractérisant la phase HT en des bandes peu intenses. Le premier pic (003) relié à l'écartement des feuillettes reste, quant à lui, observable. La position de ce pic reste quasi-identique. Il y a un très léger déplacement vers les valeurs plus élevées après réduction traduisant la baisse de la valeur de la distance interfoliaire d_{003} . Les raies de diffraction (006) et (110) demeurent observées et leurs positions restent aussi inchangées.

Cependant, un certain changement de la structure lamellaire est observé avec un chevauchement des plans de réflexions (012), (015) et (018) qui indique que l'accroissement de la température conduit à une certaine confusion dans la structure lamellaire sans détruire les feuillettes ou former les oxydes. Par exemple les raies à 43.5 et 63 ° qui correspondent aux plans de réflexions (200) et (220) de la structure périclase (MgO, fiche JCPDS : 87-0653) ¹⁴, ne sont pas clairement discernables sur le diffractogramme de la phase réduite.

L'analyse des données montre qu'après réduction, la distance métal-métal reste aussi inchangée ($a = \sim 3.04 \text{ \AA}$), et donc que les feuillettes ne sont pas affectés lors de cette étape de réduction, alors que la distance interfeuillette décroît légèrement de 7.7 à 7.5 Å. Cette contraction de la valeur de la distance interlamellaire après réduction ne peut pas être expliquée seulement par la déshydratation, mais plutôt par un début du processus de déshydroxylation et / ou l'élimination partielle de certains anions carbonate à cette température ¹⁹.

Par ailleurs, les réflexions correspondant aux espèces d'or à $2\theta = 38.4, 44.5, 64.5$ et 77.5° , ne sont pas clairement détectées sur le diffractogramme de la phase réduite, ceci est due soit à la faible teneur en Au, soit à la formation des particules de petites tailles très bien dispersées ou encore à la superposition des raies caractérisant l'espèce Au avec les différentes phases d'HT formées. À cet effet, aucune estimation de la taille des cristallites d'or n'est possible par cette technique d'analyse, une caractérisation par MET est alors avérée nécessaire, et qui sera présentée plus tard dans les paragraphes ci-dessous.

c. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Le profil H₂-RTP du catalyseur réduit Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300 est illustré dans la **Figure IV-8**, ce dernier est comparé aux résultats issus de la RTP pour l'échantillon non réduit. Les données quantitatives de la consommation d'H₂ totale sont alors récapitulées dans le **Tableau IV.5** (en Annexe-A). Avant la RTP, une pré-réduction est effectuée sous flux d'H₂ dans des

conditions similaires à celles décrites au paragraphe II.3.3 ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et palier maintenu 90 min à 300°C sous H_2 , puis retour à la température ambiante avec $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

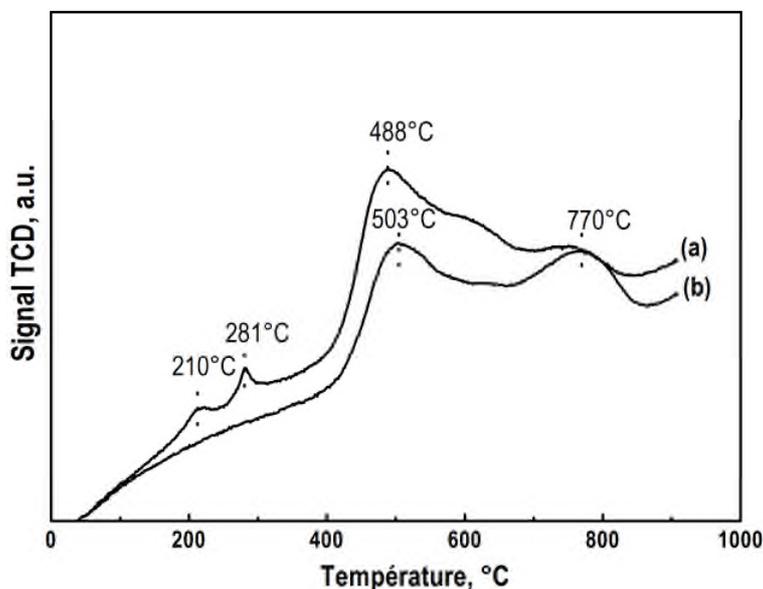


Figure IV-8. Profils RTP du catalyseur $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.96}\text{HT}$: (a) Avant, et (b) Après réduction à 300°C pendant 1.5 heures.

Le profil RTP du catalyseur frais présente deux zones de consommation d' H_2 bien distinctes, aux environs de 250°C et de 600°C , attribués à deux espèces différentes réductibles. Les deux étroits pics bien prononcés à basse température, situés à 210°C et 281°C , mettent en évidence deux espèces différentes d' Au en faible et en forte interaction avec le support. Alors la large bande de consommation d' H_2 , sous forme de doublet, située vers 488°C et 765°C est associée respectivement à la réduction de Ni^{2+} , en faible et en forte interaction avec Mg-Al-O .

Après réduction, le profil RTP est tout à fait différent, l'étape de réduction à basse température liée à la réduction des espèces d'or, n'existe plus pour le catalyseur pré-réduit. Ceci est dû à la réduction quasi totale ou à une meilleure dispersion des espèces d'or sur la surface du support. Persiste une zone de consommation d'hydrogène, déconvoluée en deux pics bien différenciés, dont le maxima se situent vers 503°C et 770°C . Les doubles pics suggèrent la formation de deux types d'espèces réductibles de Ni^{2+} ²⁰, en différentes interactions avec les métaux voisins constituant le feuillet. Le pic de réduction vers 500°C peut être associé à la réduction des ions Ni^{2+} de surface en faible interaction. Le pic vers 770°C peut résulter de la réduction de Ni^{2+} partiellement intégré dans la solution solide NiO-MgAlO en forte interaction avec²¹.

On note également, une augmentation très marquée de l'intensité du pic de réduction situé à haute température, ce qui montre clairement qu'au moins une partie des Ni^{2+} partiellement

intégrés dans la structure HT n'est pas réduite malgré la pré-réduction. D'autre part, on voit clairement que la réduction provoque un très petit décalage à haute température, particulièrement pour le premier pic, de 488 à 503° C, ceci pourrait être une indication d'interactions plus fortes entre NiO et Mg-Al-O. Par ailleurs, les valeurs cumulées de la RTP indiquent une présence plus importante de Ni réductible pour le catalyseur frais.

En résumé, ces résultats obtenus laissent penser que le nickel n'est pas totalement réduit. Nous avons mis en évidence trois types d'interactions possibles entre Ni et les autres métaux voisins de la structure HT et qui sont résumés dans la **Figure** suivante :

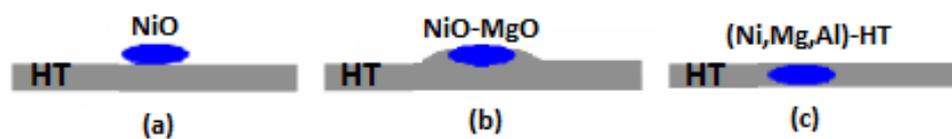


Figure IV-9. Représentation imagée des trois interactions nickel-HT du catalyseur **a)** de surface ; **b)** greffé ; **c)** intégré.

- NiO de surface réductible à basse température (400°C), faible interaction avec Mg-Al-O d'HT.
- Ni en solution solide avec Mg-Al-O, appelé Ni greffé, réductible à haute température (910°C) fortement liées avec.
- ou possiblement, Ni intégré au cœur dans l'HT quasi-irréductible.

d. Analyse par microscopie électronique MET et spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDX)

L'évaluation de la dispersion de l'Au et de la morphologie des catalyseurs a été explorée par microscopie électronique en transmission. Ainsi, cette technique peut être couplée à une analyse EDX (Energy Dispersive using X-ray), dans le but d'identifier à l'échelle nanométrique les phases en présence ; c.-à-d. la composition chimique des matériaux.

d.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse est faite sur un microscope **Topcon EM002B**. Les échantillons sont dispersés dans l'éthanol, une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre puis analysée (voir **II.2.2.6.B**).

Sont présentées sur la même **Figure IV-10**, plusieurs micrographies MET du support $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}\text{-HT}$ à différents agrandissements.

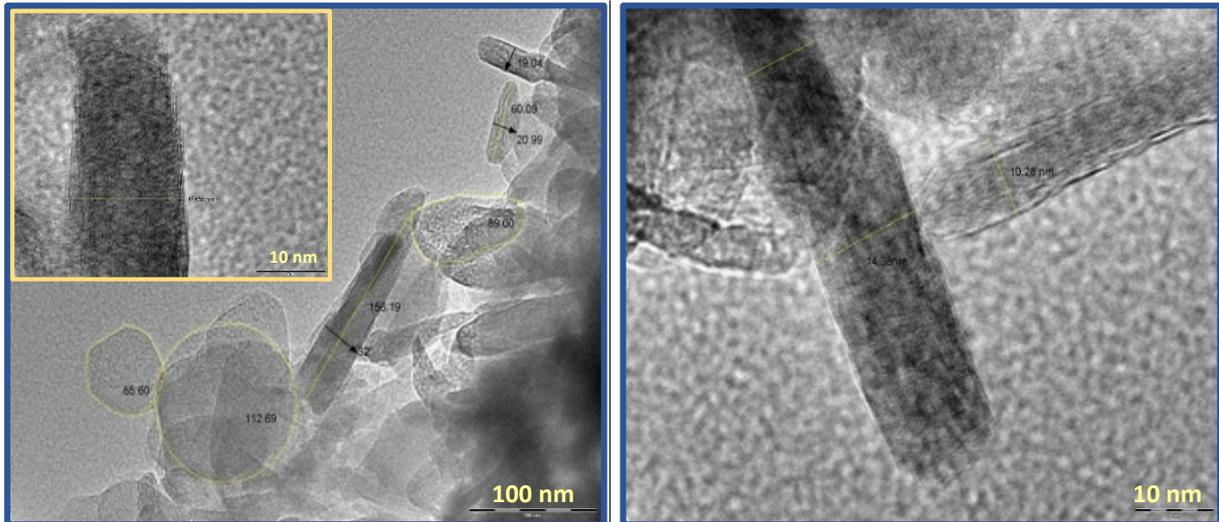


Figure IV-10. Micrographie MET et Morphologie des plaquettes de $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$.

La barre d'échelle représente 10 et 100 nm.

Le support se présente sous la forme de plaquettes, de morphologie assez irrégulière en forme de disque quasi-sphériques similaires à des pelotes de laine, allongées et parfois arrondies réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre de 60 à 115 nm de diamètre et entre ~15 à 32 nm d'épaisseur, ce qui correspond environ un empilement de 20 à 43 feuillettes d'HDL individuels (épaisseur / d_{003} soit $d_{003} = 0.74$ nm au moyenne).

Une comparaison des clichés MET de catalyseur $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ frais et réduit, est présentée sur la **Figure IV-11**, avec l'histogramme de répartition de taille des particules correspondant. Ces distributions ont été respectivement élaborées sur des populations de 125 et 146 particules.

Sur le cliché MET de la **Figure IV-11.a** (catalyseur frais), les nanoparticules d'or semblent sphériques et apparaissent comme des points noirs, assez irrégulières, bien dispersées, et un peu agrégées. La distribution de taille est relativement large ; quelques d'agrégats d'env. 10 à 20 nm sont visibles. La taille moyenne des particules est estimée à 8 nm.

Après réduction, le cliché MET (**Figure IV-11.b**) révèle la présence de nanoparticules sphéroïdes, très bien dispersées, relativement uniformes, bien distinctes les unes des autres qui sont répartis de manière homogène avec une distribution en taille plus étroite. Nous pouvons estimer que 80% des particules présentent un diamètre moyen de 1 à 8 nm. De grosses particules (10-15 nm) existent également, mais en nombre bien plus limité que dans le cas du catalyseur frais. La taille moyenne est estimée à 5.6 nm. Il est clair que les particules d'Or formées sur ce catalyseur présentent une meilleure dispersion par rapport à celui frais.

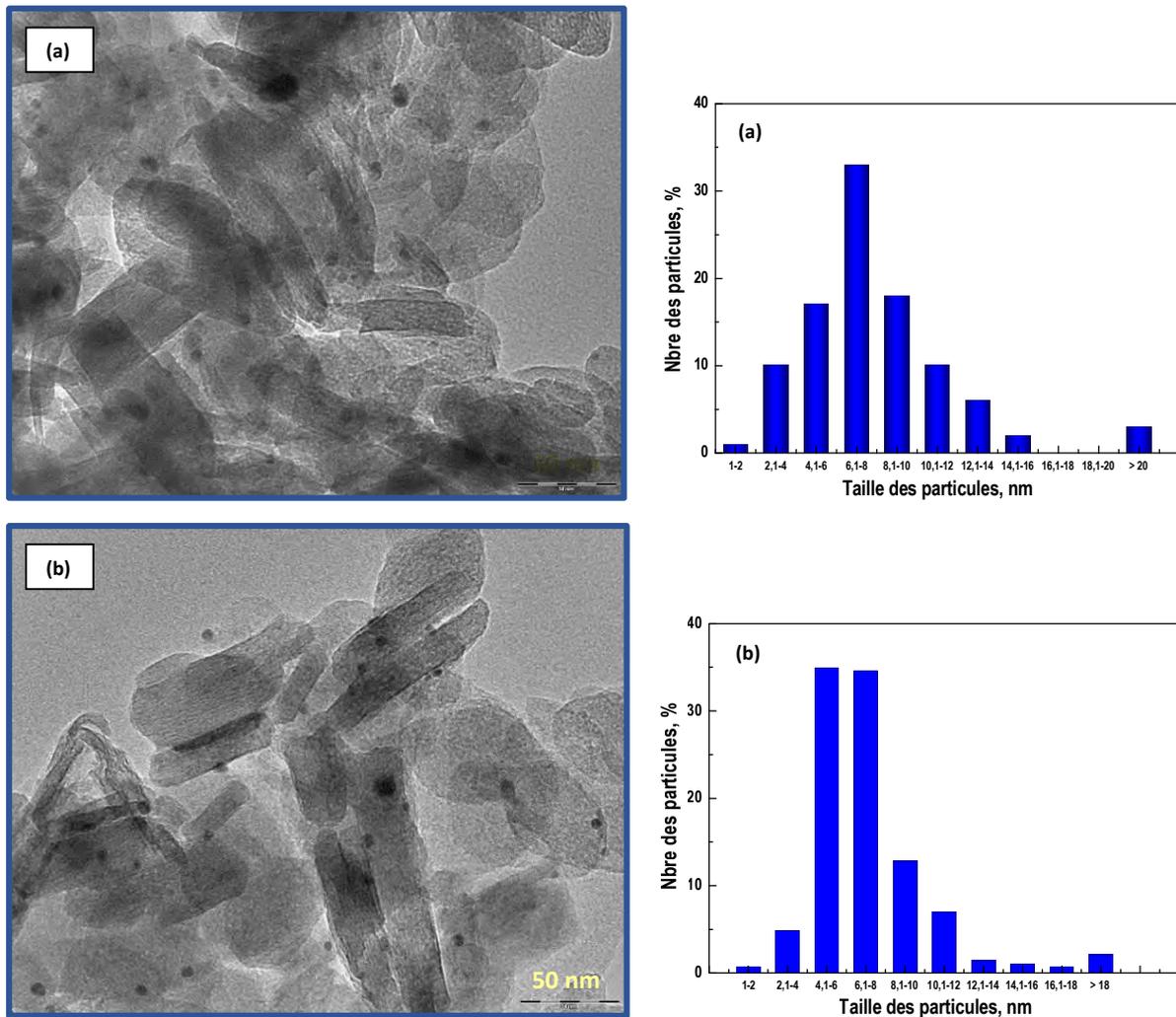


Figure IV-11. Micrographes de MET et histogramme de taille des nanoparticules d'Or obtenues de $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$: (a) frais, (b) pré-réduit à 300°C. La barre d'échelle est 50 nm.

d.2. Analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

L'analyse des différents éléments présents par la technique EDX a été effectuée sur les deux catalyseurs $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$, frais et réduit. Elle est réalisée plusieurs fois sur différentes particules isolées, un des exemples des spectres obtenus est présenté sur la **Figure IV-12**. Une image MET du catalyseur est présentée également dans la même Figure, montrant la zone de l'échantillon sur laquelle sont réalisées les analyses EDX. Il faut préciser que ce spectre est non-quantitatif, il n'apporte que des renseignements sur les éléments présents à la surface.

Le spectre EDX enregistré sur les deux catalyseurs montre la présence de tous les éléments chimiques constitutifs du feuillet (C, O, Mg, Al et Ni), on note également la présence de l'élément dopant greffé (Au). L'absence de tout autre élément provenant d'origine diverse comme des résidus de synthèse, des impuretés extérieures confirme la grande pureté de ces

deux échantillons. Notons que la présence du cuivre provient de la grille utilisée pour les expériences MET/EDX supportant l'échantillon.

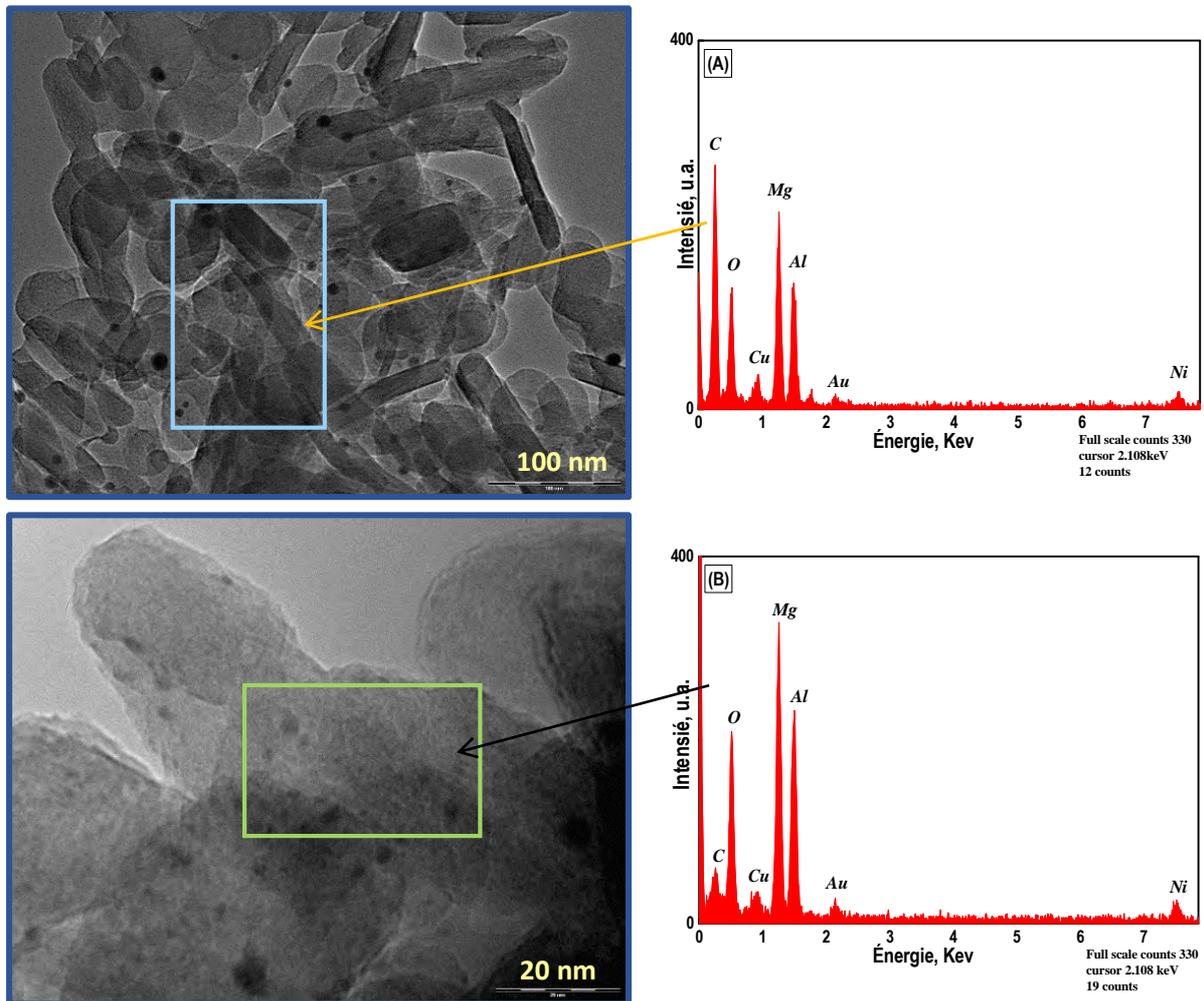


Figure IV-12. Spectres EDX enregistré sur des éléments présents dans $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$, et Clichés MET avec couplage EDX de la zone analysée : (A) frais et (B) réduit.

L'analyse des raies EDX, si elle ne permet pas de statuer sur la teneur en Ni, montre que les rapports $[(Mg+Ni)/Al]$ de surface sont assez proches, pour les deux catalyseurs, ce qui indique que le dépôt de l'or ne modifie pas l'édifice lamellaire.

Il est à remarquer que le procédé de pré-réduction affecte significativement la quantité de carbone et d'oxygène enregistrée sur les deux spectres EDX. Une baisse de l'intensité du pic de carbone accompagnée d'un accroissement de celui de l'oxygène est observée après la réduction à 300°C, ce qui peut s'expliquer par le départ des anions carbonate et au début de la déshydroxylation de la phase HT à cette température.

e. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible

La comparaison entre les spectres UV-Vis du catalyseur Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT, avant et après réduction, est présentée sur **Figure IV-13**.

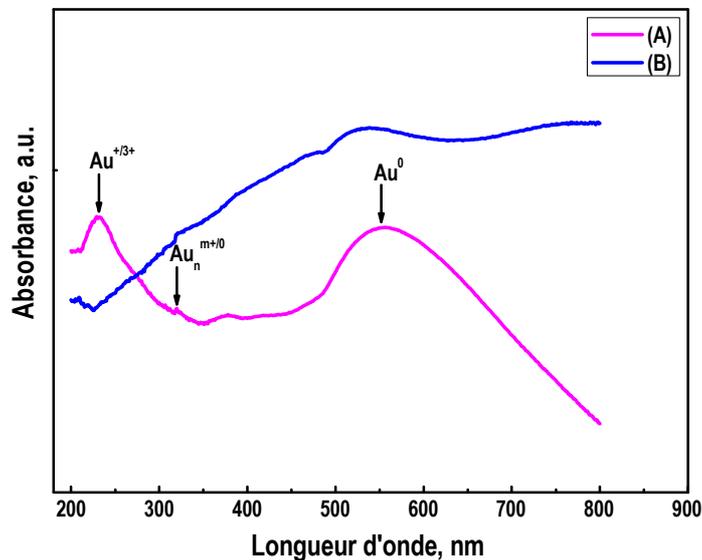


Figure IV-13. Spectres d'absorption UV-Visible de Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT (A) avant, et (B) après pré-réduction.

Les études effectuées par *Melsheimer et coll.*²² et par *Adhyapak et coll.*²³ ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie. Ainsi, l'élargissement ou le déplacement de la bande plasmon des spectres d'absorption vers les grandes longueurs d'onde résulte de la présence de grosses particules d'or de tailles polydispersées. *Park et coll.*²⁴ ont montré que la position des bandes peut être déplacée vers des longueurs d'onde plus basses quand il y a diminution de la taille des particules et cette dernière est influencée par l'interaction des particules avec le support.

Sur le spectre d'absorption optique du catalyseur frais, présenté sur la **Figure IV-13.A**, on note l'apparition de deux bandes d'absorption plasmonique distinctes situées respectivement à 231 et 538 nm, caractéristiques de l'or Au⁺³⁺ et métallique Au⁰. Après réduction, nous constatons d'une part, la disparition de la bande d'absorption à faible longueur d'onde caractéristique de l'or Au³⁺ ou Au⁺, confirmant sa réduction. On peut également visualiser sur les spectres d'absorption UV-visible pour le catalyseur frais, un déplacement du maximum d'absorption de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm), vers des longueurs d'onde plus élevées, passant de 538 à 556 nm, traduisant une augmentation de la taille des NPs d'or. On note aussi un élargissement

de cette bande pour le même catalyseur et qui est aussi plus intense, due probablement à la présence de grosses particules d’Au de tailles polydispersées, comme observé par MET.

Maintenant que l’évolution de la morphologie des nanoparticules d’or supporté sur $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ a été étudiée, nous pouvons tenter de la mettre en relation avec leur activité catalytique.

IV-1.1.2.2. Activité catalytique

Le rôle joué par la réduction a été mis en évidence par une étude comparative en réalisant des essais sans et avec prétraitement. Deux tests catalytiques ont été alors effectués, dans les mêmes conditions citées précédemment (cf. II.3.2) avec deux catalyseurs, le premier prétraité in situ sous H_2 , le deuxième n’ayant pas subi de traitement d’activation préalable.

Les résultats de la conversion de CO en fonction de la température pour ces deux catalyseurs sont rassemblés sur la **Figure IV-14**. Nous avons également présenté sur la même Figure les courbes correspondant au support réduit dans les mêmes conditions opératoires ainsi que celui non prétraité. Les valeurs de T_{50} sont alors reportées dans le **Tableau IV.5** (en annexe-A).

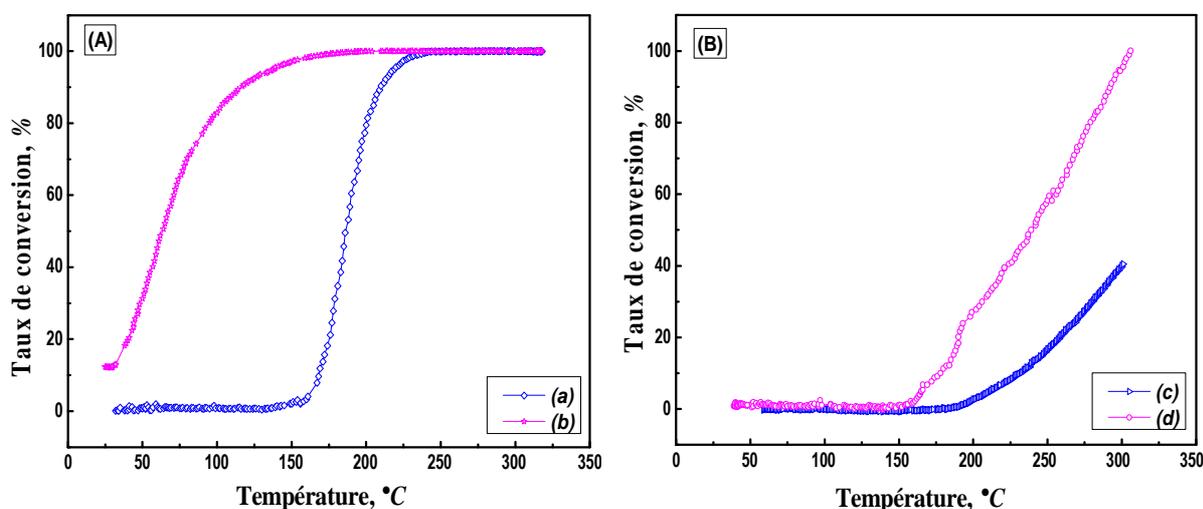


Figure IV-14. Influence de la pré-réduction sur la conversion de CO pour : à gauche $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ (a) frais et (b) pré-réduit ; à droite $Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ (c) frais et (d) pré-réduit.

La comparaison des profils de conversion de CO des deux catalyseurs montre clairement une activité extrêmement importante, en particulier à basse température pour le catalyseur réduit. Ce catalyseur prétraité sous hydrogène est actif dès la température ambiante (~15%), il atteint 40% de conversion à 55°C. Alors le catalyseur non traité n’est que très faiblement actif, il est presque inactif jusqu’à 120°C, et montre seulement ~ 5 % de conversion vers 150°C contre 95% pour celui réduit. Un décalage de la valeur de T_{50} vers les basses températures est constaté

après réduction ; la valeur de T_{50} est alors 62°C pour le catalyseur pré-réduit contre 184°C pour celui non prétraité, traduisant une taille réduite des AuNPs dopées. Ces observations confirment donc, dans leur ensemble, les observations faites par MET.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette amélioration d'activité, nous avons présenté également les courbes de conversion de CO du support $\text{Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ frais et réduit. Nous avons précédemment montré (**Figure IV-14.c**) que le support est inactif jusqu'à 200°C , et n'est que légèrement actif à partir de 250°C . La **Figure IV-14.d** montre qu'après pré-réduction du support, la conversion est nettement améliorée, particulièrement à haute température, elle atteint 98% vers 300°C pour le support réduit, tandis que celle de celui frais n'excède pas 40%. Cela signifie que le support, plus particulièrement le nickel, à son état réduit joue également un rôle positif sur l'activité du catalyseur. On peut donc parler d'un véritable effet d'activation du nickel en présence d' H_2 , mais qui reste un effet secondaire par rapport au rôle bénéfique de l'or.

Cette remarquable activité du catalyseur et du support dans son état réduit laisse penser à un effet de synergie entre le nickel et l'or avec la création de sites spécifiques à l'interface Au-support, et qu'il peut participer comme co-métal avec Au en formant un catalyseur multifonctionnel (Au-Ni). Cette hypothèse est étayée par le fait que, comme nous venons de le mentionner, la réduction de support seul entraîne une amélioration de la conversion. Il y a donc nécessité d'avoir de l'or et/ou du nickel sous forme métallique pour effectuer la réaction et il est également important de pré-réduire le catalyseur avant de tester ses performances catalytiques.

En résumé, prenant en compte les mêmes teneurs réelles en or pour le catalyseur frais et réduit, deux facteurs apparaissent importants : **(i)** La petite taille et la meilleure dispersion des particules d'or obtenue après l'étape de réduction. **(ii)** La concentration de cations Ni^0 ou Au^0 métalliques dans l'échantillon, favorisant la conversion de CO en CO_2 ²⁵.

La réduction engendre donc de nouveaux sites actifs d'or ou de nickel, qui améliorent les propriétés catalytiques (effet de synergie Au-Ni). En revanche, il est très difficile de corréler la présence de telle ou telle espèce avec les performances catalytiques dans le but d'identifier l'espèce active. A cet effet, il semblerait que les propriétés catalytiques de nos matériaux ne soient pas seulement fonction de la taille des particules d'or mais aussi d'autres paramètres comme : la nature des espèces actives à la surface des catalyseurs (Au ou Ni), leur état d'oxydation, l'interaction du métal actif avec le support... Des caractérisations de surface par la spectroscopie *SPX*, qui renseignent sur la composition et la nature des espèces chimiques

présentes en surface ainsi que l'état d'oxydation, s'avèrent nécessaires pour mieux comprendre la différence entre l'activité catalytique des catalyseurs prétraités sous hydrogène ou pas.

➤ *Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)*

Nos résultats tendant à montrer que les échantillons sont actifs seulement sous leur forme réduite. Il est donc intéressant de déterminer leur état d'oxydation au tout début de la réaction, c'est-à-dire immédiatement après la pré-réduction. À cet effet, le changement de rapport de l'état d'oxydation Au^{3+}/Au^0 peut être considéré comme un facteur important qui peut affecter la performance du catalyseur. Toutefois, il convient d'être prudent et considérer l'état d'oxydation de nickel qui apparaît un facteur aussi déterminant de fait de l'augmentation d'activité quand on réduit le support.

Afin de mieux comprendre l'influence de la nature des phases actives formées lors du prétraitement, des analyses par spectroscopie SPX ont été réalisées sur les catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}-HT (frais, réduits ainsi usés). Aussi nous avons analysé par SPX, pour comparaison, les deux supports correspondants, frais et pré-réduit.

Les spectres de photoélectrons *Au4f* et *Mg2s* sont reportés sur les **Figure IV-15**, et les données extraites de ces spectres sont rassemblés dans le **Tableau IV.3** ci-après. Notons que les proportions relatives des états d'oxydation de l'or ont été estimées par la déconvolution des pics *Au4f* dans les spectres SPX.

Sur le spectre SPX du catalyseur frais (**Figure IV-15.b**), la large bande vers 90 eV est attribuée à la superposition des énergies de liaison de *Mg2s* et *Au4f*. Notons que le signal du pic *Au4f* est beaucoup plus faible que celui de *Mg2s*, en raison de la faible teneur en or dans le catalyseur. 2 états d'oxydation d'or sont observés, à 83.9 et 87.6 eV attribuées à *Au4f_{7/2}* et *Au4f_{5/2}* de l'or à l'état métallique (Au^0), celles à 86.0 et 89.7 eV assignées à *Au4f_{7/2}* et *Au4f_{5/2}* de l'or à l'état oxydé (Au^{3+})⁵. La présence d'or sous forme réduite avant l'étape d'activation sous H₂ est due au phénomène bien connu d'auto-réduction issue des étapes de lavage/séchage/stockage²⁶. Nous pouvons conclure qu'une partie de l'or, c.a. 52%, déposé est déjà réduit au cours du séchage à cause de l'auto-réduction, l'autre partie étant de l'or oxydé et donc d'une multiplicité des états d'oxydation.

Pour le catalyseur réduit, le spectre présente des pics très intenses pour *Au4f_{7/2}* aux énergies de liaison 83.0 et 86.7 eV, ceux à 85.0 et 88.7 eV sont plus petits, ce qui confirme la présence de l'or métalliques Au^0 comme état d'oxydation prédominant après réduction. La plus grande

valeur du rapport Au^{3+}/Au^0 est enregistrée pour le catalyseur frais à environ 0,90, elle baisse à 0,49 pour celui réduit. La réduction permet de réduire alors environ deux tiers des espèces or oxydées (Au^{3+}) en or métallique (Au^0).

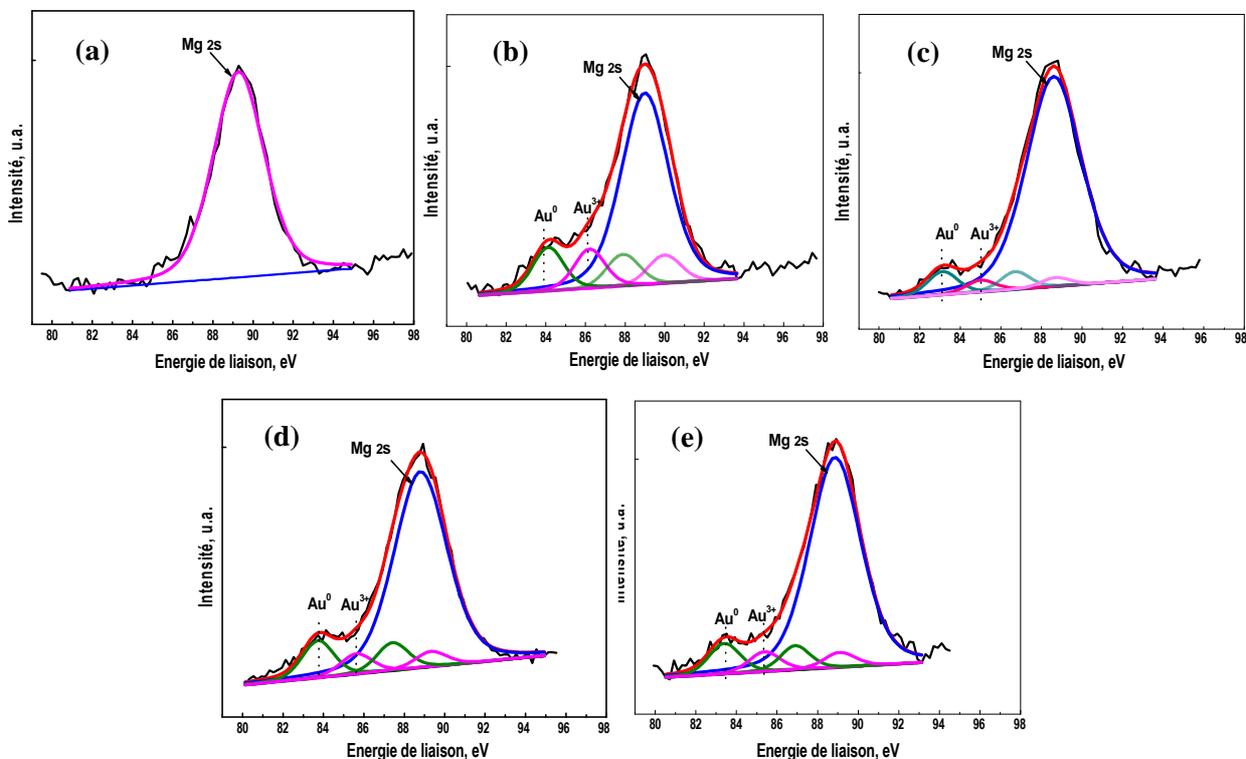


Figure IV-15. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX) de Au4f et Mg2s pour (a) $Ni_{0.06}/Mg_{0.94}\text{-HT}$, $Au\text{-}Ni_{0.06}/Mg_{0.94}\text{HT}$: (b) frais, (c) réduit, (d) après 1^{er} test et (e) après 3^{ème} test.

Par ailleurs, nous pouvons constater qu'il existe une corrélation directe entre le rapport Au^{3+}/Au^0 et l'activité catalytique ; la conversion de CO est fortement augmentée avec l'abaissement du rapport Au^{3+}/Au^0 . Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés ailleurs pour le même type de catalyseur⁵. Les auteurs ont supposé que le carboxylate intermédiaire formé est adsorbé sur Au^0 et un groupe OH sur Au^{3+} . Ce carboxylate réagit avec un atome d'oxygène adsorbé sur Au^0 pour produire du CO_2 et régénérer $[Au^{3+}\text{-OH}]$ intermédiaire et un atome de Au^0 . Cette séquence de réaction met en évidence l'équilibre subtil entre Au^{3+} et Au^0 sur support de type HT et explique le rôle essentiel du couple Au^{3+}/Au^0 dans l'activité d'oxydation de CO.

À la lecture de cette étude, il est clair que la présence des deux états est primordiale, et confirme que les sites actifs nécessitent la présence de l'ensemble d'or métallique (Au^0) et cationique (Au^{3+})^{5,27,28}. En combinant ces informations et les résultats de réactivité, nous pouvons conclure que les espèces oxydées de l'or Au^{3+} sont moins actives que celles métalliques Au^0 . Il apparaît donc que l'espèce la plus active en oxydation de CO est l'or métallique (Au^0).

Nous avons également analysé la surface des catalyseurs réduits après réaction, (1^{er} et 3^{ème} test), par SPX (**Figure IV.15.d et e**). Les données récapitulées dans le même Tableau montrent qu'après réaction, le catalyseur présente un rapport Au^{3+}/Au^0 un peu plus élevé qui augmente de 0.49 à 0.54 et à 0.61, respectivement, après le 1^{er} et le 3^{ème} test d'oxydation. Les mêmes tendances ont été reportées antérieurement pour la même famille de support dopée à l'or ²⁹.

Tableau IV.3. Évolution des données de SPX des catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT frais, réduit ainsi usés après test d'oxydation.

Catalyseur	Au ⁰		Au ³⁺		Au ³⁺ /Au ⁰
	E.L. (eV)	%	E.L. (eV)	%	
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT	83.9-87.6	52	86.0-89.7	47	0,90
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300	83.0-86.7	67	85.0-88.7	33	0,49
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300 ^a	83.6-87.3	65	85.5-89.2	35	0,54
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300 ^b	83.1-86.9	62	85.2-88.9	38	0,61

E.L. : Energie de liaison ; ^aAprès le 1^{er} test ; ^bAprès le 3^{ème} test.

À l'issue de ces résultats, non seulement la teneur, la taille d'or du catalyseur ou encore leur dispersion sont des facteurs déterminants, mais également le rapport des états d'or (Au^{3+}/Au^0) qui semble critique pour l'activité du catalyseur en oxydation de CO.

Par ailleurs, si la pré-réduction est bénéfique à l'activité catalytique, la présence de nickel sous forme réduite est également importante car elle améliore l'activité après leur réduction, comme nous l'avons montré en testant le support réduit. Afin de confirmer cette relation et connaître la nature du nickel présent en surface, nous présenterons sur la **Figure IV-16** les spectres *Ni2p* des échantillons précédemment étudiés. Les données correspondantes sont récapitulées sur le **Tableau IV.4**.

Avant le dépôt de l'or, le spectre de photoélectrons X du nickel (**Figure IV-16. a**) se compose de deux séries de signaux dans la gamme de 850 - 900 eV : ceux correspondant au niveau 2P du Ni ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) et à deux satellites importants (de type shake-up).

La première composante se caractérise par un doublet avec une intensité relative assez importante est observée vers 856 eV ($Ni2p_{3/2}$) et 874 eV ($Ni2p_{1/2}$) avec une différence d'énergie $\Delta E (2p_{1/2} - 2p_{3/2})$ est ~ 17.6 eV, est attribuée aux ions Ni^{2+} ³⁰⁻³², ce qui confirme la présence de $Ni(OH)_2$ ³³. Les deux autres bandes sont caractéristiques du Ni dit de "satellites" de

type « shake-up », situés de ~ 6 eV plus haut respectives aux niveaux principales $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{Ni}2p_{1/2}$, vers 861.0 et 879.6 eV. La présence des satellites est typique de Ni^{2+} ³⁴ et qui se retrouvent en plus ou moins grande quantité dans tous les matériaux analysés.

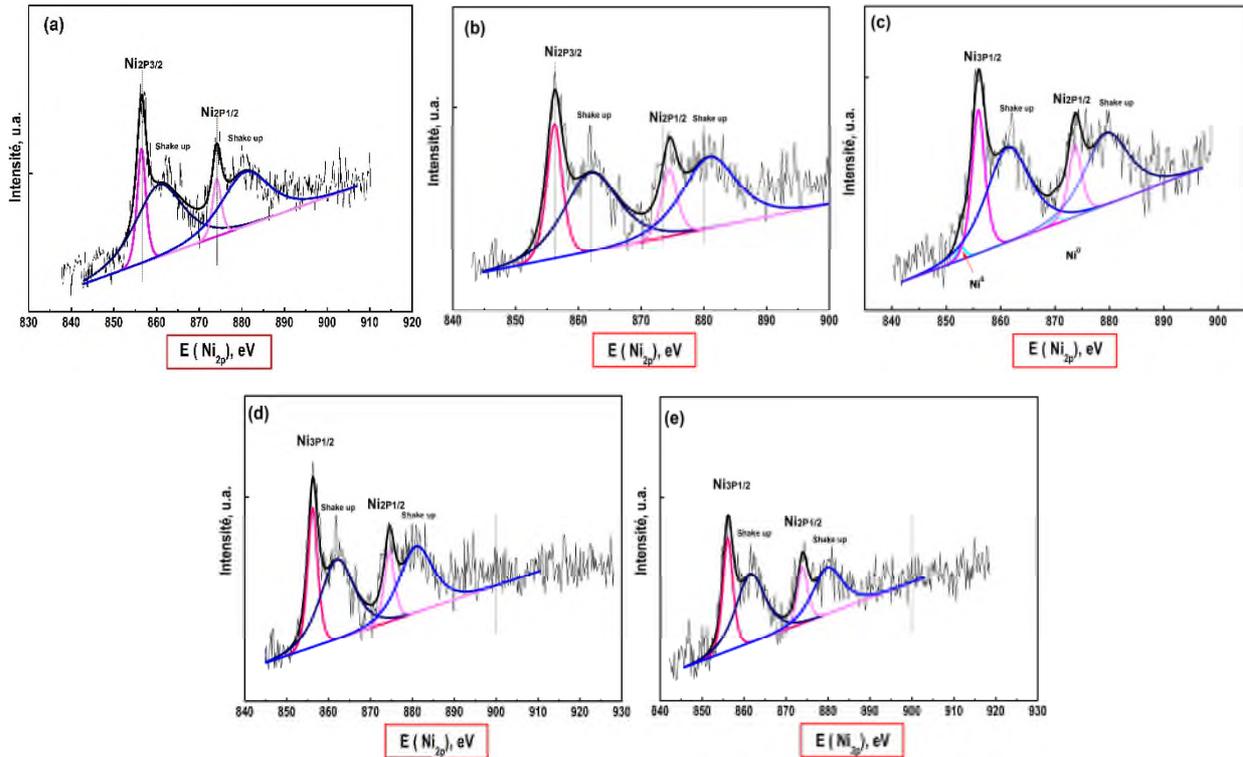


Figure IV-16. Pics de cœur SPX pour $\text{Ni}2p$ de (a) $\text{Ni}_{0.06}/\text{Mg}_{0.94}\text{-HT}$, $\text{Au-Ni}_{0.06}/\text{Mg}_{0.94}\text{HT}$: (b) frais, (c) réduit, (d) après 1^{ère} test et (e) après 3^{ème} test.

Notons, l'énergie de liaison du niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$ observée est légèrement plus haute que celle rapportée dans la littérature pour NiO pur libre (854,5 eV)^{35,36}, lié possiblement aux fortes interactions existantes entre les cations Ni et les métaux voisins du précurseur HDL, résultant du transfert d'électron à partir du nickel au magnésium et/ou à l'aluminium dans la phase $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ ³⁷⁻³⁹. Résultats très en accord avec ceux trouvés par RTP, où l'analyse suggère le Ni surtout en faible teneur est en forte interaction avec Mg-Al du support, formant une solution solide $(\text{Ni},\text{Mg})\text{AlO}$.

Après dépôt de l'or (**Figure IV-16. b**), aucune différence significative n'a été remarquée de la bande associée au nickel. En effet, une seule composante située vers 856.6-874 eV caractéristique de l'énergie de liaison d'ions Ni^{2+} est observée. Vers les hautes énergies de liaison, apparaît deux larges pics satellites de type "shake-up" (à environ 862-881 eV).

Les résultats des analyses quantitatives par SPX, présentés dans le **Tableau IV.4**, montrent clairement qu'en présence de l'or la quantité de Ni^{2+} exposée sur la surface du catalyseur est

relativement augmentée. Ceci peut être une indication de différentes interactions entre Au-Ni, et confirme les résultats antérieurs de l'analyse RTP : l'or améliore la réductibilité de Ni, et favorise leur réduction à des températures plus basses.

Après traitement sous H_2 , les spectres Ni2p (**Figure IV-16. c**) peuvent être décomposés en deux composantes caractéristiques de deux degrés d'oxydation du nickel. Dans ce cas, l'apparition de deux pics vers les basses énergies, autour de 852.7 eV ($2p_{3/2}$) et 870 eV ($2p_{1/2}$) correspond au Ni^0 métallique⁴⁰, pourraient être clairement vus sur le catalyseur réduit (environ 5.7 % atomique de la quantité totale de Ni), témoignant la réduction de Ni^{2+} de surface en Ni^0 . Leur faible intensité montrant leur faible quantité réduite.

La deuxième composante (vers 856-874 eV) correspond aux groupements hydroxydes de Ni ($Ni(OH)_2$), et représente environ 94.3 % de la quantité totale en Ni de surface. Accompagnés par deux autres de type "satellites" apparaissent à des énergies de liaison élevées, autour de 861 et 880 eV. Notons enfin, même après réduction, nous voyons la présence majoritaire d'atomes Ni^{2+} en surface.

Tableau IV.4. Données SPX pour Ni2p des catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT frais, réduit ainsi usés après test d'oxydation.

Échantillon	Ni ⁰			Ni ²⁺			Ni ²⁺ .Sat		
	E.L. °, eV	Surf	%	E.L. °, eV	Surf	%	E.L.°, eV	Surf	%
Ni _{0.06} /Mg _{0.94} -HT	-	-	-	856.5-874.1(2.38)	31710.3	19.64	860.6-880.8 (13.28)	129742.9	80.3
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT	-	-	-	856.2-874.5(2.86)	38537.9	27.39	862.0-880.9(10.22)	102145.06	72.61
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300	852.7-870.1(1.9)	2488.1	1.645	855.9-873.7(2.8)	41229.3	27.258	861.3-879.5(9.5)	107539.21	71.097
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300 ^a	852.5-870.1(1.9)	0.198	0.000152	856.2-874.5(2.8)	39007.7	29.83977	862.0-880.9(9.5)	91715.99	70.16008
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300 ^b	852.7-870.1(1.9)	0.15	0.000158	856.1-873.9(2.8)	31631.1	33.388096	861.5-879.9(8.3)	63106.4	66.611745

E.L. : énergie de liaison ; ^a Après le 1^{er} test ; ^b Après le 3^{ème} test ; ^c Valeur entre parenthèse est celle du FWHM en eV ; Surf : Surface de pic en Counts /s.

Après test d'oxydation, et comme pour la phase réduite, l'analyse SPX montre les principaux pics de Ni2p pour les deux catalyseurs usés et nous indiquent la présence de Ni^{2+} et Ni^0 . En effet, le pic Ni2p_{3/2} (**Figure IV-16. d et e**) peut être décomposés en deux contributions aux énergies de liaison situées vers 852 (après 1^{er} test = 852.5 ; après 3^{ème} test = 852.7 eV), et 856 eV (après 1^{er} test = 856.2 ; après 3^{ème} test = 856.1 eV), dont les énergies de liaison correspondent aux espèces Ni^0 métallique et Ni^{2+} , respectivement.

En outre, on observe que l'intensité relative des raies est très différente, ce qui nous a conduit à faire une étude quantitative de la quantité de nickel réduite à la surface de ces catalyseurs. Les résultats (*Tableau IV.4*) montrent que le caractère métallique de Ni dans le catalyseur utilisé est toujours présent, mais en très faible quantité par rapport à celui réduit et que le catalyseur utilisé trouve majoritairement dans un état d'oxydation +2. En termes de surface des pics, il est clair que la quantité exposée en surface de Ni⁰ est diminuée avec les tests, après troisième test l'intensité des pics est pratiquement nulle.

Si on compare les résultats d'activité de la phase réduite à celle non traitée, il est clair que la quantité détectée en surface en Ni⁰ a un effet positif, fait accroître la conversion et améliore de manière significative l'activité du catalyseur.

IV-1.1.2.3. Évolution des propriétés physicochimiques des catalyseurs après tests catalytiques

Des observations par microscopies électroniques à transmission *MET* et des analyses de diffraction des rayons X (*DRX*) ont été réalisées sur les catalyseurs, réduit et utilisé après réaction, dans le but d'étudier leur état de dispersion.

A. Diffraction des rayons X après réaction

La technique par diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les catalyseurs après réaction. Les différents diffractogrammes obtenus des catalyseurs après un premier et un second test d'oxydation sont reportés sur la *Figure IV-17*. Celui de la phase fraîchement prétraitée est également inséré pour faire la comparaison.

Des profils semblables sont alors constatés. Le diffractogramme des catalyseurs utilisés présente l'ensemble de pics du matériau avant test, caractéristiques d'une phase HT rétrécie. Le support conserve donc les mêmes caractéristiques structurales indépendamment des conditions de réaction auxquelles il est soumis. La seule différence entre les diffractogrammes se situe au niveau de l'intensité des pics associés à l'Au. Mais l'estimation de la taille moyenne des cristallites de Au reste impossible en raison de la superposition des pics associés à l'Au avec ceux de la structure HT et/ou des différentes phases formées. Cependant, en se basant sur l'intensité des pics et sachant que les trois catalyseurs contiennent la même quantité en Ni et Mg, une très légère augmentation de l'intensité du pic, situé vers 38°, est constatée avec le recyclage, ce qui montre une augmentation possible de la taille des cristallites d'or au cours des tests catalytiques.

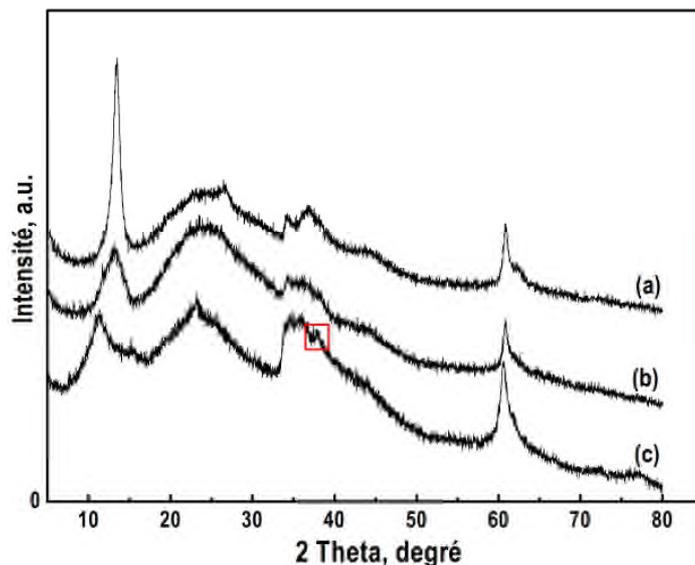


Figure IV-17. Diffractogramme RX du catalyseur $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT300$: (a) réduit, (b) après premier recyclage, et (c) après deuxième test d'oxydation.

B. Observation par MET après test

Des observations par MET ont été alors réalisées sur le catalyseur réduit et sur le catalyseur récupéré après troisième tests de recyclage, afin de voir la stabilité du catalyseur dans les conditions de réaction ainsi d'estimer la taille des particules d'or après test catalytique. La mesure du diamètre moyen du catalyseur utilisé est basée sur le comptage de 135 particules. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-18**.

La comparaison des micrographes avant et après catalyse ne montre pas de changement significatif dans la taille des nanoparticules mais plutôt dans leur organisation. En effet, avant d'être utilisées en oxydation de CO, les particules d'Or sont plus dispersées et bien individualisées alors qu'après le troisième test, on constate que les petites particules de départ ont légèrement grossi, laissant place à de quelques agrégats de taille relativement importante sur certaines zones de la surface du catalyseur.

Le catalyseur réduit est essentiellement constitué de particules de taille comprise entre 2 et 4 nm (70% des particules comptées) dont le diamètre moyen est de 3.75 nm. Après le troisième test, la plupart des particules d'or a une taille de 2 à 8 nm (80% des particules comptées) avec un diamètre moyen de 5 nm. Cette légère augmentation permet de conclure qu'il y a un frittage très modéré de l'or au cours de la réaction d'oxydation.

En résumé de cette étude, on peut dire que pour obtenir des nanoparticules actives, une pré-réduction est indispensable. Nous retiendrons donc le prétraitement sous H_2 pour tous les

catalyseurs à venir. Nous compléterons ce travail par une étude d'optimisation de certaines conditions de préparation comme le pourcentage de Ni présenté dans la partie suivante.

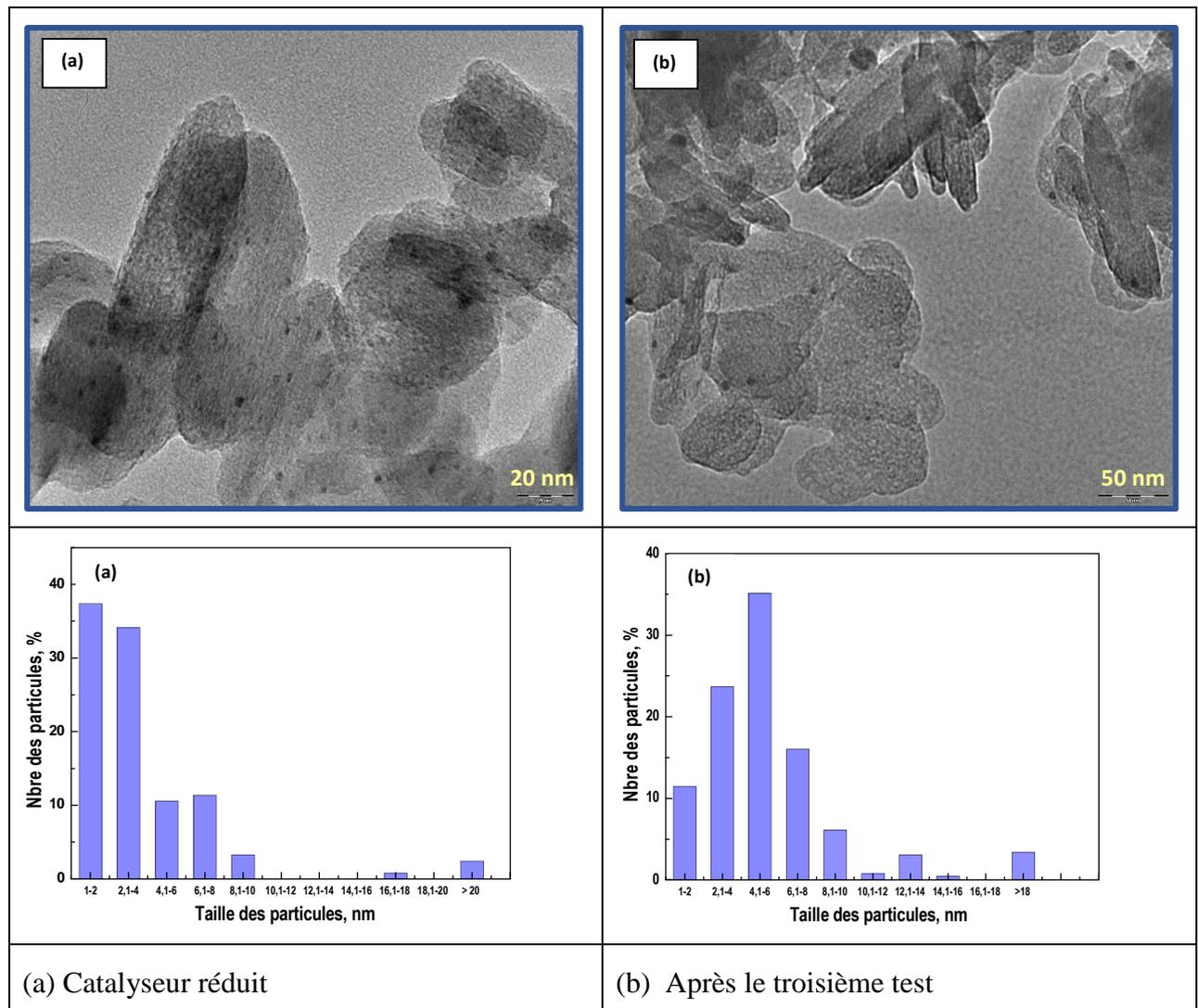


Figure IV-18. Micrographes de MET et histogrammes de taille correspondant des particules d'or supporté sur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$: (a) pré-réduit et (b) après le troisième test d'oxydation CO/O_2 .

IV.1.1.3. Optimisation de la teneur en nickel

Dans cette section, nous évaluerons l'influence de la composition chimique de la matrice inorganique HT et en particulier le rôle de la quantité de nickel sur la texture, la structure, la morphologie et les propriétés catalytiques des différents catalyseurs élaborés. Notre attention se portera particulièrement sur les effets induits par l'incorporation du Ni, à la fois sur le taux de dopage, la taille, la dispersion et la stabilité des AuNPs formées.

IV-1.1.3.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques

IV-1.1.3.1.1. Rappel des conditions opératoires de préparation

Une série de supports à base de nickel à différents rapports molaires Ni/Mg (0.01 ; 0.06 ; 0.1 ; 0.5 ; 0.8 et 1 en mole) a été préparée par la méthode classique de coprécipitation à pH constant (cf. II.2.1.1). L'or a été déposé sur ces supports via la méthode EDA (cf. II.2.1.2). La teneur théorique en or est fixée à 2% en poids, la concentration du sel d'or est de 1 mmol.L⁻¹, seule la teneur en nickel de structure est modifiée.

➤ Les échantillons seront désormais étiquetés comme $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$, dans lesquels, en fonction de la composition des éléments, les indices y désignent la proportion de nickel dans la structure lamellaire.

IV-1.1.3.1.2. Caractérisations structurales, texturales et morphologiques de $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$

a. Analyse élémentaire

Les teneurs en métal des différents éléments présents dans les systèmes préparés ; Au, nickel, et magnésium, sont rassemblées dans le **Tableau IV.5** (en annexe-A). Une comparaison systématique du rapport $Ni/(Ni+Mg)$ des cations métalliques dans le mélange réactionnel (proportion théorique) avec celui déduit par ICP-AES (proportion expérimentale) est également proposée dans le même Tableau. Les valeurs de la teneur en métal substitué sont données en nombre de moles par gramme du matériau, afin de faire la comparaison avec celles introduites dans les solutions de préparation de départ.

On note tout d'abord que les teneurs en Ni et Mg sont similaires aux celles attendues, avec des valeurs Ni/Mg très proches des rapports initiaux en sels métalliques présents dans les solutions de départ. Ceci indique une incorporation complète de Ni dans la structure HT. Néanmoins, un très léger déficit en aluminium est à noter pour l'ensemble des échantillons. Le rapport molaire M^{II}/Al obtenu est légèrement supérieur à celui de la solution initiale, il varie entre 2.3 et 2.5. La déviation dans le rapport molaire des ions métalliques dans le produit final peut être attribués à la dissolution des couches d'hydroxyle, en particulier celles d'Al, pendant la synthèse ⁴¹.

Par ailleurs, pour l'ensemble des échantillons, la teneur réelle en or obtenue est assez éloignée de celle utilisée dans les solutions d'or de départ. La totalité de l'or ne s'est donc pas greffée à

la surface. L'efficacité de dépôt de l'or varie selon la teneur en Ni. Elle augmente avec la teneur en Ni, elle n'atteint que 60% sur Mg seul sans Ni, alors qu'elle est supérieure à 85% sur le support riche en Ni avec une quantité d'or déposée satisfaisante. Des teneurs élevées en nickel conduisent alors à un dépôt efficace et quasi-total d'or. Par exemple 1.95% d'Au en masse, soit 97.5% de taux de dépôt est enregistré pour le catalyseur contenant 80% en Ni.

b. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote

Nous avons rassemblé dans **Figure IV-19** les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K de l'ensemble des catalyseurs frais et réduit en fonction du rapport molaire Ni/Mg ainsi que celles des supports frais pour faire des comparaisons. Cette Figure présente aussi (en haut de chaque isotherme) la distribution des diamètres de pores. L'ensemble des données extraites de traitement des différentes isothermes : surface spécifique, diamètres des pores, volume poreux total est rassemblé dans le **Tableau IV.2** (en Annexe-A).

Comme attendu, tous les supports et les catalyseurs frais et réduits montrent une isotherme d'adsorption/désorption de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H₃ caractéristique des matériaux mésoporeux. La **Figure IV-19** montre également que, pour le support $Ni_{0.5}/Mg_{0.5-HT}$, le saut de condensation capillaire est très marqué, montrant des tailles de pores étroites et très homogènes. Par contre pour les autres solides, le saut de condensation capillaire n'est plus prononcé, indiquant des tailles des pores moins homogènes et plus larges.

Il convient toutefois de signaler que, pour des teneurs égales 0 et 0.01 en Ni, la distribution se présente des pics assez larges sous la forme de courbe gaussienne, avec un sommet autour d'une valeur de 46 nm environ. Même distribution de taille de pores a été remarquée pour les teneurs égales 0.1, 0.8 et 1 en Ni, elle est relativement large, entre 10 et 80 nm, avec un maximum centré vers 25, 37 et 50 nm, respectivement. Par contre un changement du profil de la distribution en taille est constaté aux teneurs égales 0.06 et 0.5 en Ni, elle est bimodale, avec un épaulement plus restreint montrant une distribution étroite.

L'analyse des résultats du **Tableau IV.2** montre que la surface spécifique est influencée par la quantité de Ni présent dans la structure HT, le procédé de dopage et la réduction :

Avant le dépôt de l'or, on constate que la surface spécifique accuse une diminution de 30% lors de l'introduction de 1% de Ni dans la structure HT comparée au matériau blanc Mg_2AlHT , passant de 53.9 à 37.8 m²/g. Une diminution de 63% est également observée pour le volume poreux. Par ailleurs, pour un rapport $M^{II}_{\text{totaux}}/Al$ de 2, l'examen des valeurs obtenues en

fonction du rapport Ni/Mg , montre clairement que la surface spécifique des échantillons de faible teneur en Ni est significativement moins importante que celle mesurée pour les échantillons riche en Ni. Elle augmente en atteignant un maximum pour 50% en Ni. Puis, au-delà les surfaces diminuent progressivement. La même tendance est observée pour le volume poreux. Notons que la plus faible valeur de la surface ainsi du volume poreux est enregistrée pour l'échantillon contenant 1% en nickel. Par ailleurs, excepté les deux échantillons $Ni_{0.8}/Mg_{0.2}-HT$ et Ni_1-HT , l'augmentation du pourcentage de Ni conduit à une baisse de la taille des pores, en opposé avec l'évolution de la surface et le volume des pores.

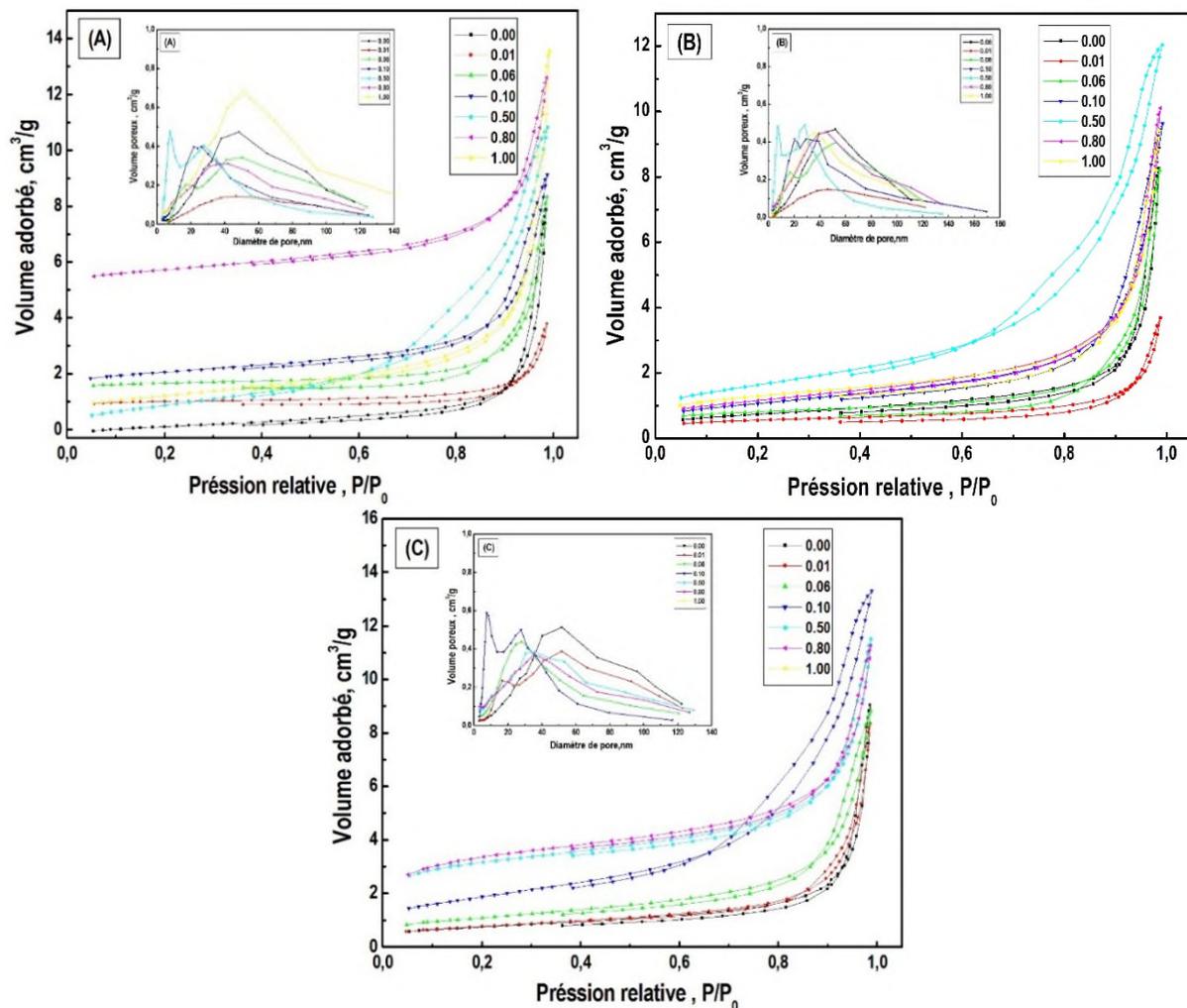


Figure IV- 19. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et distribution en tailles des pores (insérée en haut) de : (A) $Ni_y/Mg_{1-y}-HT$ frais, $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$ (B) frais et (C) réduit, à teneurs variables en Ni.

Après le dépôt d'or, et comme prévu, l'allure des isothermes ainsi de distribution en taille est conservée et aucune modification de la texture n'est décelée. La surface spécifique du catalyseur reste inchangée, elle évolue dans le même ordre de grandeur que celle de leur support correspondant. On peut dire que le catalyseur conserve les propriétés de porosité de leur support

vierge⁴². Bien que lorsque l'on compare la surface spécifique avant et après dopage, on peut constater une légère augmentation de la surface spécifique en présence de l'Au, tout comme nous l'avons observé auparavant, indiquant que l'or peut participer à la surface obtenue. Nous remarquons également que l'opération de dépôt conduit à une augmentation du volume poreux sans modifier d'une manière significative la forme de la distribution de la taille des pores.

En résumé, nous pouvons dire que la texture est alors conservée, et ceci quelle que soit la teneur en Ni ce qui confirme que le dépôt de l'or a été réalisé en surface. Il faut noter des modifications marquées qui sont fonction de la teneur en Ni, comme pour les supports. L'insertion de Ni induit une augmentation de la surface spécifique avec un maximum à teneur de 0.5 (en mole).

La comparaison des distributions en taille des pores pour le support avant et après dopage (*inséré en haut*) montre que l'allure générale est conservée. Pour certains échantillons, il y a un tassement de la courbe ainsi qu'un décalage vers les plus faibles diamètres. Cette diminution de la taille des pores peut être probablement à un bouchage de certains pores par l'Au lorsqu'il est déposé.

L'évolution des isothermes des différents catalyseurs, en fonction de la teneur en Ni, *après réduction*, est présentée sur la **Figure IV-19.C**. Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores, sont également répertoriées dans la **Tableau IV.2** (*en Annexe-A*).

Après réduction à 300°C, l'allure des isothermes et la distribution de la taille des pores restent semblables à celles de l'échantillon frais. Mais la surface spécifique est influencée par la réduction, même remarque a été faite pour la taille et le volume des pores, avec une légère augmentation de la surface, de volume ainsi du diamètre des pores pour les catalyseurs contenant une faible teneur en Ni, alors que cette augmentation est très prononcée pour le catalyseur riche en Ni. Il est possible que cette augmentation marquée à teneur élevée en Ni soit due essentiellement à la quantité importante de Ni métallique à ces teneurs qui sert probablement à la création de nouveaux sites actifs de Ni et par conséquent augmentation de la surface active du nickel après réduction. Cette hypothèse est justifiée lorsqu'on compare la surface spécifique des catalyseurs frais et de celles pré-réduits où l'augmentation de la surface et du volume poreux après réduction est très significative.

c. Diffraction des rayons X

Sur la **Figure IV-20**, sont représentés les diffractogrammes RX de la série $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$. Pour comparaison, ceux de la phase $Ni_y/Mg_{1-y}HT$ sont également insérés sur la même Figure.

Les paramètres de maille ainsi les données structurales déduites de ces diffractogrammes sont reportés dans le **Tableau IV.2** (voir *Annexe A*).

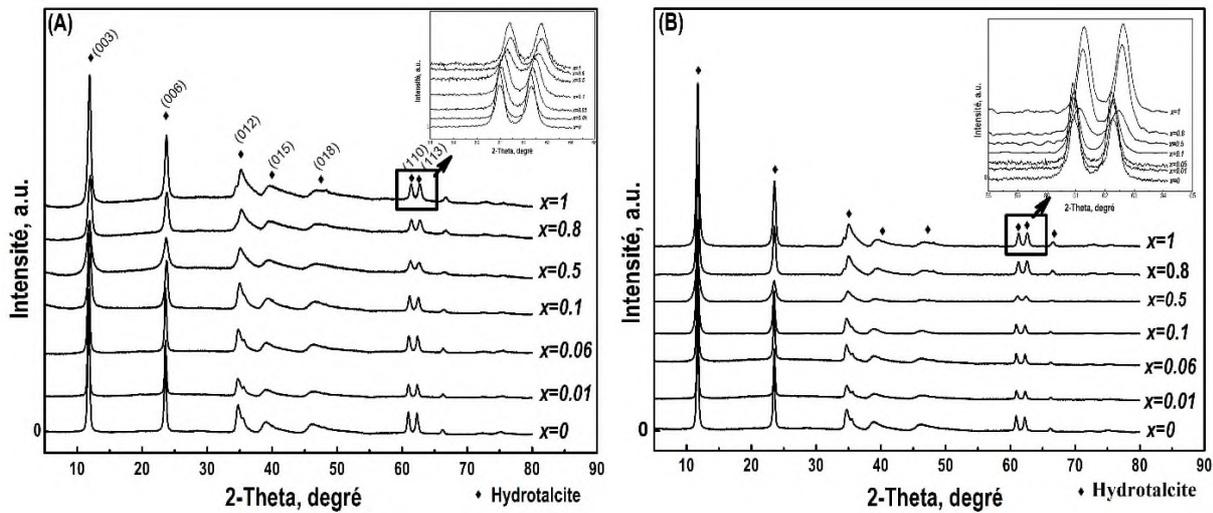


Figure IV-20. Diffractogrammes RX des phases préparées en variant la teneur en nickel :

(A) $Ni_yMg_{1-y}HT$, (B) $Au-Ni_yMg_{1-y}HT$.

Avant le dépôt de l'or, les diffractogrammes de RX révèlent la formation d'une seule phase HT pure, très bien cristallisée, intercalée par des anions carbonate et ceci quelle que soit la teneur en nickel. Aucune autre phase cristalline n'est détectée. La principale différence entre ces diffractogrammes est dans l'intensité relative des raies qui apparaît plus étroite et plus intense à faible teneur en Ni, probablement dû à une meilleure cristallinité. L'augmentation de la teneur en Ni peut créer une distorsion importante dans les feuillets, due à l'augmentation des charges positives des couches conduisant à une répulsion entre les couches en feuille ⁴³.

Les valeurs de la largeur à mi-hauteur, avec le remplacement partiel de Mg par Ni dans les sites octaédrique (de 1 à 50% en Ni), montrent un abaissement de la cristallinité qui se traduit par une augmentation progressive de FWHM avec la teneur en Ni ; elle atteint un maximum pour une teneur égale 0.5 en Ni et qui correspond à une taille des cristallites plus faible à ce pourcentage de l'ordre de 12 Å.

Par ailleurs, les distances interlamellaires d_{003} (**Tableau IV.2**) sont compatibles avec la présence d'anions carbonate interfoliaires ^{44,45}. Les valeurs de (a) obtenues sont généralement dans la gamme à celles rapportés pour cette famille d'HDL ⁴⁶. L'évolution de ce paramètre de maille, en fonction de la quantité de nickel introduite, est illustrée sur la **Figure IV-21**.

Comme précédemment (*cf. III.2.1.2*), une augmentation de la teneur en Ni conduit à une diminution progressive des valeurs du paramètre (a). En effet, puisque ce paramètre correspond

à la distance inter-cations dans le feuillet et dépend donc du rayon des cations métalliques impliqués, cet effet de contraction est constaté malgré que le rayon ionique de Ni^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) soit légèrement plus large que celui de Mg^{2+} ($0,65 \text{ \AA}$). Afin de mieux discerner cette différence, un agrandissement d'échelle du spectre correspondant à la région entre 58 et 65° est effectué ; (*Figure IV-20, inséré en haut*). Nous voyons clairement que les pics de réflexion (110), situés dans cette région, sont légèrement décalés vers les bas angles (en 2θ) lorsque la quantité de Ni diminue.

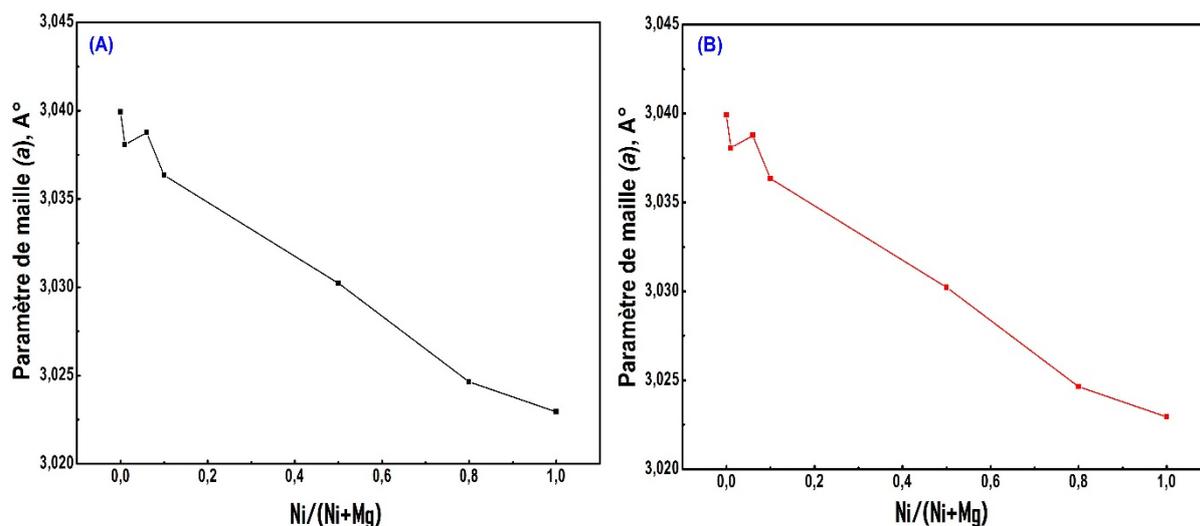


Figure IV-21. Évolution du paramètre de maille (a) en fonction du rapport molaire $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mg})$: (A) des supports, (B) des catalyseurs d'or.

Au contraire, le paramètre (c), qui reflète les forces de Coulomb entre feuillet et interfeuillet, montre des valeurs assez similaires pour tous les précurseurs suggérant une interaction électrostatique semblable indépendamment de la nature des ions métalliques bivalents insérés dans la structure HT. Bien qu'une très légère diminution de la valeur du paramètre (c) est constatée avec la teneur en Ni et jusqu'à 50% en Ni qui peut être s'expliquer par une augmentation de la densité de charge avec l'insertion des cations Ni^{2+} , augmentant l'attraction feuillet-interfeuillet, engendrant une contraction de la distance interfoliaire. Elle est aussi probablement liée au degré d'hydratation inférieure du matériau.

Au vu des valeurs de la taille des cristallites pour chaque matrice, reportées dans le **Tableau IV.2**, l'introduction de nickel à la structure HT provoque une diminution considérable de la taille des cristallites, en particulier de 1 à 50% en Ni.

Après le dépôt d'or, les diffractogrammes des catalyseurs et ceux des supports parents restent très similaires. On remarque la présence de plusieurs raies bien définies avec toutes celles de la

phase HT. La bonne cristallinité de ces matrices n'est affectée par le dépôt d'or, la principale différence notable restant, comme auparavant, fonction de teneur en Ni avec :

- Une légère augmentation de d_{003} après le dépôt de l'or qui peut être attribuée à la formation et à l'intercalation de particules d'Or très petites entre les couches lamellaires ou au degré d'hydratation supérieur. Une évolution similaire des paramètres de maille à ceux observés avant le dépôt de l'or est constatée.
- Une légère diminution de la distance interlamellaire d_{003} des catalyseurs ainsi du paramètre de maille (a) avec la teneur en Ni comme pour les supports seuls.
- Aucune raie de diffraction attribuée à l'or n'est observable (superposition des raies et/ou à la bonne dispersion, ou à la taille réduite des AuNPs formées).

➤ *Étude structurale des phases après l'étape de réduction*

La **Figure IV-22** présente les diagrammes RX des catalyseurs d'or étudiés précédemment après réduction à 300 °C à différentes teneurs en nickel.

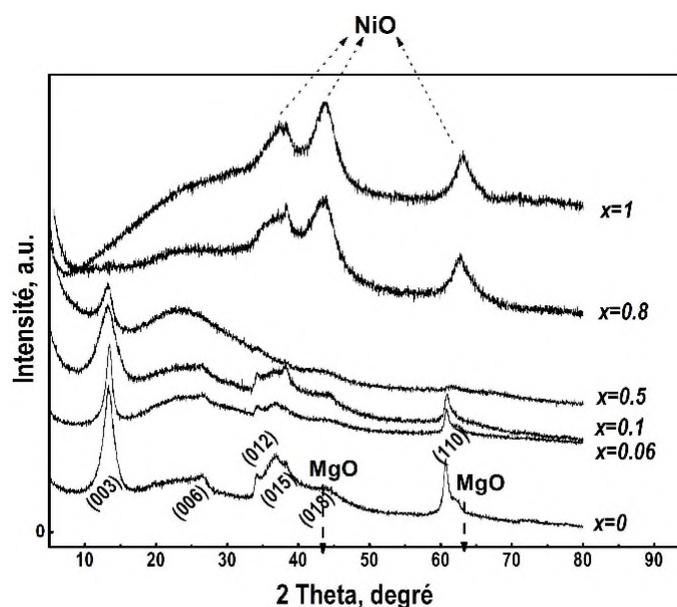


Figure IV-22. *Diffractogrammes RX des catalyseurs Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT300 réduits à 300°C. Influence de la teneur en nickel.*

Les profils des catalyseurs frais ou après réduction s'avèrent différents en fonction de la teneur en Ni. Il y a changement de la structure lamellaire où l'intensité de toutes les raies de diffraction diminue avec l'augmentation de la température d'activation.

À faible teneur en nickel, de 0 jusqu'à 10% (en mole), les catalyseurs réduits présentent quelques raies de la phase HT, avec des intensités de diffraction relativement faibles. Toutefois, le premier pic (003) relié à l'écartement des feuillets reste, quant à lui, observable à ces teneurs, avec un décalage vers les plus grands angles de réflexion, traduisant une contraction de la distance interfoliaire et un rétrécissement de la structure lamellaire sans détruire les feuillets ou former les oxydes. À ces teneurs, l'augmentation de la température à 300°C provoque aussi un élargissement des pics de diffraction qui traduit une taille des particules réduite, même si d'autres facteurs en particulier des défauts de structure ou des inhomogénéités locales de composition (faible cristallinité du matériau) doivent aussi être pris en compte. Il semble donc que le catalyseur, à ces teneurs faibles en Ni, ne subisse aucune dégradation durant leur activation à cette température.

À teneur modérée (50% en Ni), l'intensité des pics est très atténuée et les principales raies relatives à la phase HT ne sont pas clairement discernables, jusqu'à leur totale disparition en particulier à ceux enrichis en Ni ($x \geq 80\%$), où la structure lamellaire du HT disparaît complètement. Comme le montre la **Figure IV-22**, tous les catalyseurs riches en Ni présentent une structure HT entièrement effondrée due à décomposition de CO_3^{2-} , déshydroxylation et la libération de H_2O de l'interfeuille. Alors des nouvelles larges raies sont recensées probablement dues à la formation des phases amorphes d'oxyde.

Ces oxydes ainsi générés sont associés le plus souvent à la structure de l'oxyde de NiO aux réflexions 44.2, 51.6 et 77.7 ° (fiche *JCPDS* : 00-044-1159) ⁴⁷ . Par ailleurs, les diffractions situées vers 43.5 et 63° correspondent aux plans de réflexions (200) et (220) de la structure periclase (MgO, fiche *JCPDS* : 87-0653) ^{14,19,48} ne sont pas clairement différenciés à ceux de la phase NiO se trouvant à peu près dans les mêmes positions ($2\theta^\circ$).

On remarque aussi que, à des teneurs élevées en Ni (0.8 et 1 en mole), la largeur de ces raies ne varie pratiquement pas traduisant ainsi la conservation de la taille des oxydes formés malgré l'augmentation de la concentration en Ni. L'intensité de ses raies principales de diffraction augmente avec le pourcentage de nickel au sein du feuillet. Ce résultat renforce celui obtenu par l'analyse *RTP* (ci-après) et qui montre que la consommation d' H_2 est due majoritairement à la réduction de Ni^{2+} et qu'elle augmente avec la teneur en nickel.

Notons enfin, aucune estimation de la taille des cristallites d'or n'est possible, quelle que soit la teneur en nickel.

d. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

Les thermogrammes de la série de catalyseurs, comparés avec ceux de supports seuls, sont représentés sur la **Figure IV-23**. Les données de la perte en masse déduites sont données dans le **Tableau IV.5** (en annexe-A).

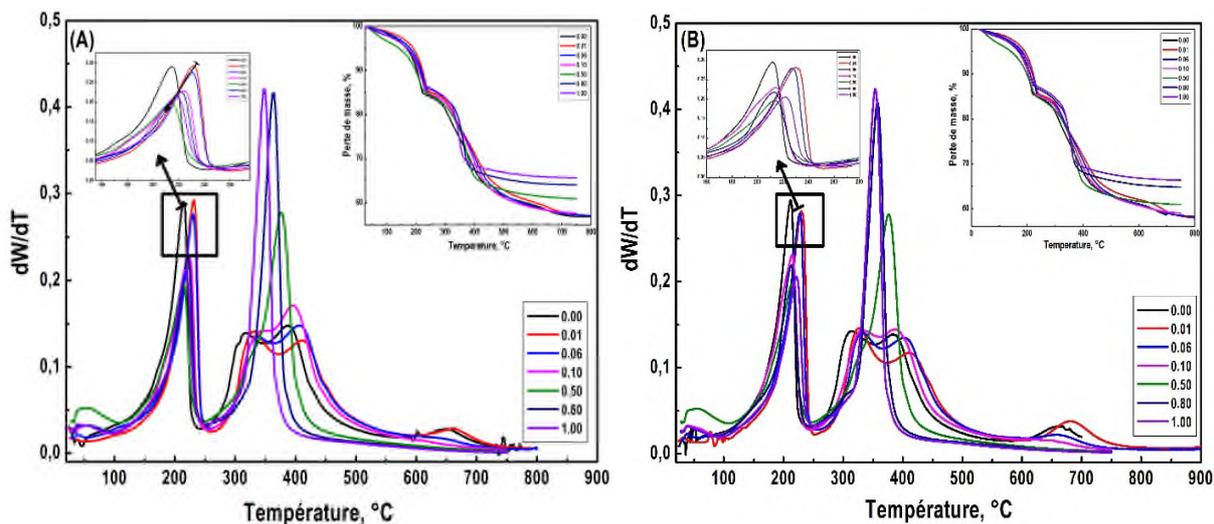


Figure IV-23. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle de : (A) $Ni_y/Mg_{1-y}-HT$,
(B) $Au-Ni_y/Mg_{1-y}-HT$, à teneurs variables en nickel.

L'examen des courbes montre qu'aucun changement du profil *ATG-TD* n'est constaté après le dépôt d'or. La seule différence appréciable est en fonction de la teneur en Ni. Dans l'ensemble, la courbe de perte de masse obtenue respecte le comportement thermique décrit pour une phase classique de structure HDL^{46,49}. Les pertes de masse peuvent être découpées en trois zones de température bien distinctes : une zone à basse température jusqu'à 200°C, une zone intermédiaire allant de 250°C jusqu'à 500°C puis une dernière zone à haute température vers 650°C. Ce découpage est mis en évidence par la courbe dérivée car elle permet de mieux appréhender les variations. La perte de masse totale enregistrée est quasi-identique pour tous les échantillons ; elle est voisine de 40 % jusqu'à teneur égale 50% en Ni et elle baisse environ 33% pour ceux riches en nickel.

Le premier pic endothermique enregistré, entre 100 et 250°C, correspond au départ de l'eau (déshydratation) et est concomitante au début de la déshydroxylation vers 250°C. Il est toutefois important à signaler que cette étape de perte est fortement influencée par la teneur en nickel. En effet, comme le montre la **Figure IV-23** (insérée en haut, à gauche), l'insertion de Ni²⁺ dans la couche brucite provoque un décalage des pics endothermiques vers les basses températures, facilitant alors la perte de l'eau, ce qui peut être lié à la diminution des ponts hydrogène entre

les molécules d'eau interfeuille et les anions carbonate dans l'espace interlamellaire ^{46,50}, ou les H₂O interlamellaires ne sont pas très fortement liées au feuillet de la structure HT lors de l'insertion des ions Ni. Il a été montré ailleurs que plus la teneur en Ni est élevée moins grande est la quantité d'eau intercalée ^{46,50}. Ceci peut expliquer la diminution observée précédemment de la distance interfoliaire et par conséquent le paramètre de maille (*c*) avec la teneur en Ni.

La deuxième perte de masse, localisée vers 250-500°C, provient de la décomposition des anions carbonate présents dans l'espace interlamellaire, volatilisés sous forme de CO₂, et des groupes hydroxyle de la couche brucite des feuillets.

À faible teneur, le profil ATD montre un large pic sous forme de doublet correspondant à la superposition de deux phénomènes simultanés de déshydroxylation et la décarbonatation. Le premier pic s'étend de 250 à 350 °C, avec un maximum à 300°C, est dû à la déshydroxylation ^{51,52}. La deuxième perte, dont le sommet situé vers 350-450 °C, est due à la libération de CO₂ provenant de la décomposition des anions carbonate intercalaire ^{53,54}. Un décalage du deuxième pic vers les températures plus basses avec le teneur en Ni est constaté, et les deux pics se recombinaient dans un seul pic étroit et plus intense. Ceci suggère un mécanisme différent pour la décomposition. Il peut être associé soit à une légère diminution de la force existant entre les ions OH⁻ et les autres métaux voisins au sein du feuillet avec l'introduction des cations Ni²⁺ ⁵⁵, ou des liaisons hydrogène entre les ions CO₃²⁻ et les feuillets ou les molécules d'eau interfoliaire. Ceci entraîne une diminution de la stabilité thermique des précurseurs, en particulier à teneur élevée en nickel, favorisant alors la déshydroxylation et la destruction de la structure à des températures bien inférieures. Ces résultats concordent bien ceux obtenus par DRX de la phase réduite où la destruction de la structure en oxydes est facilitée pour les échantillons riches en Ni.

Les pertes de poids enregistrées correspondant à ces deux événements représentent la perte de masse totale la plus importante enregistrée sur les profils ATG/ATD, soit une moyenne d'environ de 55% de la perte totale est liée à la déshydroxylation de la structure et à la décarbonatation.

Au-delà de 650°C, il s'agit de la perte de masse due au départ des anions carbonate résiduels restants fortement ancrés sur les feuilles brucite ^{56,57}, observé notamment en faible teneur en nickel, son intensité décroît en effet avec la teneur en nickel.

Après le dépôt de l'or, aucun changement dans le profil des thermogrammes n'a été constaté ; la décomposition thermique des échantillons étudiés n'est pas alors influencée par le dépôt d'or,

puisque les valeurs des pertes en poids obtenues restent assez similaires. Toutefois, il convient de noter que la comparaison entre ces courbes laisse apparaître un décalage vers les basses températures, en particulier dans la zone 250-500°C, sa valeur varie en fonction de la teneur en Ni, d'environ ~5 à 10°C. La dégradation de la structure des supports s'opère donc à des températures légèrement plus élevées. Ces observations permettent de conclure à une faible stabilité thermique de la structure HT pour les composés dopés à l'or. Ceci pourrait être lié à la forte interaction entre les particules d'Au et la structure HT, qui affaiblit donc les interactions entre les métaux constituant le feuillet facilitant leur décomposition.

e. Réduction en température programmée (RTP)

Les courbes de consommation d'hydrogène des catalyseurs à différentes teneurs en nickel sont données dans la **Figure IV-24**. Nous avons également inséré celles de la série de supports correspondants pour faire la comparaison. L'évaluation quantitative des pics RTP est rapportée dans le **Tableau IV.4** (en Annexe-A).

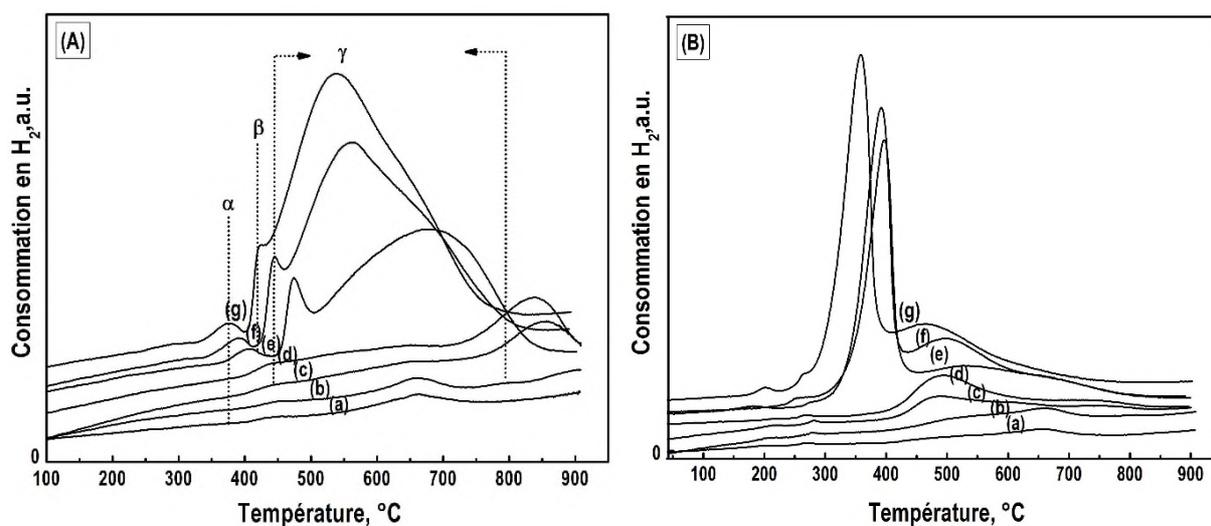


Figure IV-24. Profils RTP de Ni_y/Mg_{1-y} -HT à différentes teneurs en nickel : (A) Avant, (B) Après dépôt de l'or ; (a) $y=0$, (b) $y=0.01$, (c) $y=0.06$, (d) $y=0.1$, (e) $y=0.5$, (f) $y=0.8$, et (g) $y=1$.

Les courbes de RTP obtenues pour la série de supports ainsi celles de catalyseurs n'ont pas la même allure, traduisant d'un comportement de réduction différent et par conséquent différentes interactions sont mises en jeu.

En absence de l'Au, le profil de réduction RTP (**Figure IV-24.A**) montre une très forte résistance à la réduction pour l'échantillon sans Ni (Mg_2Al -HT), ou à très faible teneur en Ni ($Ni_{0.01}/Mg_{0.99}$ -HT). Les profils H_2 -RTP montrent également que la teneur en nickel a une très forte

influence sur les propriétés redox de celui-ci et affecte significativement l'allure des pics de réduction des différentes espèces formées. La forme, l'intensité et la température de réduction, ainsi que la quantité d' H_2 consommée varient énormément avec la teneur en Ni.

En faible teneur en nickel ; égale 0.06 et 0.1 (en mole), les profils H_2 -RTP montrent un seul pic de réduction à très haute température, situé entre 750 et 900°C, qui peut correspondre à la réduction des espèces $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ de la structure lamellaire (*Équ.IV-1 ou -3*)^{6,7}. Le nickel réduit à ~700°C fait partie, comme montré précédemment au (*IV.1.1.1.c*), d'une solution solide NiO-MgAlO. La température de réduction observée est bien supérieure à celle obtenue pour la réduction de NiO pur (~ 330°C)^{9,10}, montrant que ces espèces formées sont en très fortes interactions avec les métaux voisins du feuillet et qui sont plus difficiles à réduire.

Pour les échantillons riches en nickel (≥ 50), le profil RTP présente un pic massif, situé entre 300°C et 800°C, décomposé en trois pics. Un large pic de consommation d' H_2 est situé entre 500°C et 800°C, suivi d'un pic de réduction moins important, en particulier pour 50%, centré aux alentours de 420 à 500°C, et enfin un dernier très léger épaulement vers 380-400°C. Chaque pic est associé à une espèce réductible de nature différente²⁰ :

- *Le premier pic α* observé à basse température vers 400°C, pourrait venir de la réduction de l'oxygène absorbé dans les lacunes du catalyseur. Les lacunes proviennent de la substitution de certains ions Mg^{2+} par les ions Ni^{2+} dont le rayon ionique est plus large que celui de Mg^{2+} .
- *Le second pic β* (épaulement) situé vers 450°C, vient de la réduction de NiO⁹ ; il est plausible qu'il provient de la réduction de particules de NiO de surface en faible interaction avec les autres métaux voisins. Il est aussi possible qu'il résulte de la réduction de petites particules de NiO fortement dispersées à la surface du support et non détectée par DRX. On remarque aussi que plus la teneur en nickel diminue et plus le pic β est déplacé à haute température, ce qui rend leur réduction plus difficile.
- *Le troisième pic γ* vers 600°C, dont l'intensité croît avec le taux de nickel, il est dû à la réduction de NiO en contact intime avec les autres métaux de la structure HT⁵⁸.

Il y a une autre interprétation possible ; le pic β peut être aussi associé à la réduction des ions Ni^{2+} de l'oxyde NiO alors que celui à haute température γ résulte de la réduction de Ni^{2+} dans la phase spinelle ($NiAl_2O_4$) (*Équ.I-2 et -3*)^{10,21,59}. Cette interprétation a été proposée en littérature en se basant sur des positions des pics RTP similaires dans la phase NiAl dérivée d'HT à celui de NiO pur et $NiAl_2O_4$ ^{59,60}.

Pour des teneurs en nickel allant de 0.5 à 1 en Ni, nous observons un décalage de la zone de consommation d'H₂ des pics de réduction β et γ vers les basses températures. Ce phénomène est accentué lorsque la teneur en nickel augmente, rendant le Ni²⁺ réductible à 540°C à 100% en Ni. L'addition de nickel permet donc de faciliter sa réduction, ce qui pourrait signifier à une diminution significative de la taille et à une meilleure dispersion des particules de Ni. Par ailleurs, ceci pourrait être associé aux faibles interactions entre NiO-MgAlO, avec l'insertion du nickel, facilitant la réduction de NiO.

Par ailleurs, la comparaison des profils *RTP* montre que la quantité d'H₂ consommée augmente avec le rapport Ni/Mg. Par conséquent, le *Ni₁HT* présente la quantité la plus élevée de toute la série de supports. L'augmentation relative des pics de NiO avec la teneur en Ni observé en *DRX* pour les échantillons riche en Ni après réduction, renforce cette observation. L'augmentation de la quantité de Mg peut être responsable de la baisse de consommation d'H₂⁴⁷ ou de la réductibilité de NiO^{20,47,61-63}. Ceci est lié, comme déjà montré ailleurs, au fait que l'augmentation du rapport molaire Mg favorise la forte interaction NiO-MgAlO et par conséquent diminue la capacité de consommation de l'H₂⁴⁷.

En résumé, l'augmentation de la teneur en Ni accroît leur réductibilité. Une diminution du taux d'insertion de Ni implique aussi un renforcement de l'interaction NiO-(MgAlO) entraînant une limitation de l'effet de frittage, liée essentiellement à la présence de la matrice inerte MgO. On peut conclure que la matrice MgO ne permet pas uniquement de stabiliser et d'améliorer la résistance des ions Ni²⁺ à la réduction, mais également au frittage de Ni⁶⁴.

L'addition de 2% d'Au induit un changement drastique dans le profil de la réduction de support, et des nouvelles zones de réduction avec des maxima de température vers 200°C apparaissent. En outre, la présence de l'or affecte la réductibilité de NiO dans tous les catalyseurs, déplaçant leur pic de réduction vers les basses températures, ceci quelle que soit la teneur en nickel. Ce déplacement à basse température pourrait correspondre aux fortes interactions Au-support, particulièrement avec l'oxyde de nickel, qui vont affaiblir les interactions entre NiO et les métaux voisins constituant le feuillet, facilitant leur réduction.

Les courbes de réduction présentées dans la **Figure IV-24.B**, montrent donc deux zones de consommation d'H₂ bien distinctes. Une première zone relativement étroite située entre 200°C et 300°C et la deuxième associée à un large massif entre 400°C et 800°C. La première zone de consommation d'H₂ est liée à la réduction de l'oxyde d'or Au_xO_y (Au³⁺ à Au⁰) en différentes

interactions avec le support. La faible intensité du pic suggère que la quantité d'or exposée sur la surface est très faible. La température la plus élevée est enregistrée pour le catalyseur contenant 6% en Ni, soit 282°C, traduisant *la forte interaction Au-support* à cette teneur en Ni.

La deuxième zone correspond à la réduction de NiO en interaction plus ou moins forte avec la phase (Mg-Al-O) de HT. Comme auparavant, la teneur en Ni a un effet significatif sur les profils de réduction de NiO et sur la consommation d'H₂. Un décalage vers les basses températures est constaté avec l'augmentation de la teneur en Ni. Ce phénomène est accentué lorsque la teneur en nickel augmente, rendant le *Au-Ni₁HT* réductible à 318 °C.

En fin, comme prévu, la consommation d'H₂ augmente avec la teneur en nickel. Celle la plus élevée est enregistrée pour le catalyseur *Au-Ni₁HT* (11351 μmol.g⁻¹), tandis que la plus faible est observée pour celui sans nickel *Au-Mg₂HT* (697 μmol.g⁻¹). Ainsi, la présence de l'or améliore significativement la réductibilité du catalyseur.

Étude structurale des phases après l'analyse RTP

Sur la **Figure IV-25**, sont reportés les diffractogrammes *RX* de la série de catalyseurs obtenus après l'analyse *RPT*. Pour comparaison, ceux de la série de supports sont également présentés.

Avant le dépôt d'or, les diffractogrammes de la série de supports après l'analyse RTP, montrent clairement l'apparition des raies des phases NiMgO₂ vers ~ 37, 43, 62.5, 75.7 °. Bien que les deux raies de MgO situés vers 43.5 et 63°, ne sont pas clairement différenciés à ceux de la phase NiO se trouvant à peu près dans les mêmes positions (~ 38, 44.2, 51.6 et 77.7 °). Par ailleurs, la raie vers 51.6° est éventuellement lié à l'oxyde de nickel NiO.

Après le dépôt d'or, on observe l'apparition des raies associées à l'or vers 38, 64.7 et 77.8 ° en 2θ pour le catalyseur sans nickel (*Au-Mg₂HT*) avec les oxydes de Mg et/ou de Ni. À *faible* teneur en Ni allant de 1 jusqu'à 10% en Ni, l'or n'est pas décelable. Par ailleurs, on observe une augmentation de l'intensité des pics associés aux espèces oxyde de NiO avec la teneur en nickel.

Pour les catalyseurs riches en nickel (≥50%), on voit clairement l'augmentation marquée de l'intensité des raies caractérisant les espèces oxydes de nickel. De même, la raie de NiO vers 51.6° est toujours présente et son intensité augmente avec la teneur en Ni. Par ailleurs, l'intensité des pics des cristallites d'or semble changée. Nous nous basons sur cette intensité pour apprécier l'évolution des structures au cours de la RTP. L'augmentation marquée de ces intensités est associée le plus souvent aux espèces d'or se trouvant dans les mêmes positions

des phases d'oxydes formées, vers 38.38, 64.7 et 77.8°, et la différence est très nette pour les catalyseurs riches en Ni traduisant le dépôt de grosses particules d'or.

Cet écart traduit la différence de stabilité thermique entre ces matrices, la faible teneur ayant une plus grande résistance au frittage alors qu'après *RTP*, un frittage des particules d'or est détecté par *DRX* pour les catalyseurs riche en Ni.

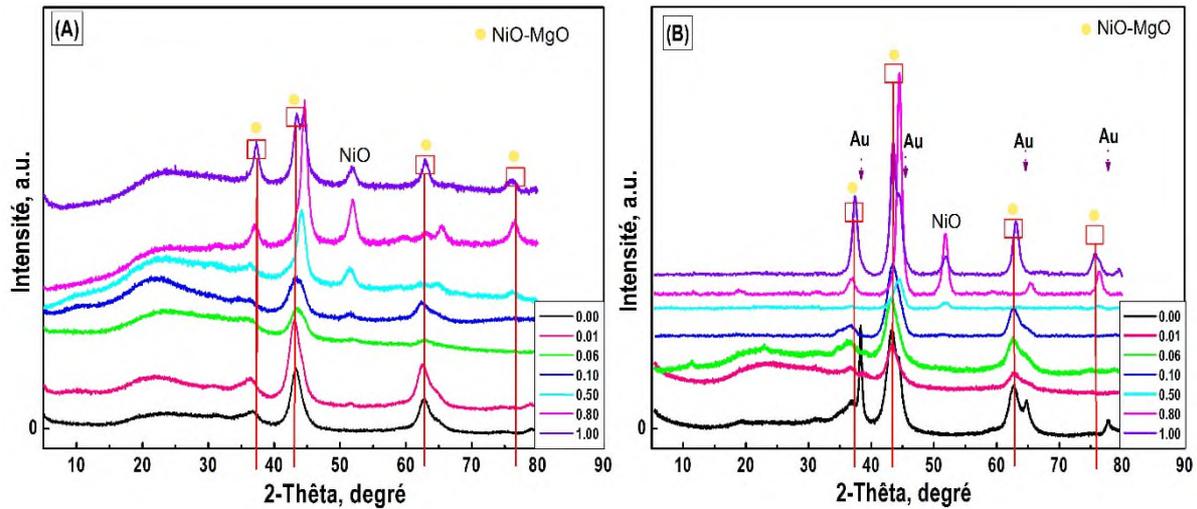


Figure IV-25. Diffractogramme de RX après RTP de : (A) Ni_y/Mg_{1-y} -HT, (B) $Au-Ni_y/Mg_{1-y}$ HT. Influence de la teneur en nickel.

f. Taille des nanoparticules d'or et dispersion

f.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés de *MET* des catalyseurs à base d'or réduit à teneur égale 6, 10 et 50% en nickel, sont présentés dans la **Figure IV-26** avec l'histogramme de répartition de taille correspondant. Ces distributions ont été respectivement élaborées sur des populations de 135, 146 et 150 particules.

On constate que la teneur en nickel joue un rôle crucial pour le contrôle de la taille, de la forme et de la dispersion des NPs. Pour le catalyseur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$, l'observation de l'image *MET* (**Figure IV-26.a**) montre la formation de particules d'or sphéroïdes, bien individualisées, monodispersées, non agrégées, homogènes en taille et en forme avec une distribution très étroite. D'après l'histogramme de taille, on peut estimer que 90% des particules ont une taille moyenne comprise dans l'intervalle très étroit de 1 à 4 nm, avec une taille moyenne de 3.75 nm.

Les grosses particules, d'une taille de 10 à 15 nm, sont rarement observées. Notons que de très petites particules de forme irrégulière de taille étant inférieure à 1 nm sont également décelables.

À teneur en Ni égale 10% (**Figure IV-26.b**), les nanoparticules obtenues semblent également sphériques, monodispersées, de taille relativement homogène comprise entre 2 et 5 nm environ. La taille moyenne est estimée à 5.6 nm. Ce catalyseur présente une large distribution de taille par rapport au premier, mais en gros montre une bonne homogénéité et une bonne dispersion des AuNPs. Le micrographe montre également la présence, en faibles proportions, de grosses particules légèrement agglomérées, de forme irrégulière et quasi-sphérique faisant penser à des particules sphériques qui ont fusionné. Ces particules restent toujours de taille nanométrique et de diamètre moyen autour de 13 nm.

À teneur élevée en Ni, des particules agrégées et polydispersées, dans certaines zones sur le support, sont observées avec une distribution en taille plus large (**Figure IV-26.c**). En effet, deux types de populations de NPs d' Au sont constatés sur le catalyseur $Au-Ni_{0.5}/Mg_{0.5}HT300$: des AuNPs de très petites tailles à côté des grandes ; de taille moyenne autour de 20 nm. L'augmentation de la teneur en Ni favorise très clairement l'agglomération et la formation de grosses particules . Le diamètre moyen estimé est de 9.16 nm.

Par comparaison, avec l'abaissement de la teneur en Ni, on obtient des particules plus homogènes et beaucoup mieux dispersées et une distribution en taille bien plus étroite. Par contre, le support $Ni_{0.5}Mg_{0.5}HT$, malgré sa surface importante obtenue, ne possède pas de particules de petites tailles bien dispersées et ne paraît pas être le plus intéressant pour une application en catalyse. Le catalyseur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$ possède alors la meilleure dispersion de l' Au à sa surface par rapport aux autres teneurs.

En résumé, la taille de NPs d' Au dépend de la teneur en Ni : plus la teneur est faible, plus la taille de nanoparticules est réduite, meilleure est la dispersion (homogène, distribution en taille très étroite...).

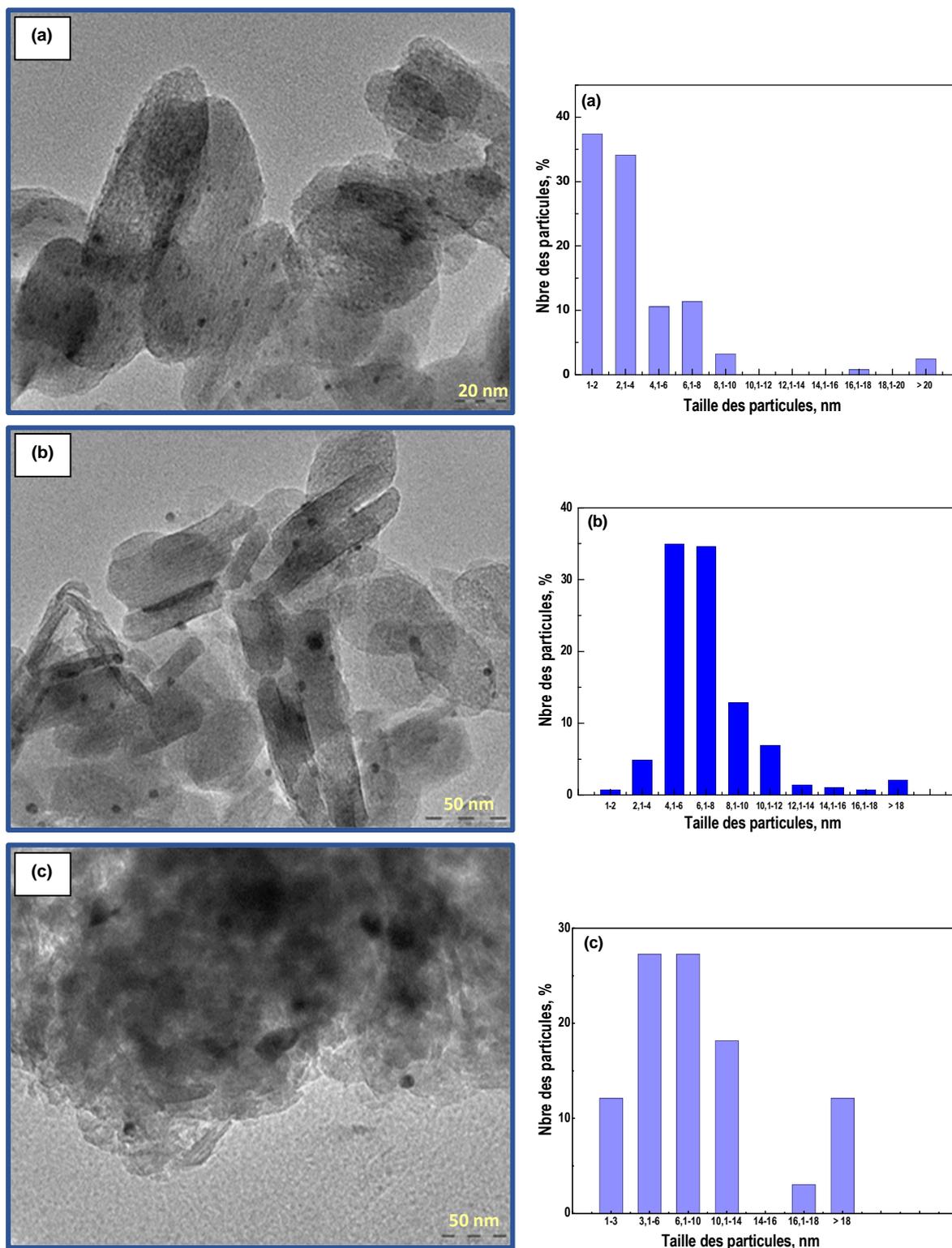


Figure IV-26. Clichés de MET (à gauche) et distributions en taille correspondant (à droite) de :
 (a) $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$, (b) $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300$ et (c) $Au-Ni_{0.5}/Mg_{0.5}HT300$.

f.1.1. Observation METHR des nanoparticules d'Or

La **Figure IV-27** présente une image MET à haute résolution (METHR) prise sur une nanoparticule d'or du catalyseur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$, qui est le plus intéressant.

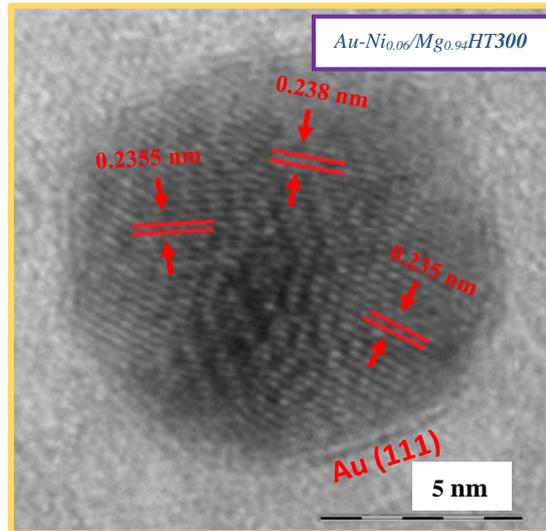


Figure IV-27. Image à haute résolution (METHR) prise des AuNPs dopées sur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$. La barre d'échelle représente 5 nm.

Sur ce cliché, la nanoparticule est très bien facettée, mais ne présente pas de défauts de type macles. Les réseaux de franges claires indiquent une nature monocristalline de la particule. Les plans réticulaires de l'Or se trouvent orientés selon le plan (111) de la phase cubique de l'Or métallique⁶⁵. En outre, l'espace interplanaire mesuré pour toutes les franges du réseau est de l'ordre de 0.235 nm, correspond parfaitement à la distance $d_{(111)}$.

f.2. UV-Visible

Sur la **Figure IV-28**, nous avons rassemblé les spectres d'absorption UV-Vis des différents catalyseurs élaborés, frais et réduits. À titre comparatif, nous avons également donné ceux des supports parents.

Sur les spectres d'absorption UV-Vis de la série de supports (**Figure IV-28.A**), on observe trois zones spectrales bien distinctes, un épaulement vers 275 nm, une bande dissymétrique intense dont le sommet situé vers 380 nm, suivi d'une large bande massive entre 500 et 800 nm, correspondant à la structure du support.

En présence d'Or (**Figure IV-28.B**), les spectres des catalyseurs frais sont complètement différents de ceux enregistrés pour la série de supports. Ceci peut s'expliquer par l'interaction

existante entre le métal (Au) et le support ¹⁷. On peut constater la disparition de tous les pics caractérisant le support. En effet, quelle que soit la teneur en Ni, les spectres présentent tous deux bandes d'absorption plus au moins intense, une première moins intense vers 250 nm et une deuxième plus large bande entre 500 et 700 nm, caractéristiques du phénomène de résonance plasmon de surface (RPS) des nanoparticules d'or Au^{+3+} et Au^0 métallique, respectivement. Bien que celle de $Au_n^{m+/0}$ (~ 320 nm) soit aussi appréciable son intensité est relativement très faible. La position de la bande RPS renseigne alors sur la formation des particules de différentes tailles et formes. Ainsi, l'élargissement ou le déplacement de la bande plasmon des spectres d'absorption vers les grandes longueurs d'onde résulte de la présence de grosses particules d'or de tailles polydispersées.

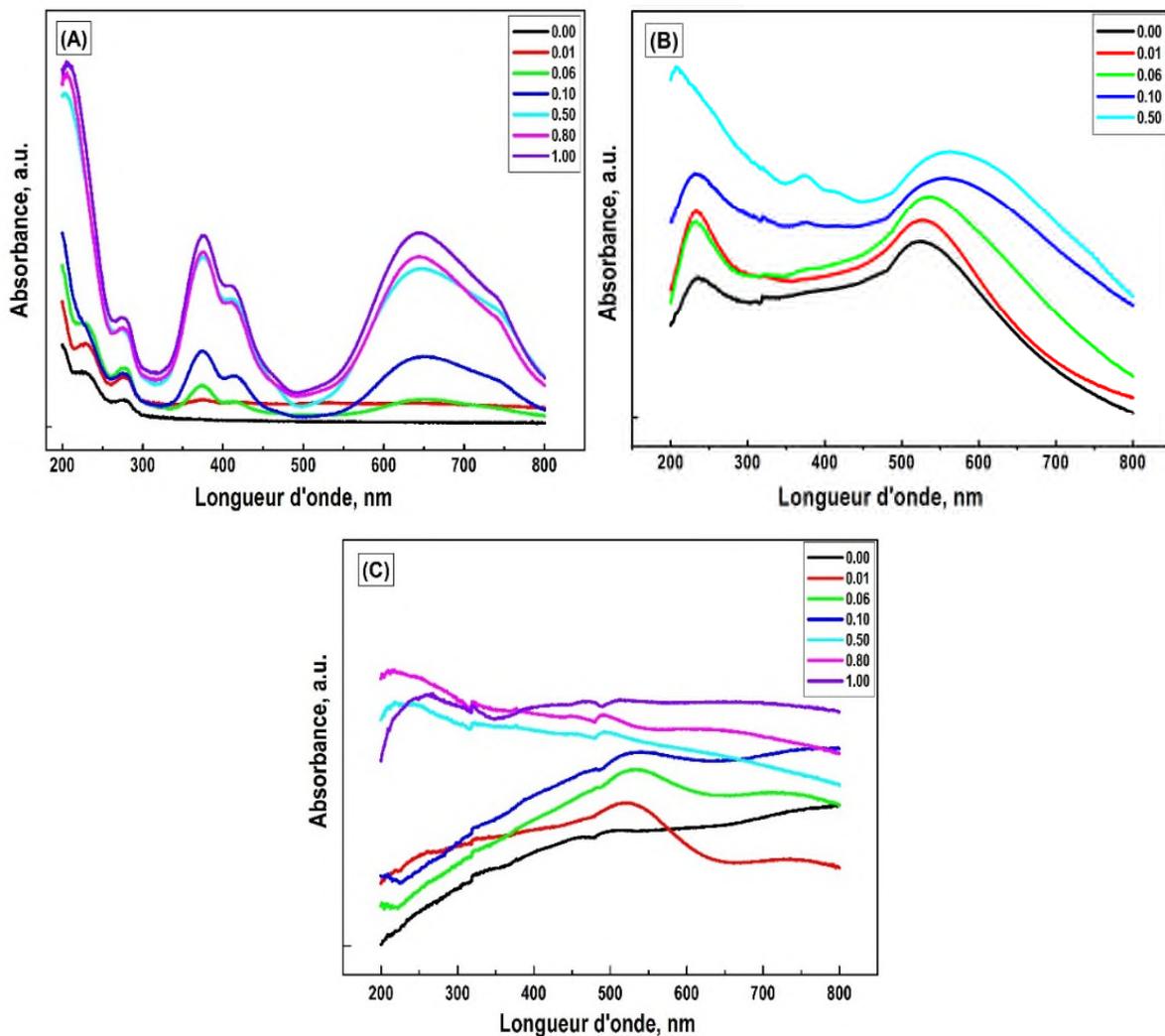


Figure IV-28. Spectres d'absorption UV-visible de (A) $Ni_y/Mg_{1-y}HT$, $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$: (B) frais et (C) réduit.

Au vu de la position ainsi de l'intensité de large bande d'absorption correspondant à la RPS des particules d'or métallique (entre 500 et 700 nm), il apparaît que l'insertion du Ni, provoque un

déplacement du sommet d'absorption, vers des longueurs d'onde plus élevées, ce qui peut s'expliquer par une agrégation et une augmentation de la taille des nanoparticules d'Or. De même, il est important de noter que l'élargissement marqué de cette bande avec la teneur en Ni attribuée également à la formation de particules d'or plus grosses polydispersées corrobore les observations de MET.

Après réduction, (**Figure IV-28.C**), il y a absence du pic d'absorption situé à faible longueur d'onde caractéristique de l'or Au^{+3+} , confirmant sa réduction. En outre, on observe, pour une teneur de 1 à 10% en Ni, un déplacement des spectres vers les hautes longueurs d'onde, ceci pourrait correspondre à la formation de grosses particules. On voit aussi l'élargissement marquée de la bande RSP de NPs métallique pour le catalyseur contenant 1 et 10% en Ni, suivi d'une augmentation de l'intensité de la bande RPS, Ceci confirme la formation des NPs d'or de taille polydispersées sur ces deux catalyseurs.

IV-1.1.3.2. Activité catalytique des catalyseurs en Oxydation de CO

La mise en route des tests catalytiques se fait selon le protocole décrit au paragraphe **II.3.2**. Avant les tests de réaction, les catalyseurs sont alors soumis à une étape d'activation, in situ, sous H_2 à 300 °C/1.5 h, en suivant la procédure présentée dans le Chapitre II (*cf. II.3.3*).

Les résultats d'oxydation de CO sont reportés sur la **Figure IV-29**. Nous avons également représenté, pour comparaison, la courbe relative à l'échantillon sans nickel *Au-Mg₂AlHT300*. Le **Tableau IV.5** (*en Annexe-A*) rassemble les différentes valeurs de T_{50} obtenues.

Les résultats montrent l'influence prépondérante de la teneur en Ni sur la conversion de CO et par conséquent sur la formation des AuNPs. Une présence de Ni, en faible quantité favorise la conversion de CO. En effet, le catalyseur *Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300* est le plus actif ($T_{50}=52^{\circ}C$). Nous pouvons en grande partie attribuer ceci à la taille très étroite obtenue pour ce catalyseur visualisée par l'analyse MET. Une quantité minimale est donc favorable pour la formation et la stabilisation des particules d'or actives de taille réduite et ceci malgré l'augmentation considérable de la quantité d'or avec la teneur en Ni ; On a 1.95 et 1.78% en pds, soit une efficacité de dépôt égale 99 et 89%, pour les catalyseurs qui contiennent respectivement 80 et 100 % en Ni. Malgré cette efficacité importante, leur activité est bien inférieure. Nous pouvons dire alors que le point clé de cette différence est donc la taille de nanoparticules.

En outre, il semble que la surface n'a pas de grande influence pour générer des NPS actives. D'après les valeurs obtenues (**Tableau IV.5**, voir *Annexe-A*), malgré la surface élevée

enregistrée pour les catalyseurs réduits riches en nickel, leur activité est inférieure. Prenons l'exemple de $Au-Ni_{1-y}HT300$ qui possède la valeur de la surface la plus élevée de la série, mais dont l'activité est la plus basse. On peut en déduire qu'il n'y a pas une corrélation directe entre la performance catalytique et la surface BET.

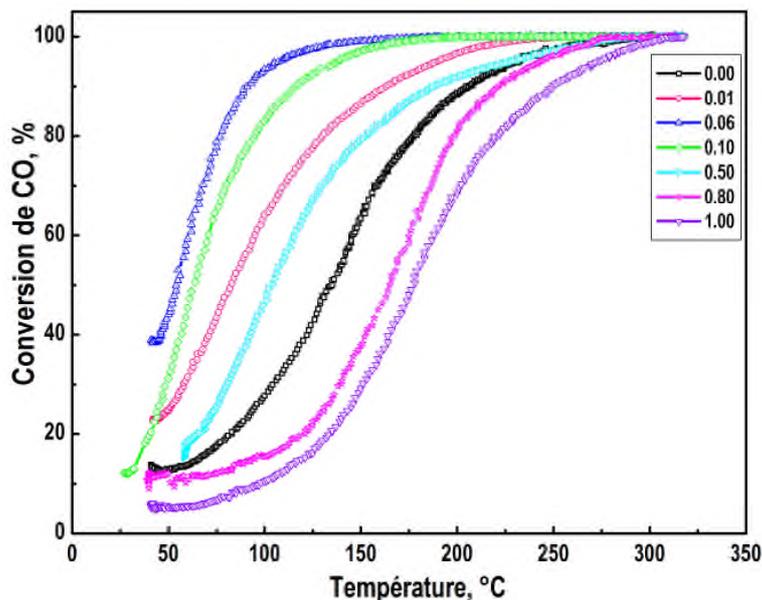


Figure IV-29. Évolution de la conversion de CO en fonction de la température des catalyseurs $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT300$. Influence de la teneur en nickel.

Un autre facteur apparaît important est le pH après l'échange. Les solides $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$ préparés à différentes teneurs en Ni ont la même structure typique d'HT, mais leurs forces basiques sont différentes. Cette basicité de la phase HT affecte le pH de la solution finale de la solution d'or, et détermine alors la teneur réelle de l'or dans le catalyseur final ainsi que leur activité en oxydation de CO.

Évolution du pH lors d'échange

Afin de mettre en relation les tailles des AuNPs obtenues, l'activité, le pH après l'échange et la teneur en Ni, nous avons suivi l'évolution du pH de la solution d'or $HAuCl_4$ durant la préparation des catalyseurs. Les différentes courbes obtenues sont représentées sur la **Figure III-30** et les valeurs sont données dans le **Tableau IV.5** (en Annexe-A).

Comme attendu, une nette augmentation du pH est observée après quelques minutes suivant l'ajout du support. Cette augmentation rapide du pH, est liée à la valeur élevée du PIE de l'HT (~ 10) en raison de son caractère basique fondamental⁶⁶. Dans ce cas, la surface HT est chargée

positivement ($\text{pH} < \text{PIE}$), ce qui permet une interaction électrostatique avec les espèces d'or chargées négativement formées, favorisant l'échange anionique avec. L'examen des valeurs obtenues des taux de chargement d'Or pour les catalyseurs ternaires montre qu'avec l'augmentation de la teneur en Ni, la quantité déposée d'Or augmente, ceci va à l'encontre avec le pH. La teneur en or la plus élevée est enregistrée pour le catalyseur contenant 80% en Ni correspond un pH final de 5.3, soit une teneur dopée de 1.95% d'Or en masse. Il est clair qu'un milieu neutre est le plus adéquat pour favoriser l'échange via la méthode *EDA*.

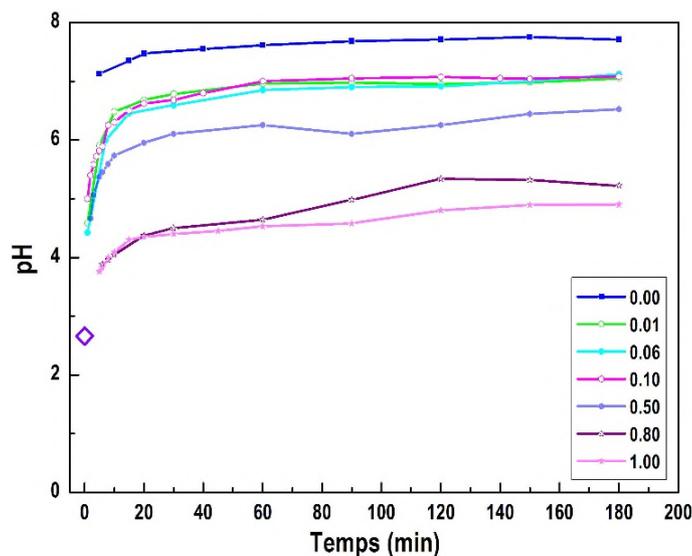


Figure IV-30. Variation du pH de la solution d'or après addition de support durant la préparation des catalyseurs, pH avant l'ajout de support à 70°C (symbole vide). Effet de la teneur en Ni.

Nous rappelons aussi, (voir section *II.2.1.2.1*), que les concentrations d'équilibre des espèces complexes d'or dépendent de la concentration et du pH de la solution HAuCl_4 . À $\text{pH} = 1,5$ seulement les complexes chlorés AuCl_4^- existent dans la solution. Dans ce cas, la présence de chlorure provoque l'agglomération des particules de Au⁶⁷, ce qui est un facteur défavorable pour l'OCO à basse température ; il est bien connu que le chlore est un poison pour les réactions d'oxydation. Avec l'augmentation du pH jusqu'à 3-4, la concentration de ces espèces (AuCl_4^-) diminue et différentes espèces d'or moins chlorés sont alors obtenues⁶⁸, ici les espèces ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont dominantes. Pour une valeur comprise du pH entre 4 et 5, toutes ces espèces coexistent dans la solution⁶⁷. A pH voisin de 6-7 les complexes d'or $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ sont alors constatés, et à un $\text{pH} \geq 7$ seulement $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ a été observée⁶⁹.

D'après les valeurs obtenues, nous pensons que hors de milieu neutre, c.-à-d. à pH légèrement acide $\text{pH} \leq 7$; à des teneurs élevées en Ni (80% et 100%), soit un pH égal 5.3 et 4.8, on favorise l'agglomération des AuNPs causée par la présence des espèces chlorures.

Par ailleurs, la nature de l'interaction Au-support pourrait orienter différemment l'activité catalytique du catalyseur d'or, particulièrement si la réaction est sensible à la structure du support. Au regard de ces considérations, on peut également penser que la stabilité des catalyseurs $Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT$ dépend également de la nature de l'interaction Ni-(MgAlO).

Aux faibles teneurs en nickel, l'analyse RTP montre une forte interaction entre le nickel et les métaux voisins de la structure HT, où le pic de réduction de Ni apparaît à des températures plus élevées. En effet, le support $Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT$ présente la température de réduction la plus élevée de toute la série. Même après dopage, et malgré que l'or affaiblit l'interaction Ni-(MgAlO) et déplace le pic de réduction de Ni vers les basses températures, le catalyseur obtenu est conduit après réduction à des NPs d'or très bien dispersés où le cation métallique de nickel est en forte interaction avec les métaux voisins de la structure HT, ce qui traduit par la hausse température obtenue du pic de réduction pour $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT$ (**Figure -24**) par rapport aux autres. Cette homogénéité pour ce catalyseur est certainement à relier aux interactions intermétalliques importantes Ni-(MgAlO) traduites par les données de réductibilité (RTP), et qui peut aussi corréluer à l'activité meilleure en oxydation de CO. On peut donc parler d'un véritable effet de synergie entre Au et Ni.

Afin de mieux comprendre la spécificité de chaque système (Au, Ni), une étude complémentaire de surface des catalyseurs par SPX a été réalisée, étude qui peut apporter des réponses sur l'état de surface, en particulier l'état d'oxydation de l'Au et du Ni et de montrer une relation entre l'état d'oxydation de ces deux éléments et l'activité catalytique en oxydation de CO.

a. Caractérisation de la composition de surface des catalyseurs

Afin de voir l'évolution de l'état d'oxydation de l'or et de Ni à la surface du HT, en fonction du rapport Ni/Mg, et de déterminer la phase majoritairement présente, une étude par SPX a été menée sur les pics de coeur de chacun de ces constituants dans la phase HDL.

Les spectres de photoélectrons X de $Au4f$ et de $Ni2P$ de $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300$ et de $Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300$ sont représentés sur les **Figures IV-31 et IV-32**. Les résultats sont rassemblés dans les **Tableau IV.6 et IV.7**.

L'étude du pic du magnésium $Mg2s$ pour les 2 catalyseurs révèle une seule composante vers 88.5 eV, le transfert électronique à partir de Ni^{2+} au Mg^{2+} a causé des énergies de liaison légèrement inférieures pour le Mg^{2+} que le MgO (89 eV)³⁶, dues aux différentes interactions existantes dans la phase Mg(Ni,Al)O.

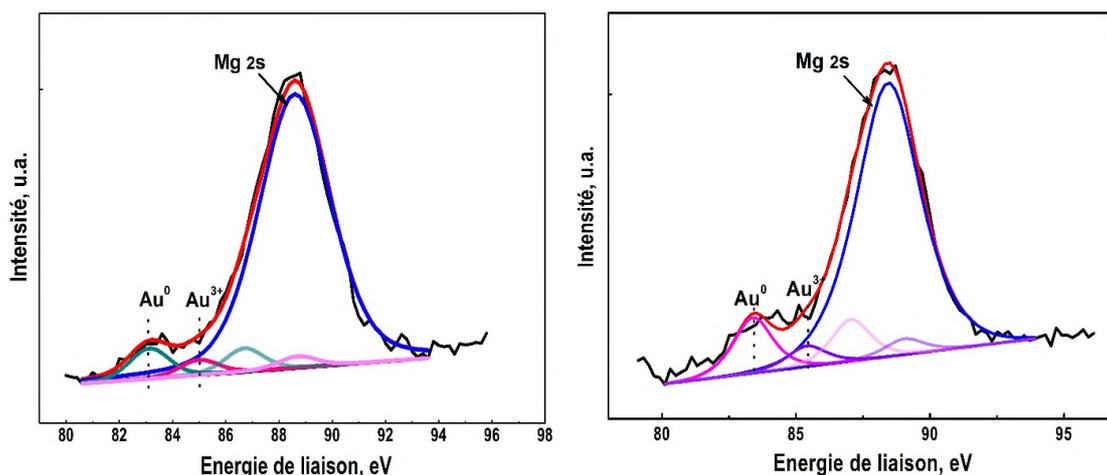


Figure IV-31. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX) de Au4f et Mg2s pour (a) Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT300 et (b) Au-Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT300.

Pour l'or, deux composantes peuvent être extraites du signal : celle de l'or métallique et celle de l'or à l'état d'oxydation +3. Les doublets Au4f_{7/2} et Au4f_{5/2} apparaissent à des énergies de liaison 83 et 87 eV pour l'or métallique (Au⁰), et vers 85 et 89 eV pour le l'or à l'état oxydé (Au³⁺)⁵. Par contre la réduction a un effet non négligeable sur l'état de l'or, et ce en fonction de la teneur en nickel. Puisque les deux catalyseurs sont réduits, les pics des niveaux Au4f_{7/2} aux énergies de liaison vers 83 et 87 eV sont apparus les plus intenses, ce qui confirme la présence de l'or métalliques Au⁰ comme état majoritaire après l'étape de réduction. Ainsi la réduction de Au³⁺ en Au⁰ semble dépendre fortement de la composition des HT, elle augmente avec la teneur en Ni. En effet, la plus grande valeur du rapport Au³⁺/Au⁰ est enregistrée pour le catalyseur contenant 6% en nickel envi. 0.49, elle baisse à 0.37 pour celui qui contient 10% en Ni. En comparant ces résultats avec ceux de l'activité, nous pouvons conclure ici que l'amélioration de la conversion de CO obtenue pour le catalyseur Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT300 est liée principalement à la taille réduite des AuNPs, malgré le rapport élevé Au³⁺/Au⁰ enregistré.

Tableau IV.6. Données SPX pour Au des catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300 et Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300. Effet de la teneur en nickel.

Catalyseur	Mg2s		Au ⁰			Au ³⁺			Au ³⁺ /Au ⁰
	E.L. ^a eV	Surf	E.L. (eV)	Surf	%	E.L. (eV)	Surf	%	
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300	88.6(3.2)	45515.3	83-86.7	4818.9	67	85-88.7	2376.7	33	0.49
Au-Ni _{0.1} /Mg _{0.9} HT300	88.4(2.82)	44042.6	83.4-87	9458.1	72.7	85.4-89	3550.48	27.3	0.375

E.L. : énergie de liaison ; ^a Valeur entre parenthèse est celle du FWHM en eV ; FWHM (eV) de Au est 1.7.

En terme de quantité totale en Au, on observe que la surface analysée par SPX pour le catalyseur contenant 10% en Ni est beaucoup plus riche en Au que celle du 6%, ce qui est parfaitement compatible avec l'analyse ICP, où la quantité dopée de l'or est estimée de 1.62% contre 1.33% en pds pour les deux catalyseurs, respectivement.

Les spectres du niveau 2p du nickel (*Figure IV-32*) sont tous semblables pour les deux catalyseurs et aucune différence significative de la bande associée au nickel n'a été remarquée sur le profil de ces pics, et ce en fonction de la composition.

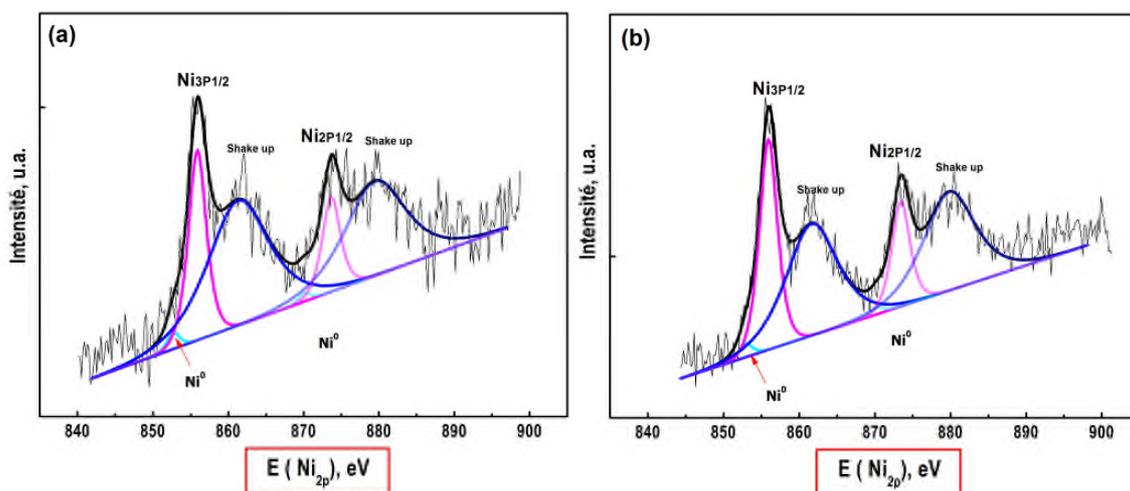


Figure IV-32. Spectroscopie SPX du niveau d'énergie 2p de nickel pour différents catalyseurs :
(a) $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT300$ et (b) $Au-Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT300$.

Le pic de coeur relatif au nickel ($Ni2p$) se décompose en deux composantes situées vers 533 eV et 556 eV. Avec une bande large de type shake-up située vers les hautes énergies de liaison accompagne le pic principal de photoionisation. Les deux pic principaux caractéristiques de ($Ni 2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) avec un degré d'oxydation +2 apparaissent vers 856 eV ($2p_{3/2}$) et 874 eV ($2p_{1/2}$), alors que pour l'état réduit Ni^0 se situent à environ 853 et 870 eV, respectivement.

Comme attendu, la réduction sous hydrogène permet de réduire quelques atomes de nickel à la surface des catalyseurs. Par contre il peut être observé une évolution sensible du pic Ni^{2+} et Ni^0 vis à vis de la composition du feuillet. En termes de surface des pics, et comme prévu, il est clair que la quantité totale de Ni^0 de surface pour le catalyseur contenant 10% en Ni est la plus importante ; la présence de nickel accentue d'avantage leur réductibilité, en accord avec les résultats de RTP. Par ailleurs, la comparaison des compositions de surface en Ni et celles théoriques introduites n'indique pas un enrichissement important de Ni^0 en surface. On constate cependant, pour les deux catalyseurs, un léger enrichissement superficiel, d'autant plus

important que la teneur en Ni est faible. Ceci pourrait être corrélé à des effets de dispersion aléatoire du nickel à la surface du matériau en fonction des proportions métalliques.

Tableau IV.7. Données SPX pour Ni2p des catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT300 et Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300. Effet de la teneur en nickel.

Échantillon	Ni ⁰			Ni ²⁺			Ni ²⁺ .Sat	
	E.L. ^a eV	Surf	%	E.L. ^a eV	Surf	%	E.L. ^a eV	Surf
Au-Ni _{0.06} /Mg _{0.94} HT300	852.7-870.1(1.9)	2488.1	5.69	855.9-873(2.8)	41229.30	94.31	861.3-879.5(9.5)	107539.21
Au-Ni _{0.1} /Mg _{0.9} HT300	852.9-870.2(2)	3607.4	4.53	855.9-873.4(2.8)	76038.44	95.47	861.6-879.8(8)	145074.46

E.L. : énergie de liaison ; ^a Valeur entre parenthèse est celle du FWHM en eV.

IV-1.1.3.3. Caractérisation structurale des catalyseurs après réaction

Afin de vérifier la stabilité des différents catalyseurs d'or durant le processus d'OCO, ainsi d'observer l'évolution possible de la structure en fonction de la teneur en Ni au cours de la réaction, quelques catalyseurs ont été récupérés en fin de réaction et analysés par diffraction des rayons X. Les différents diffractogrammes obtenus, en fonction de la teneur en nickel, sont comparés dans la *Figure IV-33*.

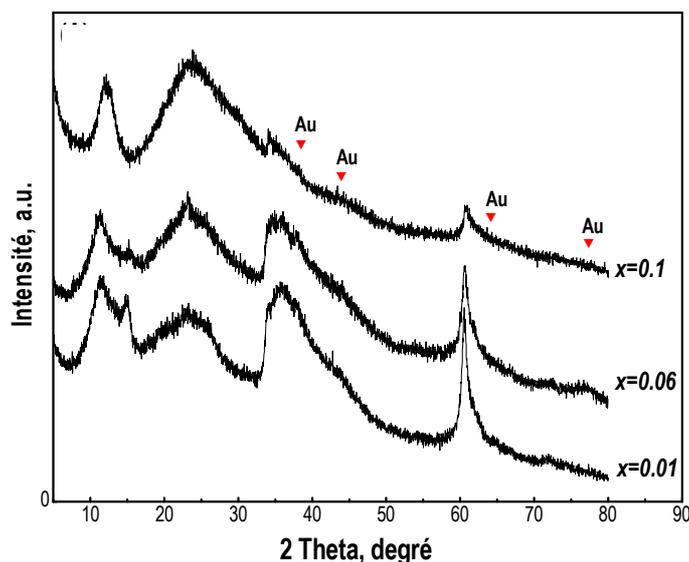


Figure IV-33. Diffractogrammes RX de Au-Ni_x/Mg_{1-y}HT300 après tests catalytiques.

On constate qu'il n'y a aucun changement dans la structure du catalyseur utilisé, les diffractogrammes obtenus sont assez semblables à ceux du catalyseur avant réaction, la position des raies de diffraction reste quasi-inchangée comme déjà présenté pour la série

de catalyseurs réduits. Toutefois, une agglomération ou frittage des particules d'or à ces teneurs, fort probable, ne peut aucunement être mise en évidence par DRX, en raison de la superposition des pics de différentes phases d'oxydes formées avec ceux des espèces d'or.

Après cette étude décisive de l'influence de la composition du support ; teneur en nickel, nous allons à présent nous intéresser à l'influence des divers paramètres liés au procédé lors des étapes d'échange directe, toujours dans l'objectif d'améliorer la taille et l'activité catalytique des nanoparticules dopées. Dans la suite de ce travail, nous allons évaluer l'influence de deux paramètres en parallèle, la concentration de l'or et sa teneur.

IV-1.1.4. Influence de la concentration initiale en or

Après avoir étudié l'influence de la teneur en Ni à une concentration constante en sels métalliques d'or (10^{-3} mol/L, HAuCl_4), nous allons dans le paragraphe suivant apprécier l'effet de la concentration en or à teneur en Ni constante (10% en Ni).

IV-1.1.4.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques

IV-1.1.4.1.1. Conditions opératoires de synthèse

Dans cette partie d'étude, trois catalyseurs ont été préparés, via *EDA*, à partir de solution d'acide tétrachloraurique de concentration croissante de 10^{-5} à 10^{-3} mol/L, dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe *II.2.1.2* (cf. *Chap II*). Dans toutes les préparations le rapport molaire Ni/Mg a été fixé à 0.1 (en mole). Notons toutefois la difficulté des préparations aux faibles concentrations compte tenu de l'important volume de solution mise en œuvre, les préparations ont donc été limitées à teneur en Au égale 0.5% en pds.

Les catalyseurs issus de ces préparations ont ensuite subi un traitement sous H_2 avant test, comme déjà décrit dans le paragraphe *II.3.3*.

➤ Les catalyseurs réduits sont alors nommés *Au-Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT(C)* ou **C** est la concentration initiale de HAuCl_4 .

IV-1.1.4.1.2. Caractérisation des catalyseurs

a. Analyse élémentaire

D'après les données, présentées dans le *Tableau IV.8*, nous observons que le taux de dépôt baisse lorsque la concentration du précurseur d'or diminue. Le catalyseur préparé à

concentration élevée 10^{-3}M présente la teneur en or la plus élevée de 0.31% en poids (théorique 0.5% en masse) ; soit un taux de dépôt de l'or voisin de 62%. Lorsque la concentration diminue à 10^{-4}M , le taux est réduit de moitié à celui obtenu pour 10^{-3}M , il est 0.16 % en poids ; soit 32% de taux de dépôt. Contrairement à ce qui est trouvé ailleurs sur d'autres matrices comme le Al_2O_3 par exemple ¹. Malheureusement, les concentrations trop faibles, 10^{-5}M , rendent l'estimation de la teneur en Au (via ICP) est impossible.

b. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des 3 catalyseurs (non présentées) sont identiques et de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux ⁷⁰. Les caractéristiques texturales des catalyseurs : surface spécifique, volume poreux et taille moyenne des pores, sont regroupées dans le **Tableau IV.8** récapitulatif qui suit. Elles sont sensiblement équivalentes, ceci indique que la structure mésoporeuse et les propriétés texturales de la phase HT sont conservées, et ceci quelle que soit la concentration de l'or utilisée.

Tableau IV.8 : Récapitulatif des caractéristiques structurale, texturale, Analyse élémentaire, Tailles mesurées par MET, Températures de demi-conversion (T_{50}) de 0.5% Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT300 en fonction de la concentration initiale de HAuCl₄.

HAuCl ₄ * [mol/L]	d ₀₀₃ (Å)	FWHM 003 (°)	Paramètres de maille		pH		S _{BET} ** (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	%Au ^a	T _D (%)	Au ^b (nm)	H ₂ .consom. (μmol. g _{cat} . ⁻¹)			T ₅₀ ^c (°C)
			a, Å	c, Å	Solu.	Solu.+HT						Pic1 (T°)	Pic2 (T°)	Total	
10⁻³	7.57	0.345	3.038	22.72	2.6	7.1	78	0.279	0.31	62	11	625(515)	1776(765)	2401	144
10⁻⁴	7.56	0.357	3.038	22.67	2.9	7.2	76	0.283	0.16	32	19	196 (442)	1187 (825)	1383	180
10⁻⁵	7.55	0.368	3.038	22.64	7	7.8	78	0.308	<0.03	-	n.d.	-	-	-	201

* Concentration de la solution initiale d'or ; **Solu.** : Solution de HAuCl₄ ; **S_{BET} des échantillons frais ; ^a mesuré par ICP (% en masse) ; T_D est le taux de dépôt de l'or, % ; ^b Taille des particules d'Or obtenue par MET ; ^c pour les catalyseurs réduits.

c. Diffraction des rayons X

Sur la **Figure IV-34**, sont présentés les diffractogrammes RX des catalyseurs frais et réduits préparés à différentes concentrations, les données cristallographiques extraites sont rassemblées dans le **Tableau IV.8** ci-dessus.

Pour les catalyseurs frais, on a une très grande similitude entre les diffractogrammes et aucun changement n'est constaté. Quelle que soit la concentration en or, on a la formation d'une seule

phase pure HT très bien cristallisée, sans aucune trace d'impuretés ou d'autres phases cristallines formées. Par ailleurs, comme prévu, aucune raie attribuable à l'or n'a été décelée, et ceci quelle que soit la concentration en HAuCl_4 utilisée.

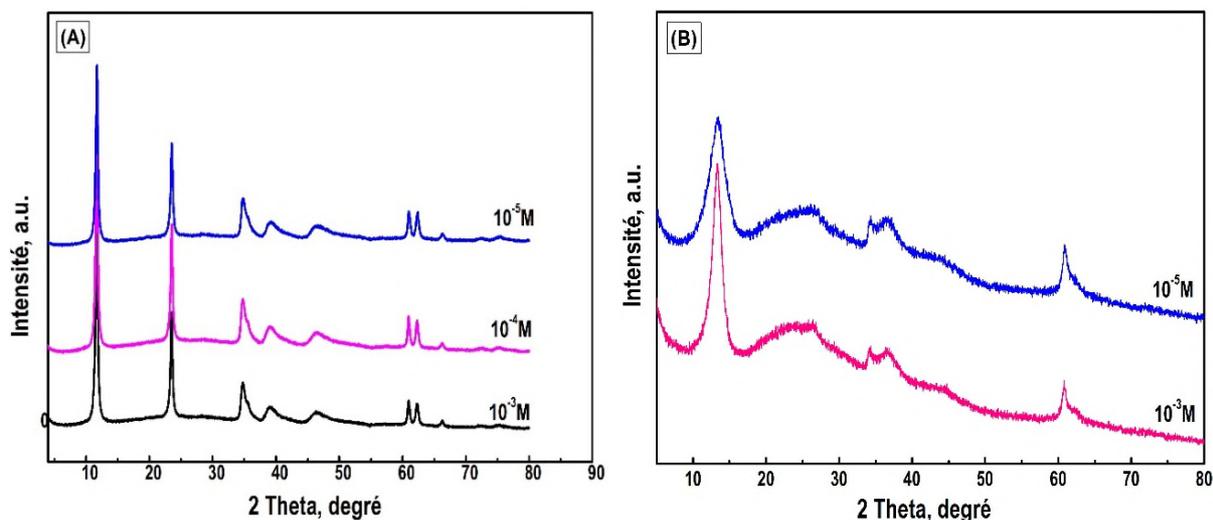


Figure IV-34. Diffractogramme RX de $0.5\% \text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$: (A) frais et (B) réduit, en variant la concentration en sel métalliques d'or.

Pour les catalyseurs réduits (**Figure IV-34.B**), les diffractogrammes sont également très semblables, mais une diminution de l'intensité de toutes les raies caractérisant la phase HT est constatée. Ceci est due, au départ de l'eau interlamellaire et de quelques anions CO_3^{2-} à cette température de réduction. De même, les raies associées aux espèces d'or ne sont pas clairement détectées en raison de la superposition à celles des phases formées de la structure HT.

d. Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP)

Afin d'étudier l'influence de la concentration sur la réductibilité de ces catalyseurs, des mesures RTP ont été effectuées. Les profils de réduction sont représentés sur la **Figure IV-35** et les données quantitatives de la consommation d' H_2 déduites sont reportées dans le **Tableau IV.8**.

Sur la **Figure IV-35**, deux zones de température de réduction, situées respectivement entre 400-600°C et 600-900°C, sont observées. La première localisée à basse température avec maxima vers 500°C, est associée à la réduction de NiO de surface en faible interaction avec les métaux voisins du support. La seconde, dont le maxima est autour de 800°C, est liée au NiO en volume ; en forte interaction. Par ailleurs, les pics à basses températures associés à la réduction d'or ne sont pas détectés sur les deux profils RTP. Ceci indique probablement que la teneur en Au est trop petite pour être détectée ou encore que la dispersion des particules d'or est meilleure, ou bien que l'or est déjà partiellement dans un état réduit avant RTP (auto-réduction d'or) ²⁶.

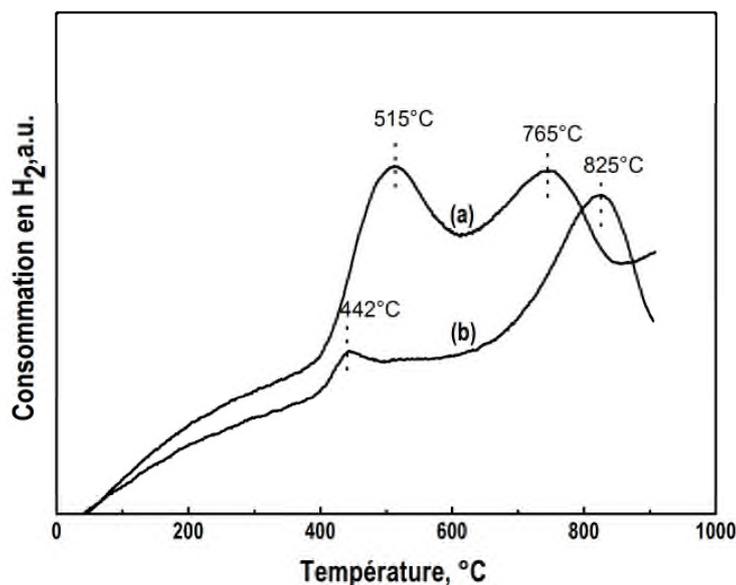


Figure IV-35. Profils H_2 -RTP de 0.5% Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT préparé à différentes concentrations : (a) 10^{-3} et (b) 10^{-4} mol/L.

D'autre part, il est à noter que la présence d'une forte concentration d'Or améliore la capacité d'absorption de l' H_2 (**Tableau IV.8**). En outre, l'analyse du profil RTP montre que plus la concentration initiale du sel précurseur d'or est élevée, plus le pic massif de réduction ($\sim 750^\circ C$) se déplace vers les températures plus basses (de 825 à $765^\circ C$). L'or affaiblit alors l'interaction de nickel de volume avec les métaux voisins de HT et facilite sa réduction. Ceci peut être un indice d'une meilleure dispersion des particules de Ni. Il a été trouvé que les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules ; plus elle est petite, plus le déplacement du pic vers les températures basses est important ^{71,72}. Au contraire pour le deuxième pic situé à basse température. Avec l'augmentation de la concentration ce pic se déplace à température bien supérieure, ce qui peut s'expliquer par la forte interaction de Ni de surface avec les métaux de la structure HT. De plus, ce pic devient plus intense traduisant une consommation d' H_2 très importante.

e. Analyse par microscopie électronique en transmission

Les photos de MET avec les histogrammes correspondants aux trois catalyseurs préparés à différentes concentrations en or sont illustrées sur la **Figure IV-36**. Les données sont rassemblées dans le **Tableau IV.8**. Ces distributions ont été respectivement comptées sur des populations de 79, 63 et 45 particules pour les concentrations 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} mol/L.

NB : Il ne nous a pas été possible d'obtenir un nombre suffisant de particules pour établir un histogramme correct du catalyseur préparé à 10^{-5} M et nous donnons seulement un cliché significatif (**Figure IV-36.C**).

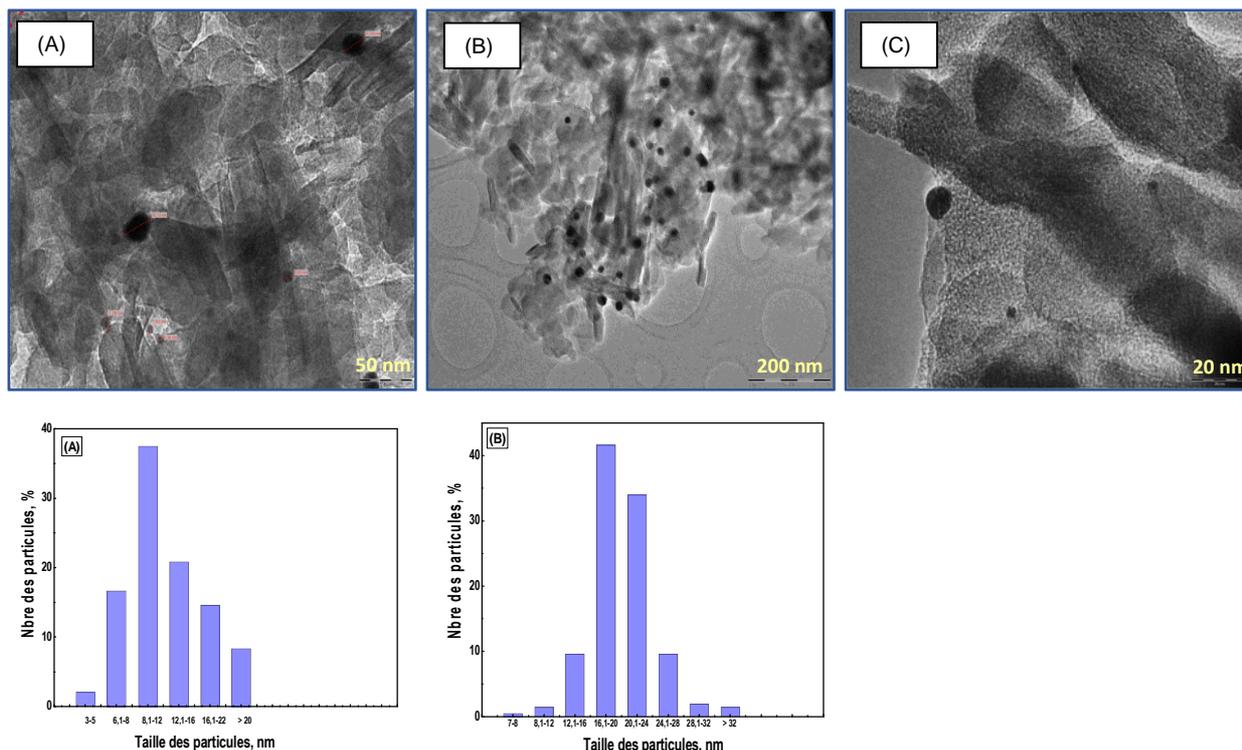


Figure IV-36. En haut : Clichés de MET de 0.5% Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}-HT300, préparés respectivement (de gauche à droite) à 10⁻³, 10⁻⁴ et 10⁻⁵ mol/L (concentrations en HAuCl₄). En bas : Histogrammes de tailles réalisés sur les clichés du haut.

La **Figure IV-36.A** montre la formation de particules sphéroïdes, bien dispersées et relativement homogènes en taille. Toutefois, lorsque la concentration diminue à 10⁻⁴M (**Figure IV-36.B**), on s'aperçoit qu'on a des particules un peu plus grosses avec une distribution en taille plus large que celle de 10⁻³M. La comparaison des distributions en taille obtenues, montre que la taille moyenne des nanoparticules est de 11 nm pour une concentration 10⁻³M. Le nombre des particules mesurées pour cet échantillon est important (79). La plupart des particules appartiennent à la fraction de taille comprise entre 6 et 12 nm. Dans le cas où cette concentration en Au diminue à 10⁻⁴ M, la taille des particules passe à env. 19 nm.

Toutefois, pour une concentration faible, égale 10⁻⁵M, il apparaît que l'or est mieux dispersé mais mal retenu en surface (dépôt très faible). Nous pensons que la dilution de la solution initiale de l'or à 10⁻⁵M provoque une réduction de la taille des particules causée par la diminution du taux de chlore grâce à l'hydrolyse avancée. Malheureusement, dans ce cas, le faible nombre de particules figurant sur les images MET ainsi la très petite quantité d'or ne permet pas la détermination fiable de la taille moyenne des particules. Le nombre de particules comptées étant seulement 45, cela rend l'estimation de la taille moyenne impossible. Le seul moyen de distinguer les tailles de particules reste le test catalytique sensible à la taille.

Mais en s'appuyant sur les résultats obtenus pour les 2 autres concentrations, 10^{-3}M ou 10^{-4}M , on peut affirmer qu'une meilleure dispersion de AuNPs est obtenue pour le catalyseur préparé à concentration élevée en Au (10^{-3}M).

IV-1.1.4.2. Activité catalytique

La réaction a été menée à différentes concentrations en or en utilisant les mêmes conditions définies précédemment (cf. II.3.2.) et comme nous l'avons démontré, pour obtenir des nanoparticules actives, une étape de réduction est donc nécessaire. Les catalyseurs sont réduits *in situ*, juste avant le test, sous H_2 à 300°C pendant 1.5 h (montée $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ débit $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) puis passivés sous He à température ambiante pendant 30 min avant test. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-37**. Dans le **Tableau IV.8**, sont rassemblées les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale de CO.

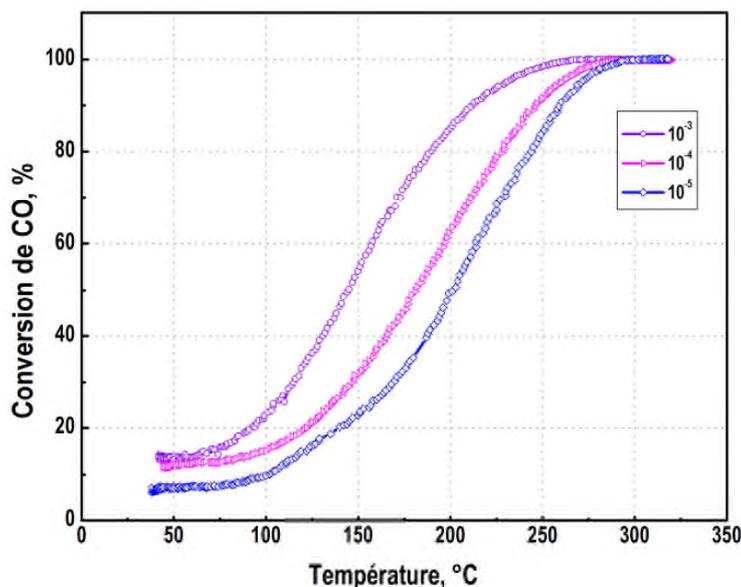


Figure IV-37. Influence de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl_4 sur l'oxydation de CO du système $0.5\%\text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT300}$.

La conversion de CO dépend fortement de la concentration initiale en or. Les valeurs de T_{50} indiquent que les catalyseurs préparés à partir des solutions plus concentrées sont les plus actifs et la dilution provoque un déplacement des courbes d'activité à des températures plus élevées ; Les valeurs de T_{50} sont de 145, 180 et 200°C respectivement pour les concentrations croissantes 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5}M . Ces résultats sont comparables à ceux de **Chang et coll.** pour l'OCO sur $\text{Au-Mg}_2\text{AlCO}_3$ ²⁹, mais ceci va à l'encontre avec ceux trouvés précédemment pour des autres types d'oxydes^{26,67}. La diminution de la concentration en sel à 10^{-4}M induit une baisse de réactivité ce qui est relativement en bon accord avec de la taille des particules mis en évidence en MET,

la taille moyenne des particules d'or augmente légèrement de 11 à 19 nm quand la concentration du précurseur d'or passe de 10^{-3}M à 10^{-4}M , conformément à la tendance attendue d'activité.

Un facteur aussi important peut intervenir pour cette différence d'activité est le taux de dépôt de l'or. Les résultats présentés dans le **Tableau IV.8** montrent que l'activité des catalyseurs est corrélée au taux de dépôt de l'or qui est lui-même fonction de la concentration initiale en sel d'or ; l'activité augmente quand le taux de dépôt d'or augmente. Plus la concentration initiale en HAuCl_4 est faible, plus le taux de dépôt est faible, ce qui explique également l'activité plus basse du catalyseur préparé à 10^{-5}M .

Un autre facteur apparaît aussi décisif ; c'est le pH après dopage à l'or. En effet, le taux de dépôt d'or dépend fortement du pH final de préparation. Afin de faire le lien entre ce paramètre et l'activité observée, nous avons mesuré pour chaque concentration, le pH durant la préparation. Les différentes valeurs du pH en fonction du temps sont représentées sur la **Figure IV-38** et les valeurs obtenues sont récapitulées dans le **Tableau IV.8**.

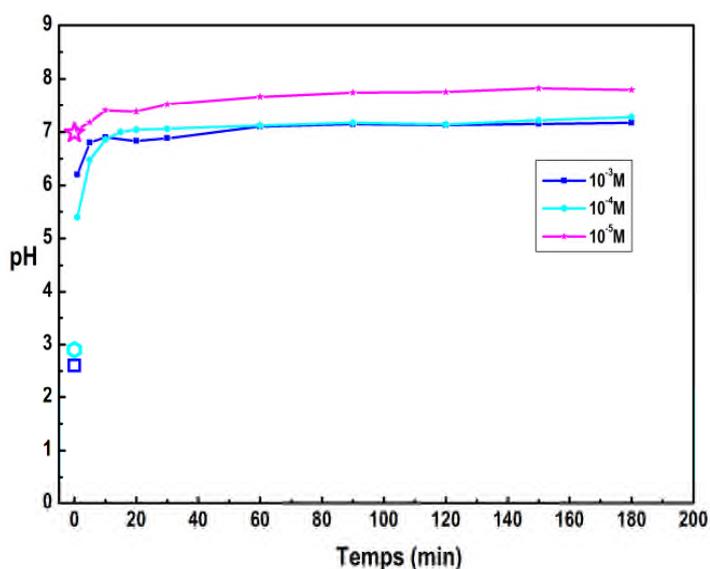


Figure IV-38. Variation du pH de la solution d'or après addition de support en fonction de la concentration en HAuCl_4 , pH avant l'ajout de support à 70°C (symbole vide).

Comme attendu, l'ajout de support provoque une augmentation rapide du pH de la solution finale avec le temps, liée à la valeur élevée du PIE d'HT (~ 10)⁶⁶. Donc les catalyseurs préparés à différentes concentrations ont le même caractère basique, mais les valeurs du pH de la solution initiale de HAuCl_4 diffèrent selon la concentration. Cette dernière affecte énormément la nature du complexe de $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ formé et par conséquent détermine la teneur réelle de l'or dans le catalyseur.

On constate que, quelle que soit la concentration d'or mise en solution, les courbes de pH en fonction du temps sont assez voisines, en particulier pour les concentrations respectives 10^{-3} M et 10^{-4} M. Ceci est dû à la faible teneur en or prise (0.5% en Au, pds). Cependant une certaine augmentation est observée pour le catalyseur préparé à concentration faible (10^{-5} M), lié principalement à la valeur élevée du pH de la solution initiale en or. Il apparaît que le pH augmente quand la concentration de la solution d'or diminue (**Tableau IV.5**) ; il est respectivement de 7.8, 7.25 et 7.15 pour les concentrations de 10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M. Généralement, une solution HAuCl_4 avec un pH d'environ 7 est optimal pour le dépôt d'espèces complexes d'or de $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ sur le support chargé positivement ^{67,73}. Une faible concentration (10^{-5} M) et un pH élevé ($\text{pH} \geq 7$) favorisent la présence de $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ⁶⁹ dans la solution 10^{-5} M et provoque alors la diminution de la taille des particules à cause de la diminution du taux de chlore dans le complexe $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ et à l'hydrolyse avancée, en accord avec les observations MET pour cette concentration. *En résumé*, la combinaison d'un pH basique (7.8) et d'une concentration en précurseur d'or très faible favorise la formation de petites particules d'or, mais au détriment toutefois du taux de dépôt.

Forts de ce constat, nous avons donc décidé de choisir une concentration en or constante pour la suite des expériences. Nous avons poursuivi l'étude en fixant la concentration en or à 10^{-3} M.

IV-1.1.5. Influence de la teneur en Or

La quantité d'Au dopée est également un facteur critique puisqu'il y a très souvent une valeur optimale pour une application précise. Après avoir étudié l'influence de la teneur en nickel d'une part et celle de la concentration en sels métalliques en or d'autre part, nous allons dans le paragraphe suivant étudier l'effet de la teneur en or.

IV-1.1.5.1. Synthèses et caractérisations physicochimiques

IV-1.1.5.1.1. Conditions expérimentales

Pour étudier l'influence de la teneur en or sur l'activité catalytique, des catalyseurs $\text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$ avec différentes teneurs en or (0.5, 1 et 2% en poids) ont été préparés, via **EDA**, avec une concentration initiale de HAuCl_4 de 10^{-3} M. Le protocole reste identique à celui décrit précédemment (*cf. II.2.1.2. Chap. II*), excepté au niveau du pourcentage de l'Au.

➤ Les catalyseurs sont nommés $\text{X}\% \text{Au-Ni}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$ où **X%** est le pourcentage en masse de l'or.

IV.1.1.5.1.2. Résultats de caractérisation

a. Analyse élémentaire

Le pourcentage en or a été confirmé par analyse élémentaire, les résultats sont présentés dans le **Tableau IV.9** (ci-dessous). L'analyse par ICP montre que, dans tous les cas, les quantités réelles d'or obtenues sont inférieures à celles théoriques. Par ailleurs, plus la teneur en or visée est élevée, plus le taux de dépôt est élevé. En effet, quand la teneur en or théorique augmente de 0.5 à 1%, celle réelle passe de 0.31 à 0.67% en pds ; soit un taux de dépôt de 62% et 67%, respectivement. Alors pour une teneur en or plus élevée (2% en Au), un taux de dépôt plus important a été obtenu, il est de 81%, soit une teneur réelle de 1.62 % en pds.

Le dépôt s'effectue alors du fait d'interactions électrostatiques entre la surface du support chargée positivement et l'anion du complexe $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$. Plus la teneur en or est faible, plus le nombre relatif de groupements à la surface du support disponibles pour le dépôt est faible, ce qui conduit à une baisse du taux de dépôt.

Tableau IV.9 : Teneur en Au, Données cristallographiques, Aires spécifiques, Tailles MET, Analyse quantitative H₂-RTP, Valeurs de T₅₀ de X%Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT en fonction de la teneur en Au.

Teneur en or théorique, %	%Au ^a	T _D (%)	d ₀₀₃ (Å)	FWHM ₀₀₃ (°)	Paramètres de maille		pH _f	S _{BET} ^b (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	S _{BET} ^c (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	Au (nm) ^b	H ₂ consom. NIO (μmol. g _{cat} ⁻¹)			T ₅₀ ^d (°C)
					a, Å	c, Å							Pic1	Pic2	Total	
0.5	0.31	62	7.57	0.345	3.038	22.72	7.15	77.98	0.285	81.2	0.332	11**	1776	625	2401	144
1	0.67	67	7.56	0.355	3.038	22.68	6.70	77.88	0.277	85.5	0.334	28	1891	635	2526	110
2*	1.62	81	7.58	0.365	3.039	22.69	7.05	87.56	0.329	87.5	0.300	5.6	32	2701	2733	62

* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents dans le Tableau IV. 1 ;

^a Teneur en or réelle mesurée par ICP; T_D est le taux de dépôt de l'or, % ; ^b et ^c Surface BET de catalyseur frais et réduit ;

^d pour les catalyseurs réduits.

b. Mesure de l'aire spécifique

Les trois matériaux montrent une isotherme de type IV⁷⁰ (non présentées ici) correspondant au matériaux mésoporeux. La texture du support n'a pas été alors changée, ce qui montre que la structure mésoporeuse est retenue et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé.

Les résultats des mesures d'aire spécifique à différentes teneurs en or sont regroupés dans le **Tableau IV.9**. La surface évolue légèrement et augmente avec la teneur en or. Par conséquent, le catalyseur qui contient le plus grand pourcentage d'or (2% en Au) présente la surface BET la plus élevée (de 88 m²/g), tandis qu'elle est de ~78 m²/g pour les deux autres teneurs. Cette

augmentation peut signifier que l'or peut participer à l'adsorption d'azote lors de la mesure de la surface spécifique du catalyseur.

c. Étude structurale

Les catalyseurs préparés à différentes teneurs en or ont été caractérisés par DRX, montrés sur les diffractogrammes de la **Figure IV-39**. Le **Tableau IV.9** récapitule les données structurales déduites de ces diffractogrammes.

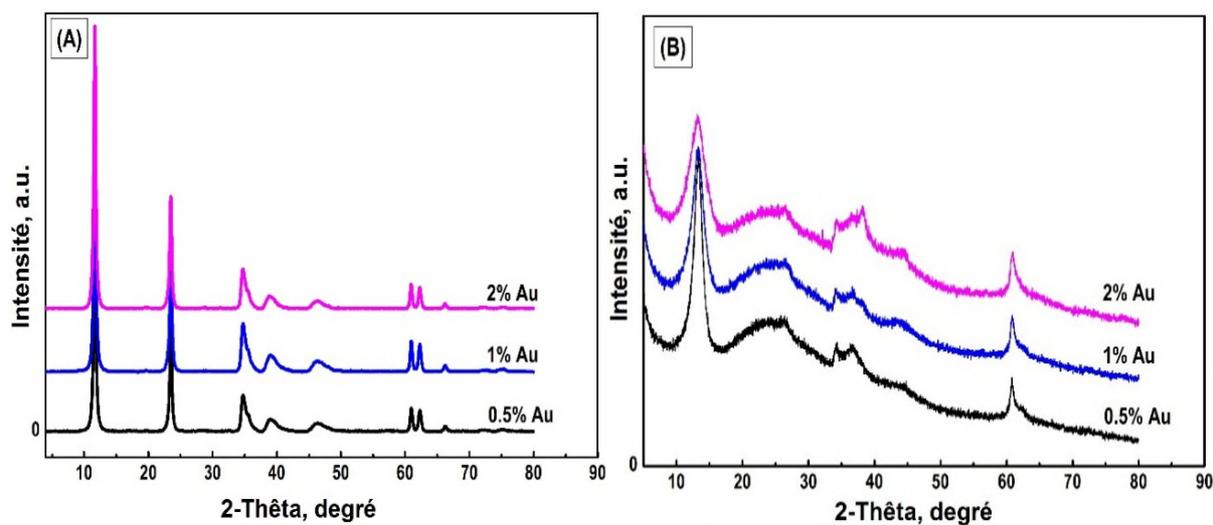


Figure IV-39. Diffractogrammes RX des catalyseurs $X\%Au-Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT$: (A) frais et (B) réduits en fonction du pourcentage en masse de l'or.

D'une manière analogue à ce que nous avons vu précédemment pour l'effet de la concentration, on observe un diffractogramme semblable pour l'ensemble des catalyseurs et la présence d'une seule phase pure de type hydroxalcite intercalé par des anions carbonate. Il faut noter que la phase HT est mieux cristallisée pour la faible teneur en or (FHMW). Même *après réduction* (**Figure IV-39.B**), une grande similitude des profils DRX est constatée, et comme nous l'avons présenté auparavant, une contraction de la structure est observée pour tous les catalyseurs, liée au départ de l'eau et au début la déshydroxylation/décarbonatation.

Par ailleurs, aucune des raies correspondant aux entités métalliques d'Or n'est décelable quelle que soit la teneur en or dopé.

d. Réductibilité des catalyseurs via H_2 -RTP

Les profils de réduction en fonction de la teneur en Au sont présentés dans la **Figure IV-40**. Les données quantitatives de la consommation d'hydrogène extraites sont reportées dans le **Tableau IV.9**.

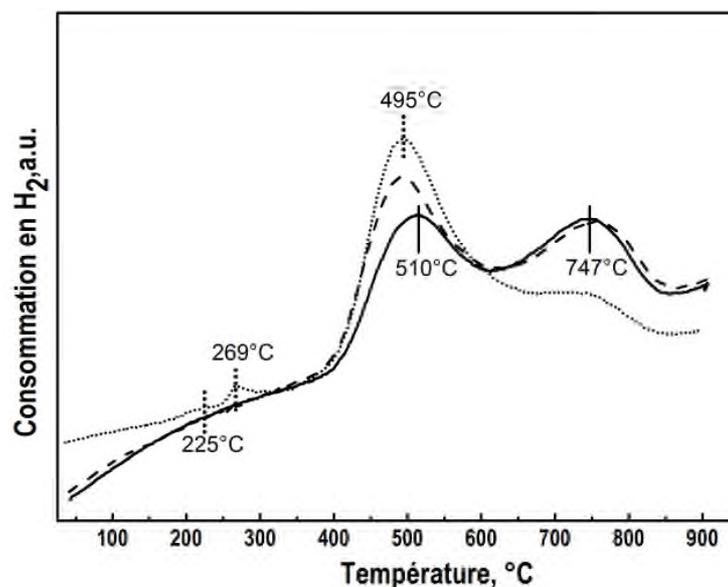


Figure IV-40. Profils H_2 -RTP des catalyseurs $X\%Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ en fonction de la teneur en or : 0.5% (ligne continue), 1% (ligne tiret), et 2% en pds (ligne pointillée).

On observe deux pics de réduction dans la gamme de température de 400 à 800°C, sous forme de doublet. Le premier plus intense, situé vers 500°C, provient de la réduction de NiO de surface en faible interaction avec Mg-Al-O tandis que le second, beaucoup plus faible, vers 750°C correspond à la réduction des ions Ni^{2+} en Ni^0 en forte interaction avec ⁷⁴.

L'évolution de ces profils montre bien un effet important de la teneur en or sur la position, la forme et l'intensité relative des pics produits. Une nette augmentation de l'intensité du pic à basse température mais d'une chute considérable pour le deuxième pic, est observée avec la teneur en or. Ce phénomène d'augmentation, observé à basse température, est accentué lorsque la teneur en Au augmente, indiquant l'existence d'une réduction plus importante de l'espèce Ni dans cette région. Ces résultats confirment bien ce qu'on a déjà démontré dans l'étude de l'influence de la concentration (IV.1.1.4) et que l'ajout de l'or promeut la réduction de Ni de surface entre 400 et 600°C, ce qui peut affirmer la participation de nickel de surface, comme co-métal actif en concurrence avec l'Au.

Les profils RTP montrent aussi des différences dans la position et la forme du deuxième pic de réduction dépendant également de la teneur en or. Une diminution de l'intensité de ce pic est observée en augmentant le pourcentage en Au de 0.5 à 2% en pds, résultat opposé à ce qui se passe pour le pic à basse température.

Par ailleurs, un décalage des pics de réduction vers les températures basses est constaté avec la teneur en or. La différence étant très marquée pour le premier pic centré vers 500 °C,

caractéristique de la réduction de NiO de surface ; plus la teneur en or est élevée plus le déplacement du pic de réduction vers les températures basses est important. Ceci témoigne d'une forte interaction entre l'Au et le nickel de surface. Le déplacement le plus important est observé pour le catalyseur à 2% en Au ce qui peut être corrélé aussi à la meilleure dispersion des particules de nickel dans ce catalyseur.

Nous pouvons également constater sur cette Figure l'apparition deux nouveaux faibles pics de réduction à basse température, seulement pour le catalyseur contenant 2% en or, centrés vers 225 (très faible) et 269°C associés à la réduction des espèces d'or. La présence de ces espèces d'or est effectivement liée à la grande quantité d'or dopée, avantage en faveur en oxydation de CO. Alors que la quantité relative réductible d'oxyde de Au se rétrécit pour les deux autres teneurs, qui se traduit par leur disparition dans la courbe *RTP*.

D'autre part, à la lecture des valeurs indiquées dans le **Tableau IV.9**, on observe une nette augmentation de la quantité d'H₂ consommée avec la teneur en Au montrant bien l'effet bénéfique de l'or sur la réductibilité. La quantité d'H₂ consommée la plus haute est enregistrée pour le catalyseur contenant 2% en Au. Cette observation renforce l'hypothèse que l'or affaiblit les interactions entre NiO et MgAlO de support et facilite alors leur réduction.

e. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Afin de mettre une relation entre la taille des AuNPs formées et la quantité d'or visée, une observation par MET a été effectuée. Les clichés de MET ainsi que les distributions en taille correspondantes sont présentés sur la **Figure IV-41**, le **Tableau IV.9** regroupe les différentes valeurs estimées. Ces distributions ont été respectivement élaborées sur des populations de 146, 112 et 79 particules.

La teneur en or a un effet notable sur la taille et la répartition des NPs supportées sur la matrice HT. Son élévation conduit à une répartition plus homogène et à des nanoparticules de plus faible taille. La comparaison des micrographes MET des 3 catalyseurs montre que celui qui contient 2% en or présente une meilleure dispersion des particules avec une taille moyenne de 5.6 nm contre 11 nm pour une teneur de 0.5%, tandis que des particules plus grosses sont formées (28 nm) sur le catalyseur contenant 1% d'or en poids. La même situation que celle obtenue avec l'étude de l'effet de la concentration est observée, mais nous ne pouvons pas à ce stade faire une interprétation simple de ce phénomène.

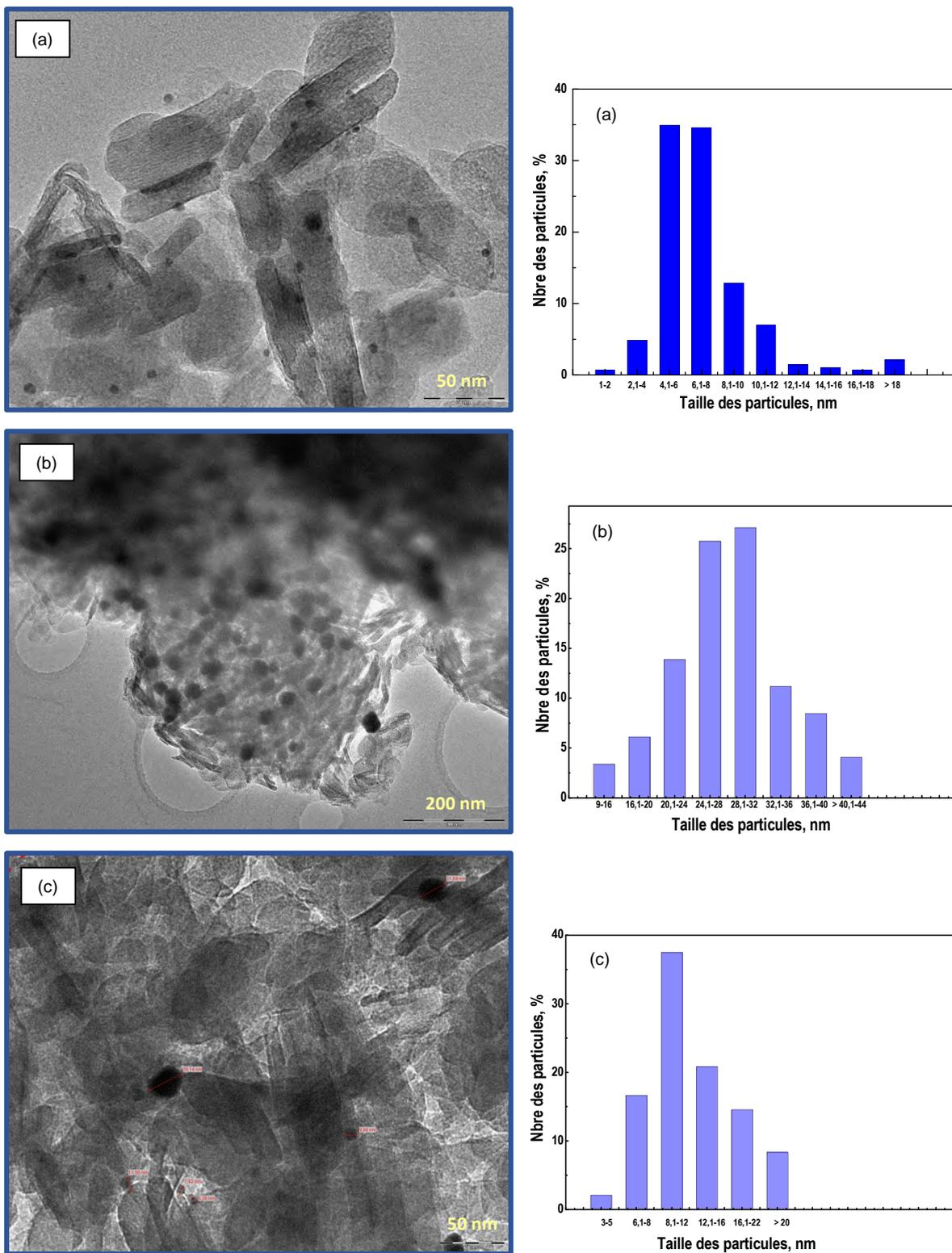


Figure IV-41. Clichés MET et distributions en taille correspondantes des catalyseurs $X\%Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT300$ en fonction de la teneur en or : **a)** 2%, **b)** 1% et **c)** 0.5 % Au en pds.

f. UV-visible

Afin de renforcer les résultats obtenus ainsi de clarifier les tailles estimées ci-dessus, des analyses UV-Vis ont été effectuées. Les spectres d'absorption obtenus sont alors reportés sur la **Figure IV-42**.

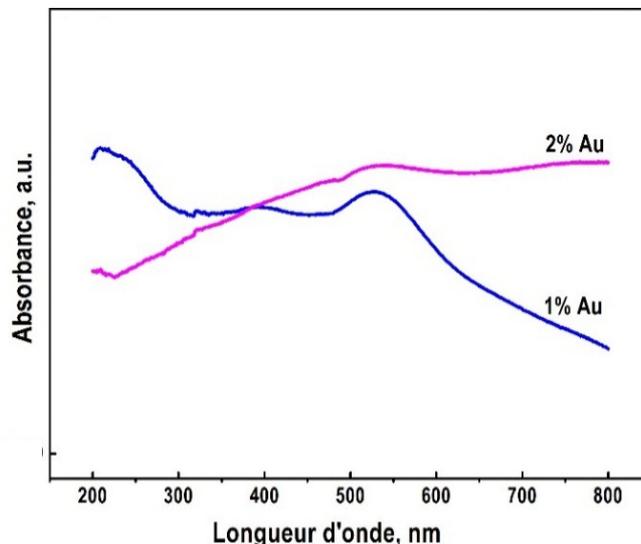


Figure IV-42. Spectres UV-Vis des catalyseurs $X\%Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT300$ en fonction du pourcentage en masse d'or.

Les spectres UV-visible des *catalyseurs réduits* contenant 1% et 2% en or montrent la bande caractéristique du phénomène de résonance plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm). Elle semble plus intense et plus large pour le catalyseur contenant 1% en Au, ce qui peut s'expliquer par la présence de particules de tailles polydispersées, renforçant les observations faites par MET. De même, en diminuant la quantité d'or de 2 à 1% en Au, on constate que la bande plasmon se déplace très légèrement vers les grandes longueurs d'onde confirmant cette croissance en taille des nanoparticules.

IV-1.1.5.2. Performance catalytique

Les trois catalyseurs sont prétraités in situ à 300° C sous H₂ (50 cm³.min⁻¹, 5°C.min⁻¹) pendant 1.5 h (cf. II.3.3). L'évolution de la conversion de CO en fonction de la température est présentée sur la **Figure IV-43**, et les valeurs des T₅₀ sont données dans le **Tableau IV.9**.

Les tests montrent que le catalyseur fortement chargé en or (2% en pds) a l'activité la plus élevée, alors celui faiblement chargé (0.5% en masse) présente l'activité la plus faible, très probablement en raison de la faible quantité d'or dopées. Plus la teneur en or est élevée, meilleure est l'activité. En effet un décalage important de la valeur de T₅₀ est observé, passant respectivement de 144, à 110 et à 62°C pour les catalyseurs contenant 0.5, 1 et 2% en or.

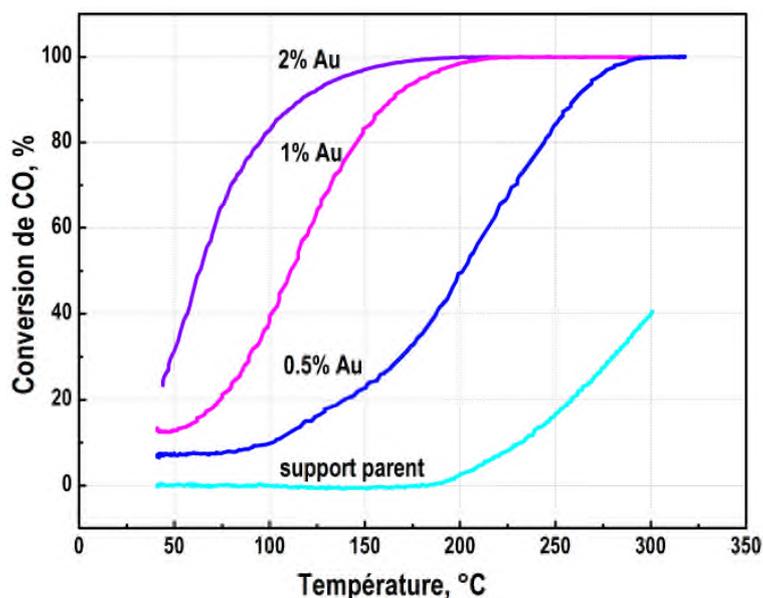


Figure IV-43. Influence de la teneur en or sur le taux de conversion de CO du catalyseur $X\%AuNi_{0.1}Mg_{0.9}\text{-HT300}$.

Il ressort de cette étude que l'activité des catalyseurs dépend non seulement de la dispersion de l'or mais également du taux de dépôt et de la teneur en or ; *plus le catalyseur a une teneur en Au élevée, meilleure est l'activité.*

Il est possible que l'augmentation de la taille des AuNPs formées et que le taux de dépôt soient liés aux valeurs du pH final de la solution en or. Afin de mettre en relation son rôle, nous avons mesuré le pH durant la synthèse et les valeurs obtenues sont tracées dans la **Figure IV-44**, tandis que les données sont rassemblées dans le **Tableau IV.9**.

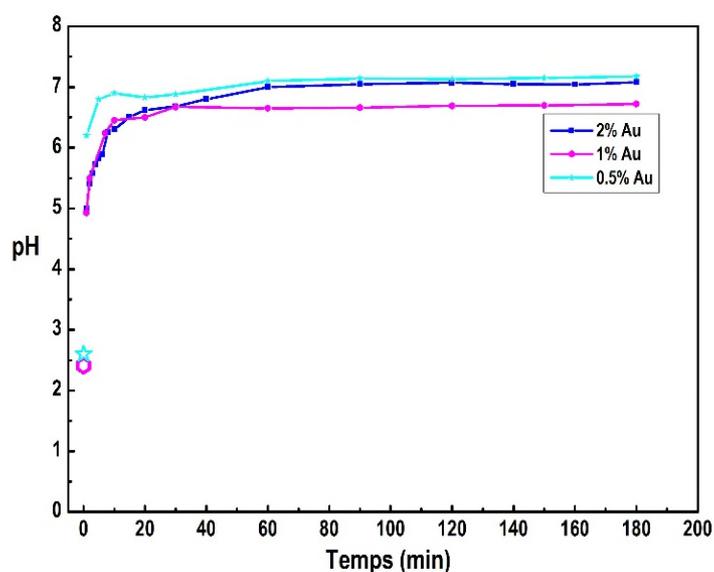


Figure IV-44. Variation du pH de la solution d'or $H[AuCl_4]$ après addition de support durant la préparation des catalyseurs. Influence de la teneur en or.

Quelle que soit la teneur d'or mise en solution, nous constatons des valeurs assez voisines et les courbes de pH en fonction du temps sont pratiquement superposables, bien qu'une légère diminution soit enregistrée pour le catalyseur contenant 1% en Au. Ainsi il apparaît ici que le pH a peu d'influence et la variation observée en oxydation n'est liée majoritairement qu'à la quantité d'or dopé.

V-1.1.6. Effet de l'agent de lavage

Lorsqu'elles sont sous forme dispersées, les AuNPs sont très mobiles. En milieu aqueux, une fois formées, elles ont plutôt tendance à fritter en agglomérats plus ou moins stables et elles perdent alors leurs propriétés. L'agrégation des AuNPs est l'un des principaux obstacles à leur utilisation, cette capacité à s'agglutiner dépend en particulier de leur teneur en chlore. L'effet néfaste des chlorures résiduels sur la taille et la stabilité des particules d'or supporté est bien documenté, sa présence inhibe l'activité catalytique en empoisonnant les sites actifs, par formation des ponts Au-Cl-Au¹, ces ponts provoquent une augmentation de la taille des particules d'or au cours de la calcination, défavorables pour la réaction d'oxydation de CO.

Pour empêcher l'agglomération des AuNPs, la présence d'un agent stabilisant ; le plus souvent agent de lavage, localisé à leur surface est donc nécessaire. Cet agent stabilisant peut jouer un rôle important dans la synthèse de NPs, il peut avoir une influence sur l'efficacité du dépôt ainsi que sur l'état des particules (taille et la stabilité). Il peut être présent dès l'étape de formation des NPs, afin de contrôler leur taille et leur forme, ou être ajouté a posteriori. Le choix des agents stabilisants est un enjeu crucial ; en effet, non seulement il confère au système la stabilité requise pour la plupart des applications, mais il peut aussi apporter de nouvelles propriétés.

On peut tenter de laver le chlore résiduel à l'eau, mais l'usage d'un agent basique au cours du lavage qui va permettre de remplacer le chlore par des groupes OH directement sur les greffons, est plus efficace. L'utilisation d'une solution d'ammoniaque (NH₃.H₂O) est généralement préconisée^{67,75,76} et permet d'éviter effectivement la formation des espèces chlorures provenant du précurseur d'or (HAuCl₄). *Ivanova et coll.* ont comparé des catalyseurs Au/Al₂O₃ préparés par échange anionique à partir de HAuCl₄, avec ou sans lavage à l'ammoniaque⁶⁷. Ils ont montré qu'une réduction très marquée de la taille des AuNPs formées est obtenue après lavage à l'ammoniaque. Le catalyseur non lavé contient des particules d'or de 5 à 30 nm alors que celui lavé à l'ammoniaque contient des particules d'or de taille comprise entre 1 et 5 nm.

IV-1.1.6.1. Préparation des catalyseurs

Nous appliquerons ici le même protocole de synthèse que celui adopté précédemment (cf. **II.2.1.2**), à l'exception du mode de lavage. Notre choix des conditions opératoires, particulièrement la concentration en ammoniacque et le temps de lavage, est appuyé sur les travaux effectués au laboratoire de Strasbourg ⁶⁷.

La première préparation on applique un lavage simple à l'eau chaude plusieurs fois afin d'éliminer les ions chlorures. Pour la deuxième expérience, le support est d'abord mis en contact avec la solution de HAuCl_4 (10^{-3} M), préalablement chauffée à 70°C . La suspension est ensuite maintenue sous agitation pendant 2 h. Pui l'ammoniacque (25% en poids) est ajoutée en excès. Après 30 min de contact, la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau chaude avant d'être séchée à l'étuve sous air (100°C / nuit). La teneur théorique en or est de 2% en pds.

Les solides récupérés sont prétraités in-situ à 300°C pendant 1.5 h sous hydrogène ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, montée $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) juste avant les tests (cf. **II.3.3**).

- Les catalyseurs seront étiquetés $\text{Au-Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{HT}(\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Au-Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{HT}(\text{NH}_3)$ respectivement en utilisant l'eau et l'ammoniacque comme agent de lavage.

IV-1.1.6.2. Caractérisations physico-chimiques

Les données cristallographiques, la surface spécifique, le volume poreux, la teneur en or, le taux de dépôt, la taille des particules déterminée par MET ainsi les résultats des tests d'oxydation pour les deux catalyseurs sont rassemblés dans le **Tableau IV.7**.

a. Analyse élémentaire

Le **Tableau IV.10** montre que le taux de dépôt est plus important pour l'échantillon lavé à l'eau, et que l'utilisation de l'ammoniacque comme agent de lavage conduit à une perte notable d'or avec une teneur plus faible de 1.33 contre 1.08% en poids; soit un taux de dépôt de 66.5 et 54% pour le catalyseur lavé à l' H_2O et NH_3 respectivement.

b. Aire spécifique

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des deux catalyseurs (non présentées ici) montrent que la structure mésoporeuse de HT est préservée pour les deux cas. Les résultats de la mesure BET, présentés dans le **Tableau IV.10**, montrent que la nature du solvant, lors de l'échange, influence les propriétés texturales du catalyseur résultant. Une légère diminution de

la surface spécifique est constatée pour le catalyseur lavé à l'ammoniaque (de 62 à 55 m²/g), la même tendance est observée pour le volume poreux. Ceci montre que la surface et une partie du volume poreux sont probablement occupées par l'or greffé avec une obstruction partielle des mésopores par les particules d'or bouchant les pores.

Tableau IV.10 : Données cristallographiques, Propriétés texturales, Teneur (ICP) et Taille(MET) de l'or, et Températures de demi-conversion (T_{50}) de $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT$. Influence de l'agent de lavage.

Procédure de lavage	%Au ^a	T_D (%)	d_{003} (Å)	Intensité ₀₀₃ (°)	FWHM ₀₀₃ (°)	Paramètres de maille		S_{BET}^b (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	Au (nm)	T_{50}^c (°C)
						a, Å	c, Å				
à l'eau	1.33	66.5	7.56	37352	0.269	3.0344	22.68	62.03	0.284	3.75	52 [*]
à l'ammoniaque	1.08	54	7.57	27437	0.261	3.0396	22.70	54.98	0.243	2.87	66

^a Teneur en or réelle mesurée par ICP; T_D Taux de dépôt, %; ^b Surface BET du catalyseur frais; ^c pour les catalyseurs réduits; ^{*} Echantillons déjà présenté dans les paragraphes précédents.

c. Diffraction des rayons X

Sur la **Figure IV-45**, sont présentés les diffractogrammes RX des deux catalyseurs $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT(H_2O)$ et $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT(NH_3)$. Sont également données dans le **Tableau IV.10**, les différents paramètres cristallographiques extraits.

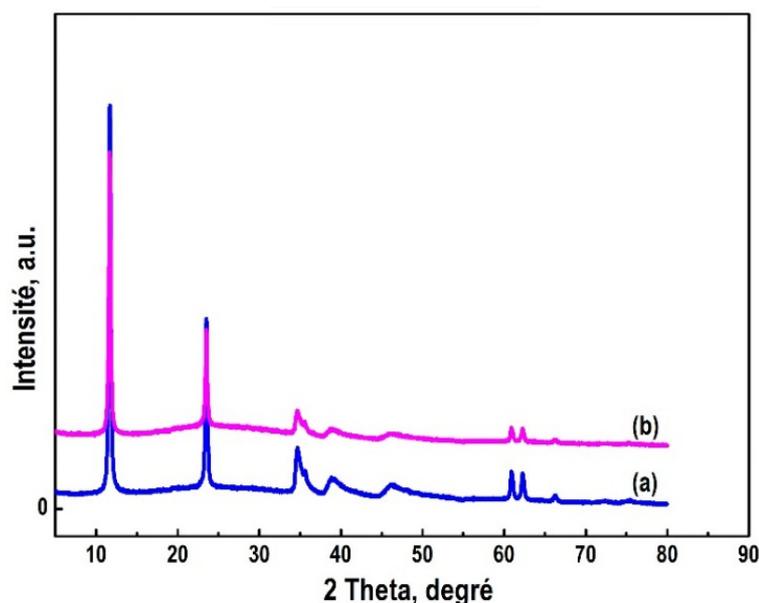


Figure IV-45. Diffractogramme RX de $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT$ en fonction de l'agent de lavage, (a) lavage à l'eau et (b) lavage à l'ammoniaque.

Les deux diffractogrammes RX montrent le même profil et révèlent la présence d'une seule phase pure de type Hydrotalcite intercalée par des anions carbonate (~0,77 nm). Quel que soit l'agent de lavage utilisé la structure HT est retenue. Notons une très légère augmentation de l'intensité des raies pour le catalyseur lavé à l'eau témoignant d'une cristallinité meilleure. D'autre part, et comme attendu, nous observons l'absence de tous les pics de diffraction associés aux espèces d'or.

IV-1.1.6.3. Oxydation de CO

L'activité du catalyseur lavé à l'ammoniaque vis-à-vis de l'oxydation de CO est donnée sur la *Figure IV-46*. Elle est comparée à celle du catalyseur préalablement lavé à l'eau. Le *Tableau IV.10* rassemble les valeurs de T_{50} obtenues.

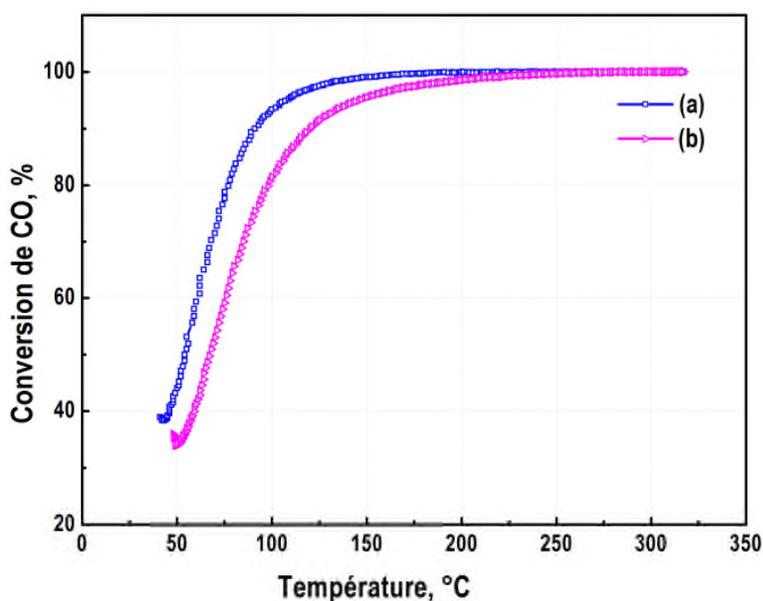


Figure IV-46. Évolution du taux de conversion de CO en fonction de la température de $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT300$: (a) lavé à l'eau et (b) lavé à l'ammoniaque.

Il est évident alors que le mode de lavage n'a guère d'effet sur l'activité des catalyseurs. En effet, les courbes montrent que ces deux catalyseurs présentent des activités assez voisines, avec cependant une légère amélioration de la réactivité à basse température (inférieure à 150°C) pour le catalyseur lavé à l'eau. Cela n'est pas surprenant si l'on considère la valeur plus élevée du taux de dépôt pour ce dernier. Pourtant, il est bien documenté que la méthode de lavage à l'ammoniaque est la plus efficace pour enlever les chlorures résiduels et pour stabiliser les petites particules d'or contre le frittage lors de l'étape de calcination^{67,75-77}. Reste que l'inconvénient majeur de l'utilisation de cette méthode est la perte d'or lors de l'étape de lavage,

due essentiellement à l'élimination de certains complexes d'or ⁷⁸. La meilleure activité du catalyseur lavé à l'eau est donc directement corrélée au taux de dépôt de l'or plus important pour $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT(H_2O)$ que pour $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT(NH_3)$.

Si le taux de dépôt est un paramètre important, la taille des nanoparticules formées est également sensible. En dépit de la différence dans le taux de dépôt, il semble que les particules d'or soient mieux dispersées sur le catalyseur lavé à l'ammoniaque ce qui expliquerait l'activité comparable obtenue, malgré la perte de l'or enregistrée. Afin de confirmer cette supposition, une analyse par microscopie électronique MET a été réalisée.

a. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Les clichés de MET ainsi les histogrammes de distributions en taille correspondants aux deux catalyseurs sont présentés sur la **Figure IV-47**. Les tailles moyennes estimées sont données dans le **Tableau III.10**.

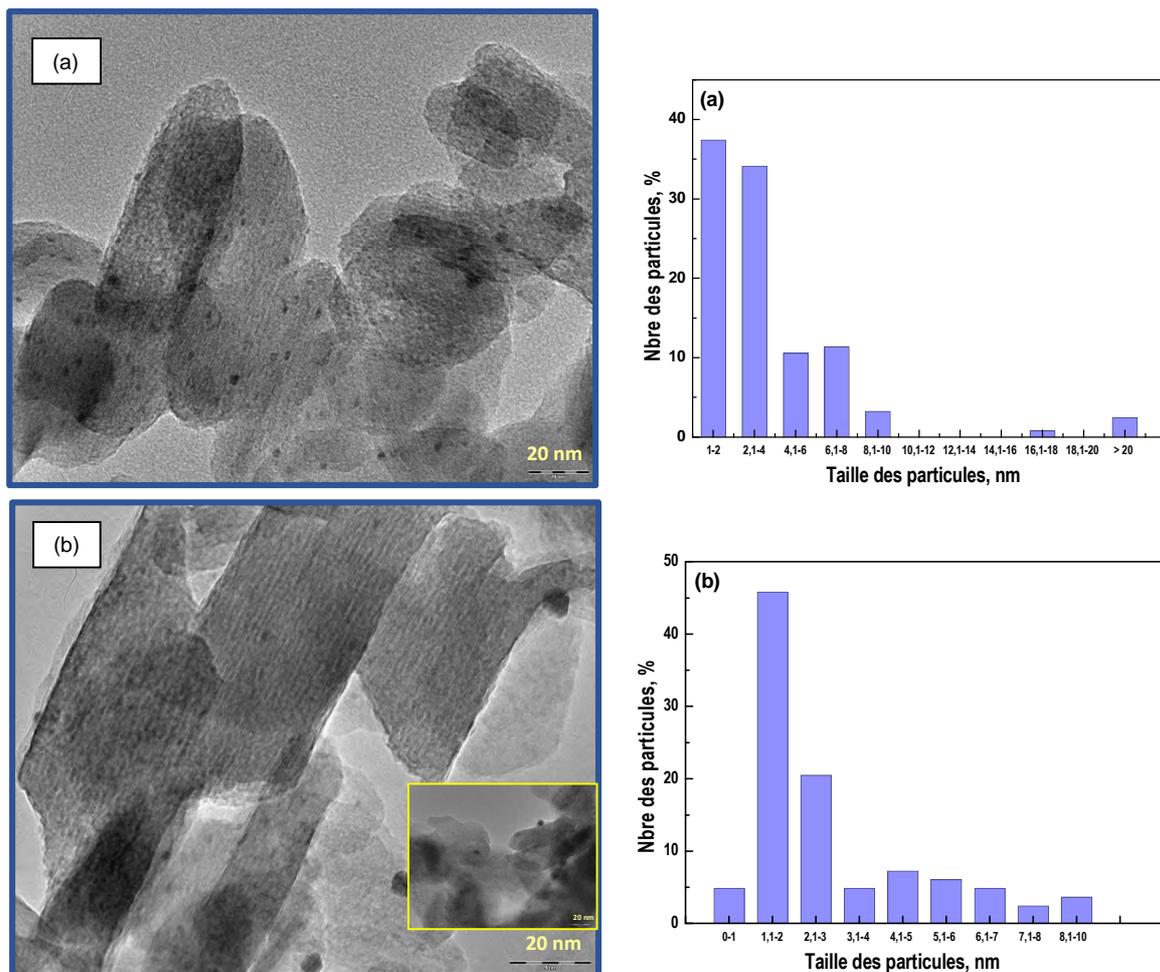


Figure IV-47. Micrographe de MET et distributions en taille correspondantes des catalyseurs :
a) $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT(H_2O)$ et b) $Au-Ni_{0.06}Mg_{0.94}HT(NH_3)$.

Le cliché MET du catalyseur lavé à NH_3 , présenté sur la **Figure IV-47.b**, montre que les AuNPs sont réparties de façon homogène en taille et en forme sur l'ensemble de la surface du support. On observe très petites particules bien contrastées, sphériques, monodispersées, avec une distribution en taille très étroite. Le lavage à l'ammoniaque favorise donc la formation des NPs d'or avec un diamètre moyen inférieur à 4 nm. Environ 85% des particules d'or ont un diamètre compris entre 1 et 4 nm. Des grosses particules, d'une taille de 10 à 15 nm, sont cependant observées. La taille moyenne estimée est de 2.87 nm. Cette faible taille obtenue est liée à la très faible teneur en chlore résiduel. Le lavage à l'ammoniaque est donc indispensable pour l'élimination du chlore lors de la préparation. Ces résultats sont très cohérents à ceux de la littérature, où la limitation de chlore réduit le frittage au cours de la calcination ⁷⁹.

Dans le cas du catalyseur lavé à l'eau, et comme déjà présenté, l'observation des clichés de MET montre un catalyseur assez semblable : les NPs sont sphéroïdes, bien dispersées avec une distribution en taille étroite, dans lesquels les particules sont assez peu agrégées (**Figure IV-47.a**). Notons également que des grosses particules (12-18 nm) existent, mais en nombre bien plus limité, ~ 90% des particules ont un diamètre inférieur à 5 nm avec une taille moyenne faible de 3.75 nm.

Grâce à cette analyse MET, nous pouvons confirmer que l'activité comparable du catalyseur lavé à l'ammoniaque à celui lavé à l'eau, et en dépit du taux de dépôt d'or, est due à la formation de particules d'or de petite taille et ce, du fait de la faible teneur en chlore résiduel, bien que la différence de taille ne soit pas importante. Il apparaît que la différence dans la taille des particules ne peut pas, à elle seule, rendre compte de la différence de réactivité. Un autre facteur clé est le taux de chargement en l'or, car les résultats d'analyse ICP peuvent être corrélés avec l'activité, où le catalyseur le plus actif étant celui le plus chargé en or.

Ces résultats ont montré que les deux facteurs, taux de dépôt et la taille des AuNPs, sont les paramètres clés qui ont fait la différence dans l'activité observée.

V-1.1.7. Influence du temps d'échange

Le temps d'échange est un paramètre essentiel pour assurer l'échange complet et pour générer des AuNPs. Par exemple, il peut modifier l'équilibre thermodynamique de stabilité des complexes d'Or et donc le taux de chargement. Dans cette dernière section, nous allons nous intéresser à l'étude de l'influence de ce paramètre.

IV-1.1.7.1. Élaborations

3 catalyseurs ont été préparés par *EDA*. Le support *Ni_{0.06}/Mg_{0.94}-HT* est mis en suspension dans une solution aqueuse de HAuCl_4 (10^{-3}M , 2% en Au) sous agitation à 70°C , le mélange est maintenu à 70°C pendant un temps d'échange variant de 1, 3 ou 24 h. Après refroidissement, le solide est filtré, lavé, puis séché à 100°C sous air pendant une nuit.

- Les catalyseurs sont alors nommés *Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-t* où **t** est le temps d'échange.

IV-1.1.7.2. Caractérisations

a. Analyse élémentaire

Les données *ICP* des trois catalyseurs sont présentées dans le **Tableau IV.11**. On note tout d'abord un dépôt quasi-quantitatif de l'Au pour un temps d'échange de 24 h ; 1.81 % en Au soit une efficacité de $\sim 91\%$. Alors pour les autres catalyseurs, il y a peu de variations ; le taux de dépôt est très légèrement augmenté de 66 à 66.5% ; soit une teneur en masse de l'ordre de 1.32 et 1.33%. Ce taux néanmoins important après un temps très court laisse supposer que la réaction d'échange est en elle-même assez rapide, probablement à cause de la concentration importante (10^{-3}M) et la capacité d'échange anionique élevée bien connue des HDL.

b. Aire spécifique

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des trois catalyseurs *Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}-t* (non présentées ici) montrent des isothermes de type *IV* et une structure mésoporeuse de HT conservée et ceci quel que soit le temps d'échange. Une légère augmentation de la surface avec le temps d'échange est également observée (**Tableau IV.11**), en accord avec le taux de chargement élevé et qui indique le rôle et la participation de l'or à cette amélioration.

c. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX des catalyseurs préparés pour des temps d'échange croissants, frais et réduits, sont présentés sur la **Figure IV-48**. Le **Tableau IV.11** reporte les différentes valeurs des paramètres cristallographiques déduites en fonction du temps d'échange.

Les diffractogrammes des *catalyseurs frais*, présentés sur la **Figure IV-48.A** présentent une seule série harmonique d'une phase HT pure intercalée par des ions carbonate ($d_{003} \sim 0.77\text{\AA}$), la structure HT est alors conservée quelque soit le temps d'échange. Le catalyseur préparé après

3 heures d'échange est un peu mieux cristallisé. On constate également une faible intensité de la raie de diffraction (003) après 24h d'échange, accompagnée avec une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, traduisant une faible cristallinité pour cet échantillon. Par ailleurs, aucun pic de diffraction associé à l'or n'est observable.

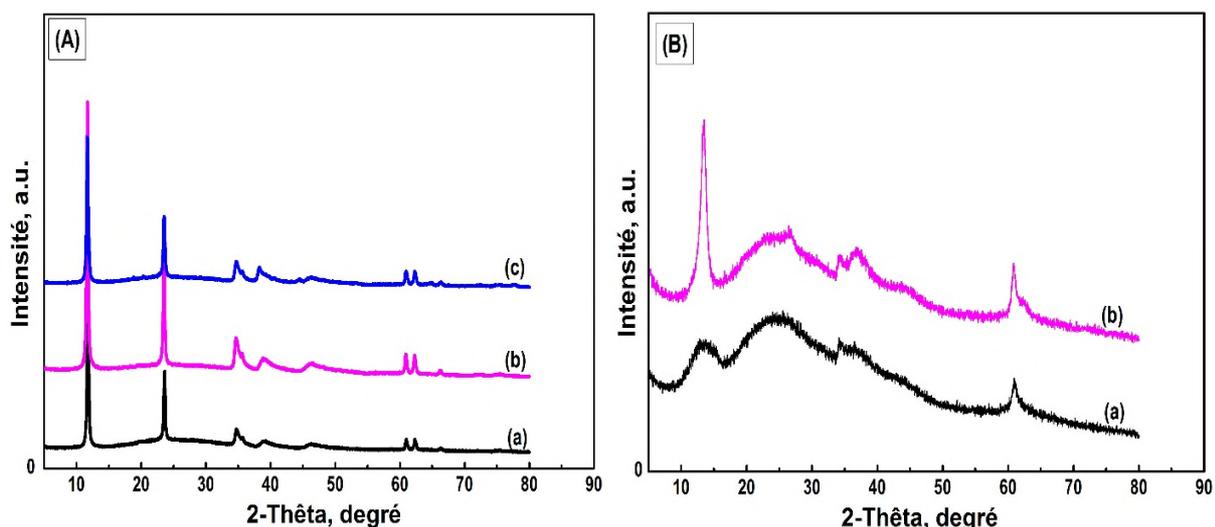


Figure IV-48. Diffractogrammes RX des catalyseurs Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-t : frais (à gauche) et réduit (à droite), préparés après un temps d'échange de (a) 1h, (b) 3h et (c) 24h.

Après réduction à 300°C, les diffractogrammes, présentés dans la **Figure IV-48.B**, montrent une baisse d'intensité des raies de diffraction qui deviennent plus larges liée principalement au rétrécissement de la structure HT à cette température causé par le départ de H₂O et par la déshydroxylation/ décarbonation partielle. Par ailleurs, les réflexions liées aux espèces d'or ne sont pas décelables.

Tableau IV.11 : Données structurales et texturales, Teneur et taille des AuNPs, et Résultats d'activité de Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-t en fonction du temps d'échange.

Temps d'échange (h)	%Au ^a	T _D (%)	d ₀₀₃ (Å°)	Intensité ₀₀₃ (°)	FWHM ₀₀₃ (°)	Paramètres de maille		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Au (nm)	T ₅₀ ^c (°C)
						a, Å°	c, Å°				
1h	1.32	66	7.51	23785	0.265	3.0356	22.53	59.6	0.216	3.58	79
3h	1.33	66.5	7.56	37352	0.269	3.0344	22.68	62.0	0.284	3.75	52*
24h	1.81	90.5	7.56	20798	0.301	3.0366	22.675	- ^b	-	22.22	142

^a Teneur en or réelle mesurée par ICP ; T_D : Taux de dépôt ;

^b la quantité après dégazage pour un temps de 24 h n'est pas suffisante pour l'analyse (0.049g), l'analyse a été échouée ;

^c pour les catalyseurs réduits. * Echantillons déjà présenté dans le Tableau IV.4.

d. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

Sur la **Figure IV-49**, sont représentés les photos de MET et les histogrammes de taille correspondants au catalyseur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-t$ réduit préparé à 3 temps différents : 1h, 3h et à 24h. Les tailles moyennes des particules d'or sont alors données dans le **Tableau IV.11**.

A **t = 24 h**, les particules observées sont agrégées, elles montrent une large distribution de taille de 10 à 50 nm. Le diamètre moyen des nanoparticules estimé est de 22.22 nm. A temps très long les particules ont la tendance à s'agréger et se réarrangent en gros agrégats. A **t = 1h** et donc pour un échange rapide, les particules d'or semblent sphériques, monodispersées et quasi-homogènes en taille et en forme (**Figure IV-49.a**). Elles sont assez petites ont un diamètre moyen de 3.58 nm, le nombre de grosses particules est très limité. À **t = 3h**, et comme nous l'avions présenté précédemment, les particules sont bien dispersées, avec une taille moyenne faible (de 3.75 nm) ; valeur très proche à celle trouvée pour le catalyseur $Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-I$, et une distribution en taille plus étroite. Cependant, quelques grosses particules (10 à 15 nm) sont observées dans ce catalyseur.

IV-1.1.7.3. Performances catalytiques

Les catalyseurs ont subi une pré-réduction juste avant la réaction. Sur la **Figure IV-50**, nous avons comparé les réponses catalytiques obtenues des trois catalyseurs, les données déduites sont récapitulées dans le **Tableau IV.11**.

On constate que la durée d'échange influe significativement sur l'activité des matériaux finaux. Une conversion plus importante est constatée pour les catalyseurs préparés après 1 et 3 h d'échange qu'après 24 h. Il est ardu de trouver une explication claire de ces résultats en raison de la grande similitude trouvée pour leurs caractéristiques physico-chimiques.

Le catalyseur préparé avec 1h d'échange a montré l'absence d'agrégats avec une taille légèrement inférieure à celui préparé avec 3 h d'échange et malgré ça il présente une activité inférieure. Il semble que la taille des particules d'or ne soit pas le seul facteur qui puisse expliquer l'activité. Nous prévoyons que cette différence est liée aussi à la quantité de l'or dopée. D'après les valeurs *ICP*, données dans le **Tableau IV.11**, on peut constater que l'activité supérieure du catalyseur préparé après 3h d'échange n'est probablement due qu'à une plus grande teneur en or et ce malgré une très faible différence (66.5% contre 66%).

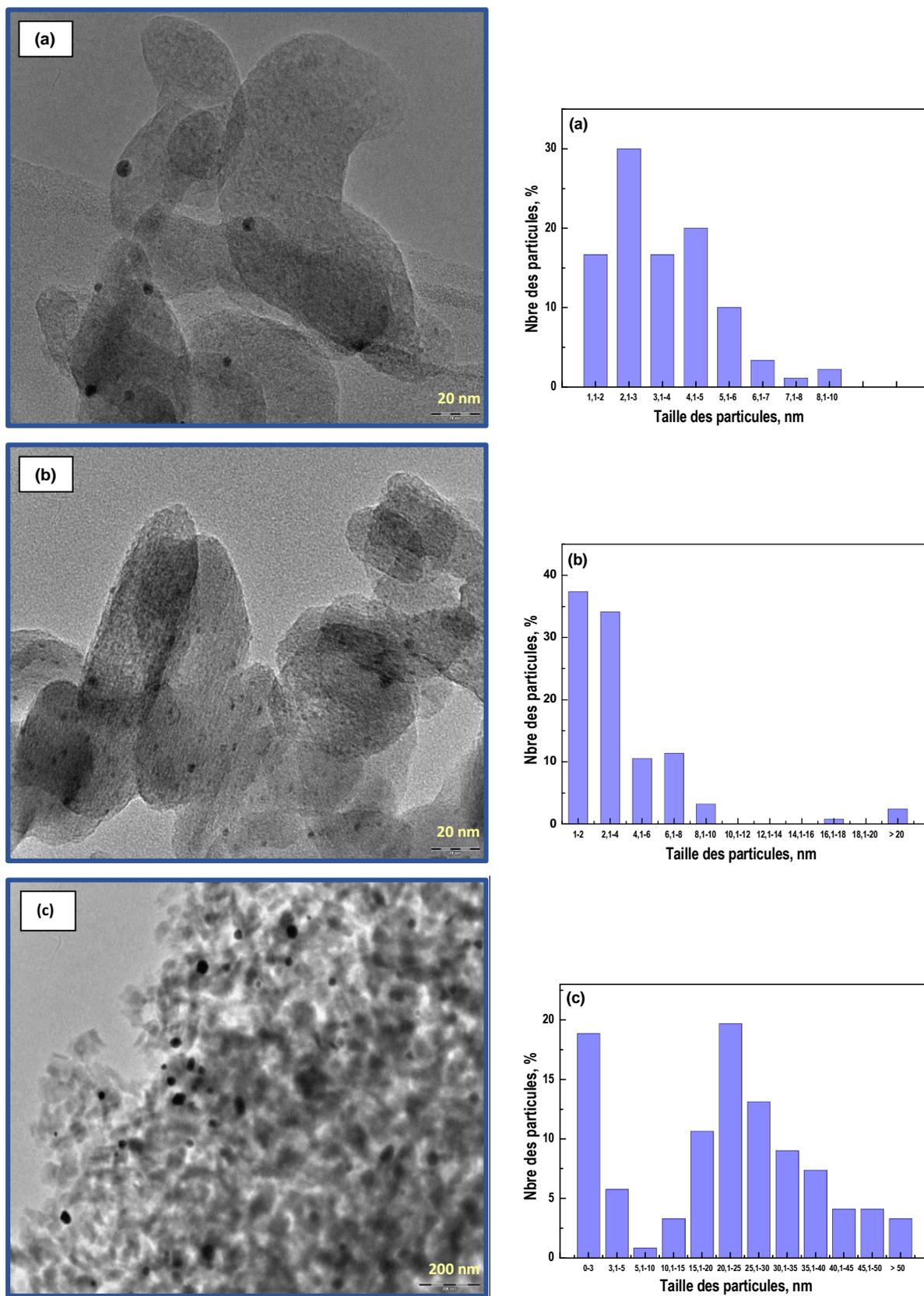


Figure IV-49. Photos MET et diagramme de distribution en taille de NPs de Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT-t réduits obtenues après : (a) 1h, (b) 3h et (c) 24 de temps d'échange.

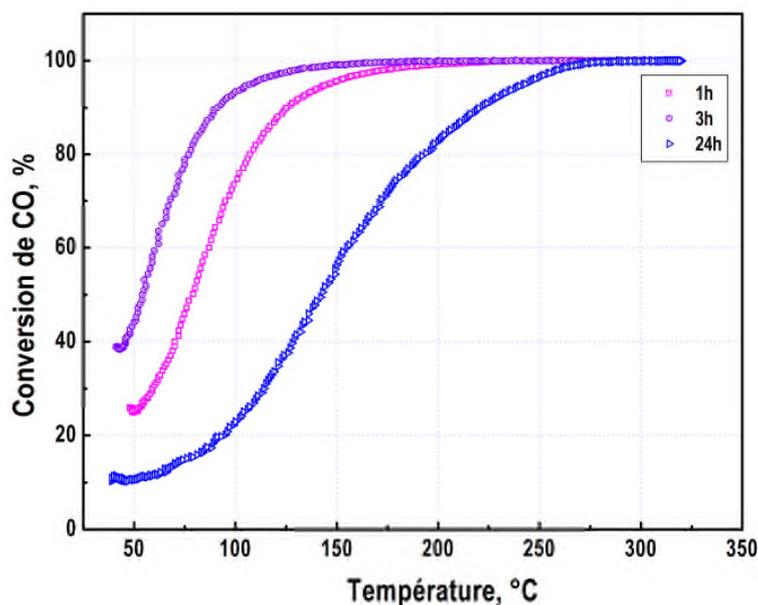


Figure IV-50. Taux de conversion de CO de $Au-Ni_{0,06}/Mg_{0,94}HT-t$ en fonction du temps d'échange.

Ceci va à l'encontre du résultat obtenu pour le catalyseur préparé après 24 h d'échange ayant une efficacité quasi-totale de dépôt d'or de l'ordre de 90.5% soit une teneur de 1.8% en masse. Malgré ce rendement élevé, le catalyseur présente l'activité la plus basse. Ceci montre effectivement qu'un taux de dépôt élevé ne conduit pas forcément à une activité meilleure. Sans aucun doute, cette activité inférieure est due essentiellement à l'augmentation de la taille des AuNPs observée par MET. Un temps très long promeut la formation de ligands de chlore ceci peut suggérer la participation des ions Cl^- dans le greffage des complexes d'or à la surface de HT réduisant alors son réactivité.

En résumé, le temps d'échange est aussi un paramètre important, il régit l'efficacité de dopage, la taille et la dispersion des AuNPs générées. Un temps d'échange très court (1 h) n'est pas favorable au taux de dépôt. Le cas opposé est observé pour le catalyseur préparé avec un temps d'échange plus long où, malgré le taux élevé obtenu, l'activité est bien inférieure ; un temps d'échange de 24 h n'a aucun intérêt car il favorise la formation des grosses particules en raison la présence des ions chlorures, défavorables à l'oxydation de CO. Nous préconisons donc un temps d'échange de 3h car il conduit au meilleur compromis.

Caractérisation structurale après test d'oxydation

Afin de suivre l'évolution structurale des différents catalyseurs d'or au cours de la réaction, nous avons analysé ces catalyseurs testés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes obtenus sont représentés sur **Figure IV-51**.

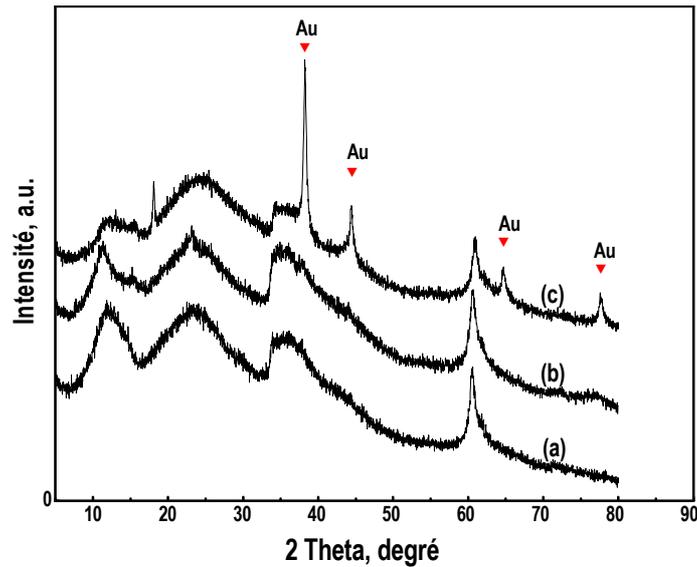


Figure IV-51. *Diffraction RX de AuNi_{0.06}Mg_{0.94}HT-t obtenu après test d'oxydation de CO : (a) 1h, (b) 3h et (c) 24 de temps d'échange.*

Nous y voyons une contraction de la structure lamellaire sans destruction des feuillettes ou former les oxydes, lié éventuellement au départ de l'eau, au début de la déshydroxylation et à la perte de quelques ions carbonate à cette température, en accord avec ceux décrit auparavant au paragraphe *IV.1.1.2.1.b*.

Le changement majeur a lieu au niveau des raies correspondant aux entités d'Or situées vers $2\theta = 38.2, 44.4$ et 77° . L'intensité de ces pics change et nous nous basons sur cette intensité pour apprécier l'évolution des structures au cours de la réaction. Après le second test, et pour un temps d'échange de 1 à 3h, on n'observe aucune des raies associées aux cristallites d'or. Alors qu'après réaction, ces raies apparaissent intenses avec une très nette différence pour le catalyseur préparé après 24h d'échange. Ceci témoigne d'un frittage des particules d'or. Cette agglomération corrobore bien les résultats d'oxydation de CO et ainsi, la perte d'activité catalytique pour le catalyseur préparé à 24 h ne pourrait être exclusivement due qu'au grossissement des particules d'or au cours de la réaction.

Conclusion de la première partie

Au cours de cette première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux (pré-réduction, pourcentage de nickel, teneur en Au...) sur la morphologie, la taille et l'activité des catalyseurs. Le travail a débuté par l'étude de l'influence l'ajout de l'or mettant bien en évidence leur effet notable en oxydation. Par ailleurs, les résultats obtenus permettent de conclure qu'une étape de réduction est nécessaire pour la formation des AuNPs de faible taille et bien dispersées.

Tous les diffractogrammes RX des catalyseurs frais révèlent la présence d'une phase unique très bien cristallisée et confirment que toutes les conditions utilisées conduisent toujours à la formation d'une structure HT pure intercalée par des anions carbonate. La même tendance a été observée pour la mesure BET, où tous les catalyseurs montrent une structure mésoporeuse. En fonction des paramètres étudiés la nature des interactions change. Nous avons remarqué que l'ajout de l'or améliore la réductibilité et provoque un décalage des pics de réduction de Ni^{2+} vers les basses températures. La même tendance a été constatée pour l'effet de la teneur et la concentration en or. L'augmentation du taux de Ni dans le feuillet augmente la consommation d' H_2 et provoque aussi un déplacement des pics vers les basses températures.

À l'issue de cette étude, il semble que la teneur en nickel inséré est le paramètre clé pour cette première partie, elle devra être d'autant plus faible que l'on souhaite obtenir des NPs de taille réduite. Les observations faites par MET montrent clairement que la préparation des catalyseurs à des teneurs trop faibles en Ni (< 6%) ou élevées (> 10 %) ne permet pas une distribution étroite en taille des AuNPs. Une teneur égale 0.06 en mole de nickel est la plus adéquate pour former des AuNPs de petite taille, très bien dispersées et très actives pour l'oxydation de CO.

Il ressort de cette étude que l'activité des catalyseurs dépend essentiellement de la dispersion des particules d'or, et en plus faibles proportions du taux de dépôt d'or. La meilleure activité est obtenue pour un catalyseur préparé à une concentration élevée en solution d'or de 10^{-3}M , une teneur élevée de 2% en pds, lavé à l'eau et préparé à un temps d'échange de 3h. Le matériau obtenu en fin de synthèse optimale constitue une ébauche intéressante du matériau cible. En effet, il présente la composition recherchée, un taux de dépôt important, une activité attrayante en OCO et une taille très réduite avec 90% des AuNPs ayant une taille inférieure à 4 nm. Cette remarquable activité de ce type de catalyseurs vis-à-vis l'OCO, pourrait s'expliquer par le rôle bénéfique apporté par le nickel s'il est en faible teneur. Cet avantage relève de la synergie Au-Ni et du fait que le support montre une activité bien meilleure à l'état réduit.

IV- . Deuxième partie :

II- Optimisation des conditions d'élaboration des nanoparticules d'or supportées sur une matrice dérivée d'HT à base de zinc.

But et organisation de la seconde section de ce chapitre

Nous allons décrire dans la partie qui suit, et à titre comparatif avec les résultats obtenus dans la première partie, les effets de quelques conditions de préparation étudiées précédemment sur les modifications de la structure, texture, taille, morphologie et dispersion ainsi de la réactivité des AuNPs alliées sur la deuxième matrice cible à base de zinc choisie. Nous essayerons de corrélérer les différentes caractéristiques de ces solides avec celles obtenues pour les réponses catalytiques en oxydation de CO, en s'appuyant sur les résultats obtenus via l'analyse MET.

IV-2. Optimisation des conditions d'élaboration des nanoparticules d'or supportées sur une matrice dérivé d'HT à base de zinc

Étant donné les hautes performances catalytiques observées auparavant pour les catalyseurs à base de zinc dopés à l'or (Chapitre III), nous allons maintenant orienter nos recherches vers ce type de matériau, plus atypique. Cette section sera donc dédiée, comme pour la série précédente, à l'optimisation de quelques conditions de greffage, en faisant varier les paramètres de synthèse tels que la teneur en zinc, la pré-réduction ou la quantité d'or introduite, toujours dans le but d'améliorer l'activité catalytique et d'obtenir des NPs d'or de taille nanométrique.

Cette partie sera divisée en plusieurs sections, la première concerne la synthèse tandis que la seconde vise à la caractérisation en profondeur des différents matériaux élaborés avec l'étude des caractéristiques texturales et structurales (*DRX, BET*), morphologiques (*MEB, MET*), de la stabilité thermique (*ATG-TD*), la facilité des diverses espèces d'or ou de métal constituant la charpente métallique du feuillet d'hydroxyde à se réduire ou s'oxyder (*RTP*), et la composition et l'état de de surface (*SPX*). Nous verrons enfin comment l'évolution de ces caractéristiques peut être corrélée à l'activité en oxydation de CO, avant finalement de confronter les activités catalytiques de l'ensemble des matériaux avec celles des matrices à base de Ni.

Rappel des conditions expérimentales

Nous avons suivi la même méthode présentée auparavant au Chapitre II pour la préparation des AuNPs dopées sur cette matrice de supports (cf. *II.2.1.2*). La concentration en HAuCl_4 est de 10^{-3}M . La teneur théorique en or est fixée à 2% en poids pour l'ensemble des préparations, à l'exception bien évidemment l'étude de l'influence de sa teneur. La synthèse des différents supports a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (cf. *II.2.1.1*).

IV-2.1. Influence du prétraitement

Nous allons tout d'abord effectuer une vérification préalable pour savoir si la réduction est également un facteur essentiel pour l'amélioration d'activité dans ce type de matrice, et par conséquent sur la taille et la dispersion des nanoparticules dopées.

Le catalyseur *Au-Zn_{0,1}/Mg_{0,9}-HT* a été préparé via la méthode *EDA* (cf. *II.2.1.2*). La teneur en or est toujours fixée à 2% en pds. Il n'est réduit, sous atmosphère réductrice d' H_2 à 300°C , qu'avant utilisation selon la procédure décrite au chapitre II (cf. *II.3.3*).

IV-2.1.1. Caractérisations physico-chimiques

a. Analyse élémentaire et aire spécifique

La teneur en or, donnée dans le **Tableau IV.12**, montre une efficacité élevée de dépôt de l'or. Elle est de 1.51 % d'or soit 75.5% du taux de dépôt. Toutefois la teneur est bien inférieure à la valeur théorique.

Les paramètres texturaux comme la surface BET, le volume poreux et la taille moyenne des pores des catalyseurs, qui ont été déterminés à partir d'adsorption d'azote à -196°C , sont compilés dans le **Tableau IV.12** ci-après. À l'examen de ces valeurs, On voit que la réduction a peu d'influence sur la surface spécifique avec seulement une légère augmentation de 6%, passant de 31 à $33\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ces résultats sont opposés à ceux trouvés avec la série à base de nickel, où la réduction améliorerait considérablement les valeurs de la surface. Nous constatons aussi une augmentation du volume et de la taille des pores avec la réduction, qui peut être liée au départ de l'eau et d'une partie des anions carbonate à cette température de réduction.

b. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX des deux catalyseurs préparés, frais et réduit, sont présentés sur la **Figure IV-52** et les résultats déduits sont regroupés dans le **Tableau IV.12**.

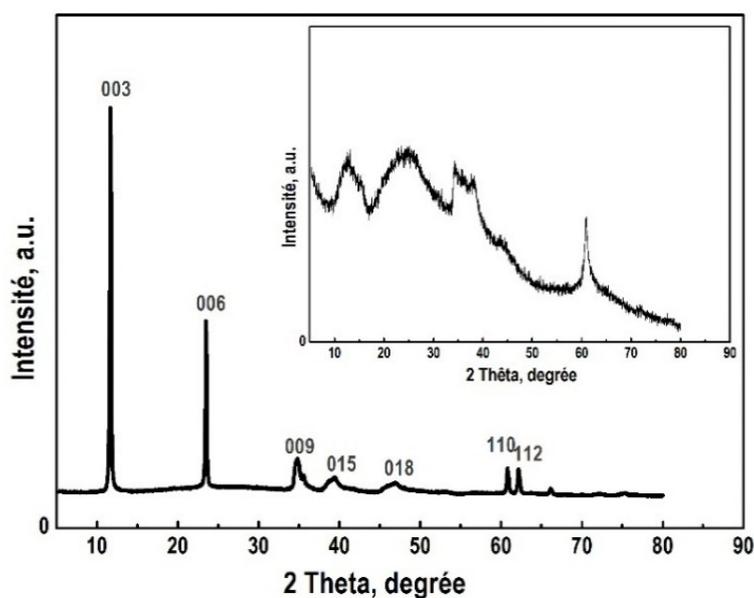


Figure IV-52. Diagrammes de diffraction RX des catalyseurs $\text{Au-Zn}_{0,1}/\text{Mg}_{0,9}\text{HT}$ frais et réduit (inséré en haut).

Le diffractogramme du catalyseur frais révèle la présence d'une phase unique pure très bien cristallisée avec toutes les raies de réflexion typique d'HT. Pour la phase réduite (**Figure IV-52, insérée en haut**), la structure HT est quasi-absente, ceci est lié à la contraction de la structure lamellaire, suite au départ de l'eau et la déshydroxylation/décarbonatation partielle. Nous voyons une diminution de la valeur de la distance interfoliaire d_{003} , ce qui traduit à un rétrécissement de la structure lamellaire, passant de 7.56 (frais) à 6.88 Å (réduit) visualisé par le décalage des sommets des raies vers les longueurs plus élevées, de 11.7 à 12.85° en 2θ .

Par ailleurs, les raies associées à la formation des phases oxydes comme par exemple le ZnO ne sont pas clairement visibles sur le diffractogramme, ceci est peut-être lié soit à leur absence à cette température de réduction ou à la superposition de leurs principales raies (100), (002) et (101) avec celles (012), (015) et (018) (à $2\theta = 34.7, 39.3$ et 46.9°) de la structure HT. Aucune raie associée à l'or n'est décelable.

Tableau IV.12 : Données structurales, surfaces spécifiques, comparaison de la taille moyenne des particules et activité catalytique de $Au/Zn_{0.1}Mg_{0.9}$ -HT. Influence de la réduction.

Echantillon	%Au ^a	T _D (%)	d ₀₀₃ (Å)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (Å)	Au ^b (nm)	T ₅₀ (°C)
Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT	1.51	75.5	7.56	30.9	0.0771	205.5	6.64	58.5
Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT300	1.51	75.5	6.88	32.9	0.1065	240.5	4.71	51

^a Teneur en or réelle mesurée par ICP ; T_D : Taux de dépôt, % ; ^b Taille des particules d'Or obtenue par MET.

c. Analyses par microscopies électroniques à balayage et à transmission

Afin de rechercher la présence de nanoparticules dans nos échantillons et d'avoir une première estimation de la taille, nous avons effectué une étude par MEB et par MET.

c.1. Aspects morphologiques

Plusieurs micrographes de MEB du catalyseur $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}$ HT, frais et réduit, sont présentés sur la même **Figure (IV-54)** à différents agrandissements. Celui de leur support parent est également reporté sur la **Figure IV-53** pour comparaison.

Les clichés MEB de la phase $Zn_{0.5}/Mg_{0.5}$ -HT, présentés sur la **Figure IV-53**, montrent une structure hiérarchisée de morphologie assez irrégulière et d'un empilement sous la forme de plaquettes arrondies et de quelques pétales de forme agrégée en « rose des sables » où les

plaquettes individuelles de différentes tailles de l'ordre de quelques micromètres (entre 2 et 5 μm). On peut estimer leur taille comprise entre 130 et 200 nm de diamètres et entre 25 et 35 d'épaisseur. Les plaquettes comportent des petites sphérules agglutinées les unes aux autres pour constituer des amas. Ainsi l'association des particules entre elle donne lieu à des morphologies en forme de pivoines avec un diamètre de $\sim 10 \mu\text{m}$ dans lesquelles les pétales sont formés par l'intercroissance de petites plaquettes.

Au-delà du fait que l'or soit présent dans le catalyseur, il est important de vérifier sa présence et sa répartition. Sur la **Figure IV-54.a**, nous voyons clairement des plus petites particules sphériques (taches blanches) qui sont susceptibles d'être des particules d'Or. On confirme par cette méthode que l'or est bien présent dans le catalyseur. Après réduction (**Figure IV-54.b**), on s'aperçoit qu'il y a une légère différence dans la distribution de l'or dans le catalyseur frais ou réduit. L'observation au MEB pour les deux catalyseurs montre la présence des nanoparticules relativement uniformes bien distinctes les unes des autres présumant d'une formation des AuNPs de taille assez homogène.

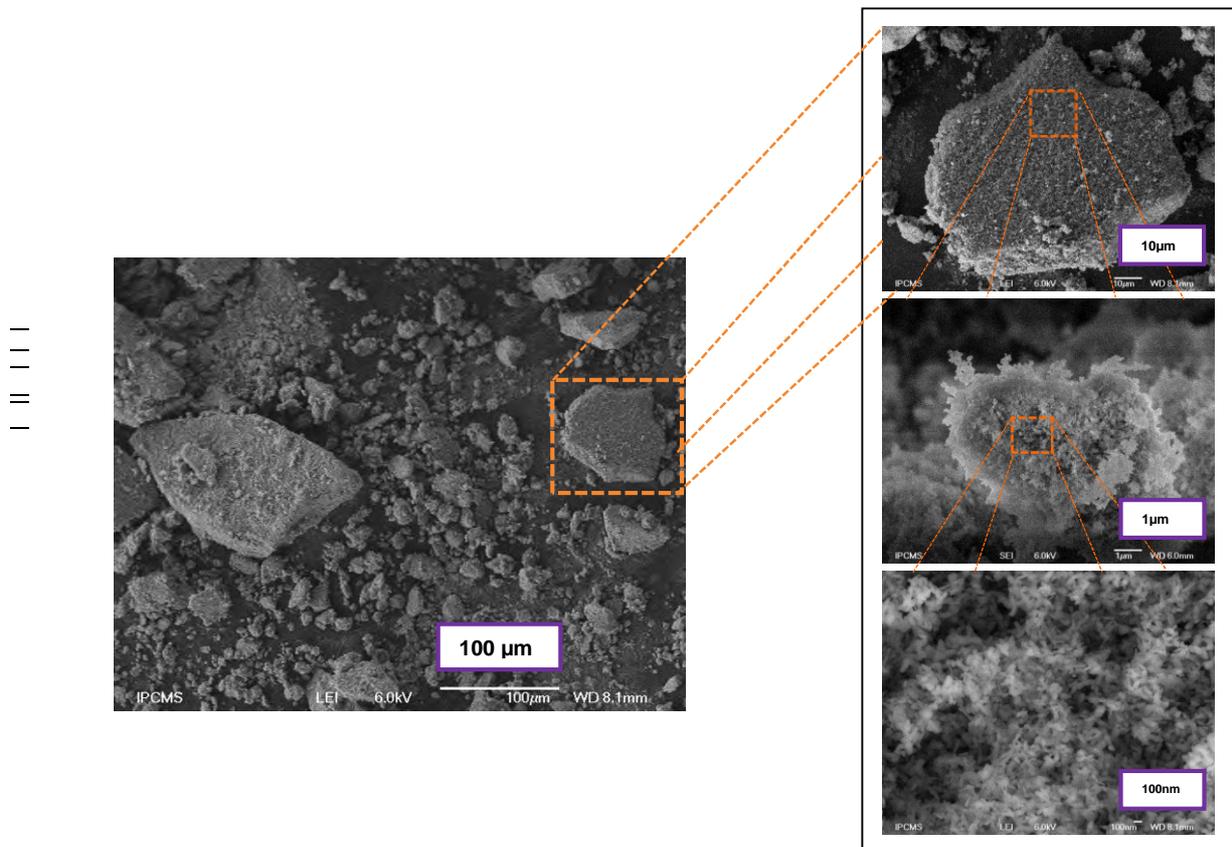


Figure IV-53. Cartographie MEB de $\text{Zn}_{0.5}/\text{Mg}_{0.5}\text{-HT}$ à différents agrandissements.

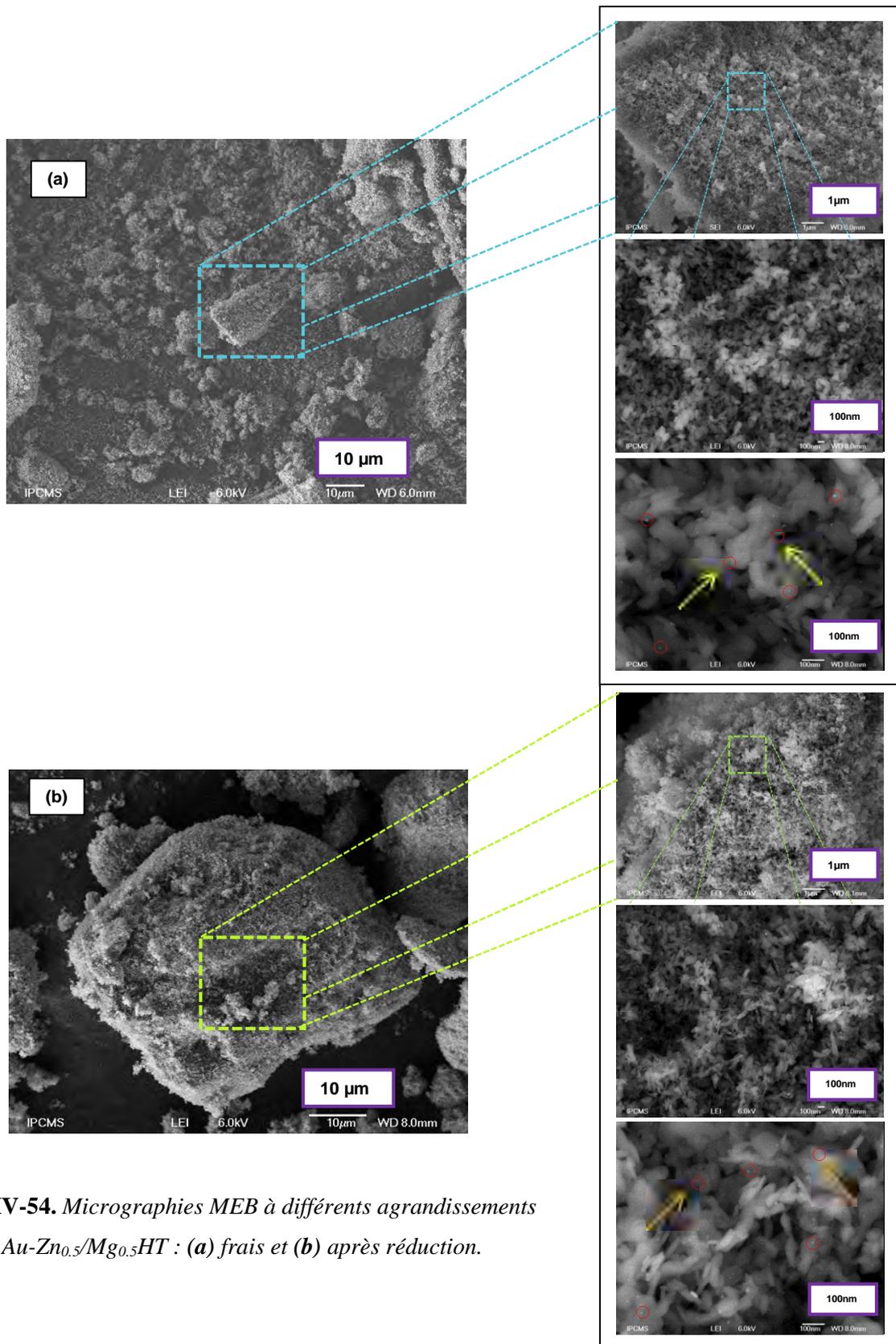


Figure IV-54. Micrographies MEB à différents agrandissements de Au-Zn_{0.5}Mg_{0.5}HT : (a) frais et (b) après réduction.

c.2. Observations par MET

Sur la **Figure IV.55**, sont respectivement rassemblés les micrographes MET de catalyseur $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$, frais et réduit, avec l'histogramme de répartition de taille des particules correspondant. Le **Tableau IV.12** regroupe également la taille moyenne de nanoparticules calculée pour les deux catalyseurs étudiés.

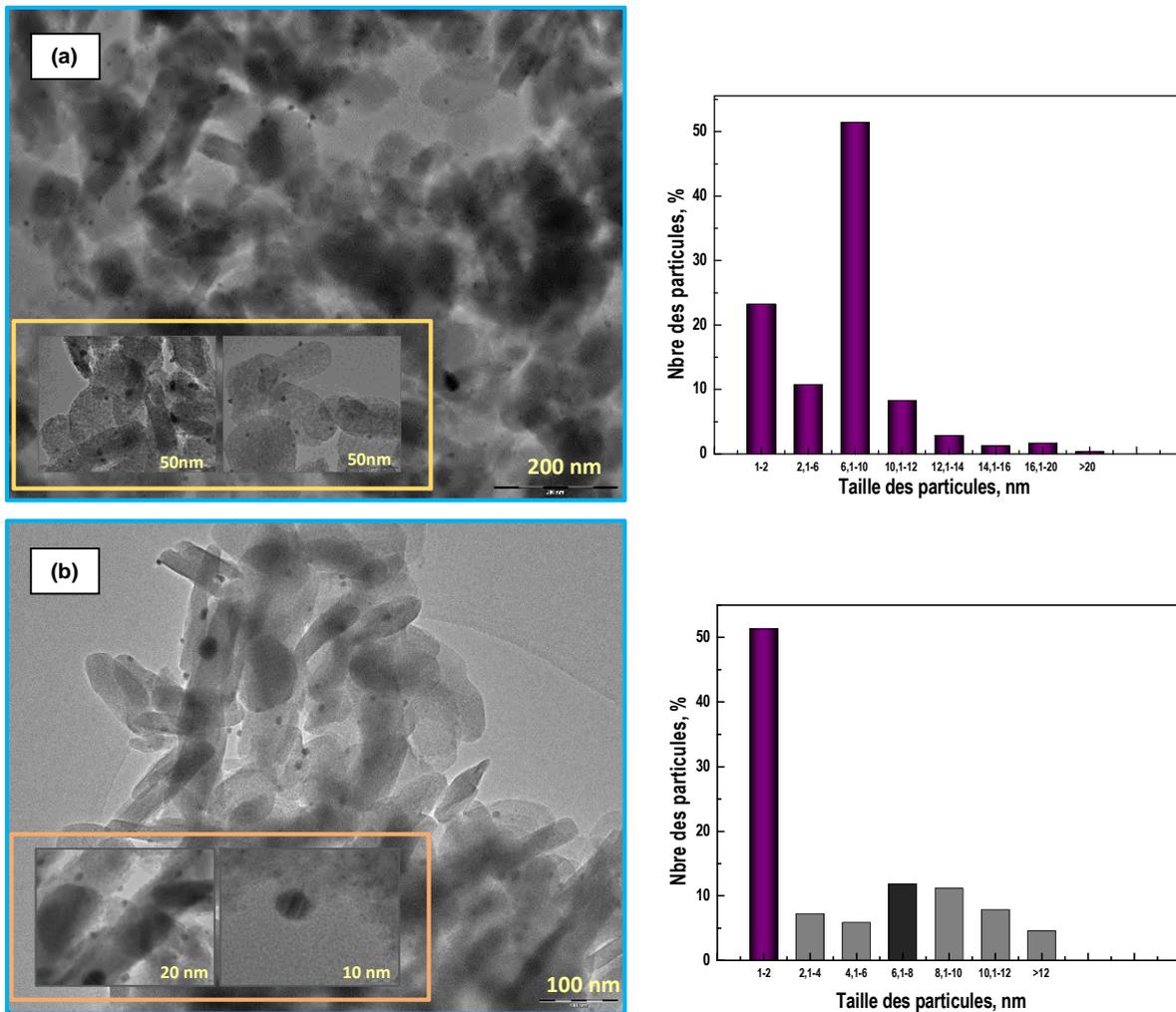


Figure IV-55. Micrographie MET et diagramme de distribution de taille de nanoparticules de $Au/Zn_{0.5}Mg_{0.5}HT$: (a) frais et (b) réduit.

Tout d'abord, On note des structures plaquettaires systématiquement observées sur les photos MET. Les supports HT présentent alors à leur surface de petites plaquettes individuelles, en forme de disque, des fois allongées. Ces nanostructures quasi-sphériques ne sont pas homogènes. Cependant, nous observons que les particules individuelles impliquées dans cet assemblage présentent une bordure circulaire, entre 60 et 120 nm de diamètre et on estime l'épaisseur des particules à ~ 30 nm ce qui correspond à un nombre de feuillets individuels d'HDL de ~ 40 (épaisseur / d_{003}).

Le cliché MET du catalyseur frais, présenté sur la **Figure IV- 55.a**, montre la formation de particules sphéroïdes, monodispersées, bien distinctes. L'observation des différentes zones des coupes de particules d' Au a confirmé que les nanoparticules d' or sont bien dispersées et sont réparties de façon homogène, non agglomérées. La taille moyenne estimée est de l' ordre de 6.64 nm. Par ailleurs, les observations par MET révèlent que lors de la réduction (**Figure IV- 55.b**), les particules obtenues sont isotropes, sphériques et monodispersées, avec une distribution plus étroite, homogène en taille et en forme, avec une taille moyenne de 4.71 nm. La distribution de particules d' Au dans l' échantillon réduit semble être plus homogène. Ces résultats concordent relativement avec les explications précédentes pour de la série au nickel lors de la description de l' effet de la réduction sur la taille des NPs et confirment l' influence prépondérante de la réduction du catalyseur sur la dispersion des AuNPs, bien que la différence soit plus prononcée dans le cas de catalyseurs d' or à base de Ni.

En conclusion, la réduction est clairement la meilleure méthode pour obtenir une dispersion régulière du métal dopant (Au).

d. UV-visible

Les analyses UV-Vis ont été également effectuées. Les spectres d' absorption obtenus de $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$, avant et après réduction, sont reportés sur la **Figure IV-56**.

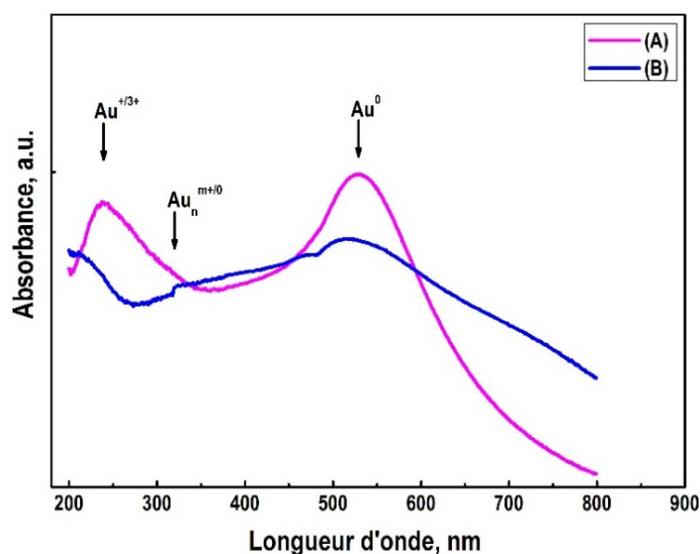


Figure IV-56. Spectres d' absorption UV-Vis de $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$ élaboré :
(A) frais et (B) réduit.

Sur le spectre UV-Vis de l'échantillon frais (**Figure IV-56.A**), on note l'apparition de deux bandes d'absorptions plasmoniques de l'or bien distinctes, situées respectivement vers 250 et 550 nm caractéristiques de Au^{+3+} et Au^0 .

Après réduction (**Figure IV-56.B**), nous pouvons remarquer l'absence de la première bande de Au^{+3+} , situé à faible longueur d'onde, confirmant sa réduction. Il faut noter, pour le catalyseur frais, un léger déplacement du maximum de la large bande d'absorption plasmonique de l'or métallique (entre 500 et 700 nm) vers des longueurs d'onde plus élevées. Ceci pourrait être un indice de la formation des grosses particules. De même, on observe un élargissement de cette bande qui devient aussi plus intense. Cet élargissement correspond à une certaine polydispersion des particules, due à cette croissance en taille. Ces résultats renforcent bien les observations faites effectuées par MET qui ont montré que le catalyseur réduit possède des tailles de particules d'or plus petites.

IV-2.1.2. Oxydation de CO

Pour vérifier la nécessité d'une activation par H_2 , nous avons effectué des tests d'oxydation de CO sur deux catalyseurs, l'un séché sous air et l'autre séché puis prétraité *in situ* sous hydrogène juste avant test ($300^\circ\text{C}/1.5\text{h}$, montée $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, débit $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), en suivant rigoureusement les mêmes conditions que celles utilisées précédemment (*cf. II.3.2. Chap II*). L'évolution de la conversion de CO en fonction de la température des deux catalyseurs, frais et réduit, est présentée sur la **Figure IV- 57**. Les résultats extraits sont donnés dans le **Tableau IV.12**.

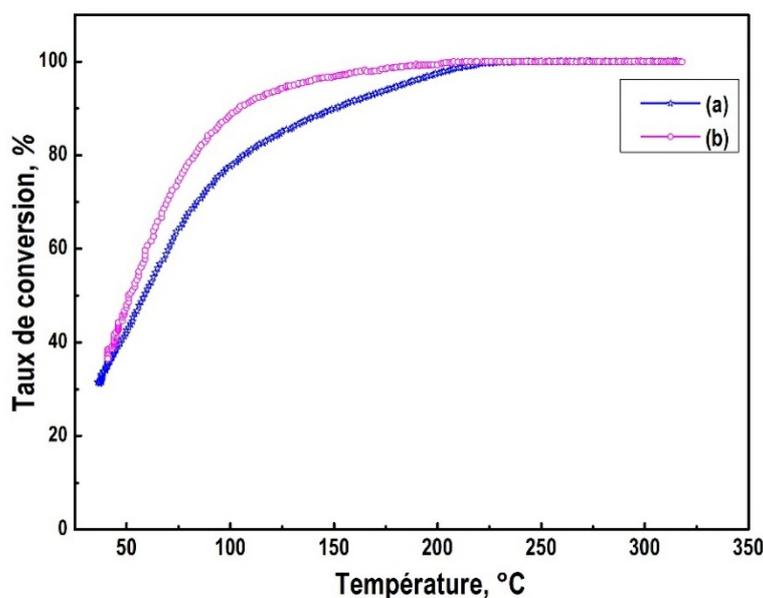


Figure IV- 57. Conversion de CO de $\text{Au-Zn}_{0.1}/\text{Mg}_{0.9}\text{HT}$: **a)** frais et **b)** prétraité sous hydrogène.

Il est évident que le mode de réduction, n'a qu'un faible effet sur l'activité en OCO. La comparaison des réponses catalytiques obtenues montre que le catalyseur pré-réduit possède une activité un peu supérieure. Bien que la caractérisation par MET montre qu'il y a très peu de différence en taille entre ces deux catalyseurs.

Si on compare maintenant ces résultats avec ceux obtenus précédemment pour la série à base de nickel, on peut constater que pour cette dernière et contrairement aux catalyseurs contenant du zinc, lorsque le catalyseur est réduit, on a une diminution drastique de la taille des AuNPs entraînant une amélioration très prononcée de l'activité. Au vu ces résultats, nous avons présumé la participation du nickel comme co-métal améliorant la réactivité du catalyseur et par conséquent la taille des AuNPs alors que ce phénomène n'est pas observé avec le zinc.

➤ *Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)*

L'analyse SPX a été utilisée afin de sonder l'environnement chimique de l'or ainsi de révéler l'influence du prétraitement sur leur état d'oxydation, et ce pour cette deuxième matrice à base de zinc. Et comme nous l'avons évoqué précédemment, dans la caractérisation par MET, la taille moyenne de particules d'or des deux catalyseurs contenant 50% en Zn, frais et réduit, semblait assez voisine, et de même leurs activités. Une étude complémentaire de surface des catalyseurs par SPX peut nous donner alors des réponses sur la relation entre l'évolution de l'état de Au ainsi la différence de l'activité catalytique entre les deux catalyseurs en OCO.

La **Figure IV- 58** montre les spectres SPX correspondant au niveau d'énergie **4f** de l'or, **2s** de Mg et **3p** de Zn des deux catalyseurs ci-dessus. Les données correspondantes sont résumées dans le **Tableau IV.13**.

Notons tout d'abord que l'exactitude des résultats obtenus est fortement compromise par les valeurs très proches de l'énergie de liaison des espèces présentes dans l'échantillon (Mg et Zn) et qui sont très difficiles à distinguer les unes des autres. Donc la présence de **Mg2s** (90 eV) et **Zn3p** (vers 89-92) dont la position des bandes est assez proche ne permet pas de déterminer les quantités respectives des deux cations de façon précise. Il est cependant très difficile de déduire des conclusions à partir de ces données quantitatives pour ces deux métaux.

Deux bandes correspondant au **Zn3p_{3/2}** et **Zn3p_{1/2}** indique la présence de Zn dans d'état +2, ce qui traduit un environnement chimique comparable à celui du composé référence **Zn(OH)₂**. La position de ces deux pics du Zn (**Tableau IV.13**) est légèrement décalée à une énergie de liaison

inférieure en comparaison avec dans ZnO (89-92 eV), probablement dû aux interactions spécifiques entre Zn et les métaux voisins de la structure HT⁸⁰.

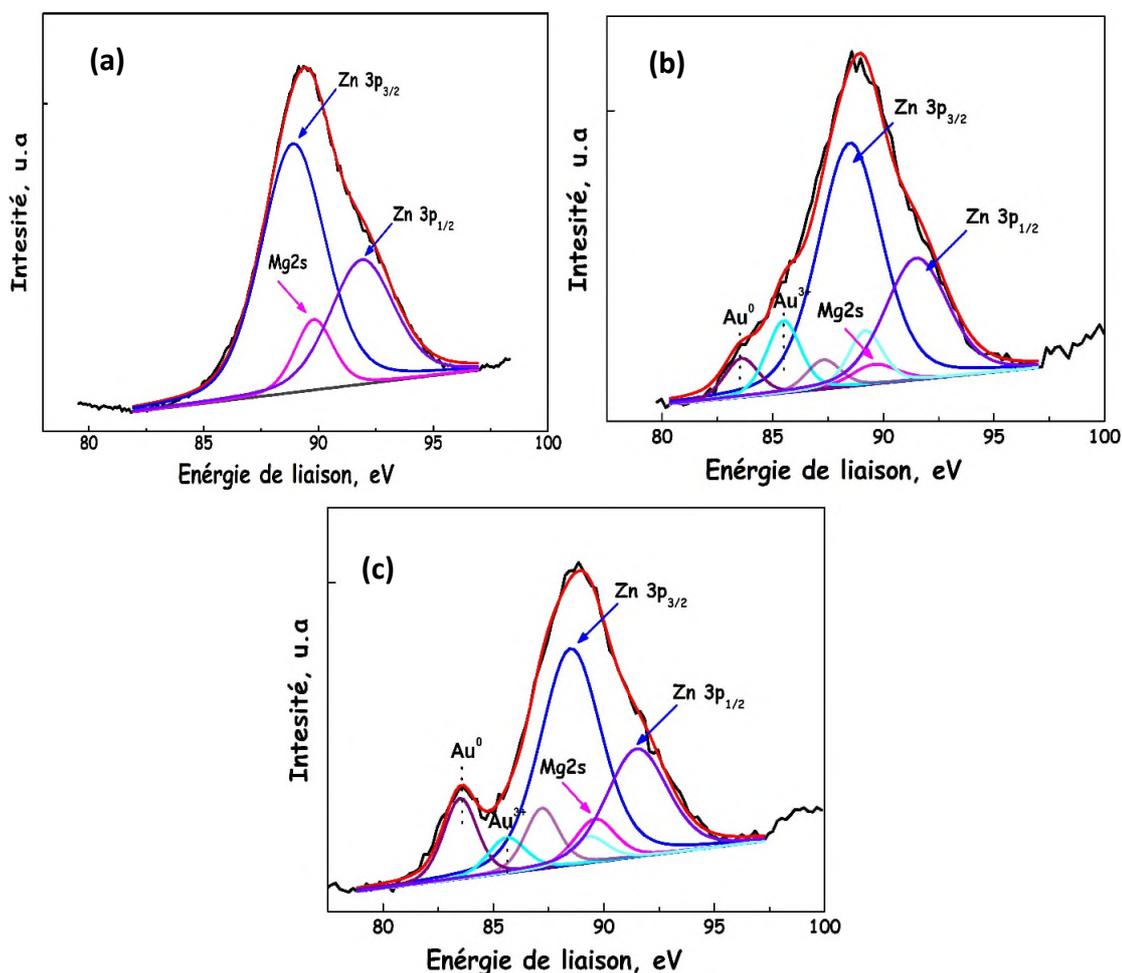


Figure IV- 58. Spectres SPX du niveau d'énergie 4f de l'or pour : (a) Zn_{0.5}/Mg_{0.5}-HT, Au-Zn_{0.5}/Zn_{0.5}HT (b) frais, et (c) réduit.

D'autre part, le résultat le plus important est l'observation systématique d'un signal correspondant à des espèces d'au. D'après la bande caractéristique d'Au4f, les mêmes remarques ont été faites que celles pour les catalyseurs à base de nickel. La présence d'or sous forme réduite avant traitement sous H₂ est liée systématiquement au phénomène d'auto-réduction lors de l'étape lavage/séchage /stockage²⁶.

Après réduction, nous constatons la présence majoritaire de l'or métalliques Au⁰, presque deux tiers des espèces or oxydées (Au³⁺) ont été réduites en or métallique (Au⁰), en passant d'un rapport Au³⁺/Au⁰ de 1.86 pour le catalyseur frais à environ 0.49 pour celui réduit. Si on met en parallèle ces résultats et ceux de l'activité catalytique nous pouvons conclure que la conversion de CO est augmentée avec la diminution du rapport Au³⁺/Au⁰, très en accord avec les résultats

obtenus précédemment pour la matrice à base de Ni. Nous pouvons confirmer alors que l'espèce la plus active en oxydation de CO est l'or métallique (Au^0).

Tableau IV.13 : Données SPX pour Au^0 des catalyseurs $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$ frais et réduit.

Catalyseur	Au^0		Au^{3+}		Au^{3+}/Au^0
	E.L. (eV)	%	E.L. (eV)	%	
Au- $Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$	83.6-87.3	35	85.5-89.2	65	1.857
Au- $Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT300$	83.5-87.2	67	85.6-89.3	33	0.492

E.L. : énergie de liaison, eV.

IV-2.2. Influence de la teneur en zinc

Nous avons vu précédemment (cf. IV.1.1.3.) que la teneur en Ni dans le feuillet d'HT joue un rôle prépondérant. Elle influe énormément sur la réductibilité, la morphologie, la taille et la dispersion des NP d'or dopé. Il est intéressant de recouper et de comparer l'effet de ce paramètre pour cette série à base de Zn, afin d'apprécier son impact en particulier sur la taille et la dispersion de ces AuNPs formées.

Rappel des conditions expérimentales

4 catalyseurs ont été préparés, par *EDA*, en faisant varier la quantité de Zn au sein de la structure lamellaire, en gardant la concentration du sel d'or constante ($10^{-3}M$). La quantité d'or est de 2% en poids.

➤ Les catalyseurs seront référencés par : $Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT$ où y désigne la teneur en mole en zinc au sein du feuillet brucite de la structure lamellaire.

IV-2.2.1. Caractérisations structurale, texturale et morphologique

a. Analyse élémentaire

L'observation des résultats ICP (**Tableau IV.15**, en Annexe A) indiquent que les quantités en métal inséré utilisées au sein des supports (Zn, Mg) ainsi les proportions attendues pour la synthèse sont bien retrouvées, et toutes les valeurs restent cohérentes avec les proportions théoriques introduites. De même, le rapport Zn/Mg est très proche de la valeur théorique,

validant effectivement les synthèses effectuées et confirmant l'efficacité de la méthode de coprécipitation. Bien qu'une très légère différence de la composition atomique de Zn et de Mg par rapport aux théoriques soit constatée, avec des valeurs légèrement inférieures de la teneur en zinc à celles désirées. Ces faibles variations sont probablement dues à une dissolution partielle des sels métalliques de départ.

Par contre, hormis pour les catalyseurs riches en zinc, les valeurs obtenues pour la teneur réelle en or et du taux de dépôt, sont bien inférieures à celles attendues. Mais, l'efficacité de dépôt augmente avec la teneur en Zn. Une perte d'or assez marquée, de l'ordre de 24.5% est observée pour le catalyseur contenant 10% en Zn, qui présente la plus faible teneur en or de la série. Cette perte est relativement modeste dans le cas de $Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT$, soit 8% de perte. Au-delà, le dépôt d'or est quasi-total, avec un taux de chargement de 99 à 100% pour des teneurs croissantes en Zn de 80 à 100%.

b. Surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les catalyseurs frais et réduits sont données sur la **Figure IV-59**. Nous avons également représenté celles des supports parents pour comparaison. Les valeurs déduites sont illustrées dans le **Tableau IV.14** (voir *Annexe-A*) et elles sont comparées à celles de leurs homologues non dopés.

L'allure de toutes les isothermes est de type *IV* caractéristique des matériaux mésoporeux avec une hystérèse de type H_3 . On note tout d'abord, que lorsque le support est substitué avec du zinc, la surface baisse de 54 à 28 $m^2.g^{-1}$. Une forte interaction entre les éléments des matériaux contenant du zinc par rapport à Mg_2Al-HT sans zinc peut être responsable de la diminution de la surface. Avec l'augmentation de la teneur en zinc les valeurs sont comparables et sont proches les unes des autres, et dépendent peu du rapport Zn/Mg , elles sont comprises entre 28 et 32 $m^2.g^{-1}$. Ces surfaces sont inférieures à celles trouvées pour les supports à base de Ni.

Le volume (V_P) ainsi que la taille moyenne des pores (D_p) diminuent également significativement. Cela peut être dû à la difficulté d'inclusion de molécules d'azote dans la région lamellaire de ce type de HDL⁵². Par ailleurs, la distribution de la taille des pores se présente de larges courbes sous forme gaussienne, avec un maximum autour de 50 nm.

Après le dépôt de l'or, la surface varie du même ordre de grandeur que celle du support de départ, indiquant que la texture des supports n'est pas modifiée par le dépôt et que le catalyseur conserve les propriétés de porosité du support. Il y toutefois une très légère augmentation est

toujours marquée avec l'ajout de l'or qui peut signifier que l'or participe à la surface spécifique du catalyseur. Les valeurs obtenues sont assez similaires quelle que soit la teneur en zinc, variant de 30 à 35 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. L'opération de dépôt de l'or conduit également à une augmentation du volume des pores, sans changer la forme de la distribution ce qui confirme que le dépôt de l'or a été effectuée sur la surface.

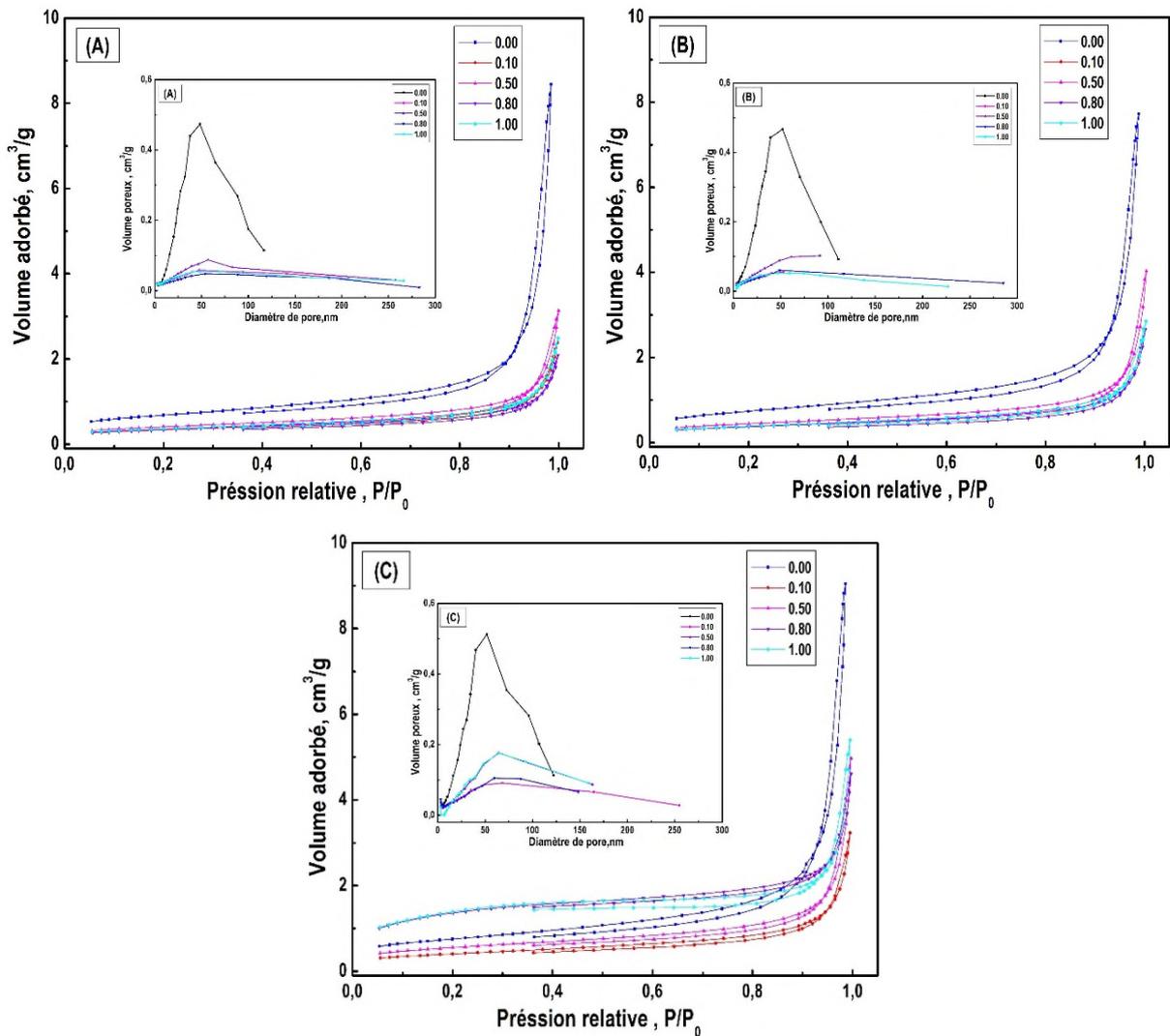


Figure IV- 59. Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77K et évolution de la distribution de la taille des pores (insérée en haut) des : (A) $\text{Zn}_\gamma/\text{Mg}_{1-\gamma}\text{HT}$, $\text{Au-Zn}_\gamma/\text{Mg}_{1-\gamma}\text{HT}$: (B) frais et (C) réduits. Influence de la teneur en zinc.

Après réduction à 300°C , tous les catalyseurs conservent le même type d'isotherme et de profil de distribution et, comme montre la **Figure IV-59.C** (inséré en haut), les courbes DTP sont assez larges avec un pic centré à ca. 50 nm observé pour tous les catalyseurs. Par ailleurs, la surface spécifique et le volume poreux augmente considérablement. L'élimination de l'eau et le dioxyde de carbone lors de la calcination peut conduire à la formation de canaux et de pores

qui sont accessibles aux molécules d'azote et peuvent augmenter la surface spécifique. Cependant, une augmentation très importante de la surface est observée avec les pourcentages croissants de zinc.

c. Cristallinité des catalyseurs Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT

Les diffractogrammes RX de différents échantillons préparés (support et catalyseur) frais ainsi réduit, contenant respectivement 10, 50, 80 et 100% en Zn, sont représentés dans la **Figure IV-60** avec les diffractogrammes témoins de Mg₂Al-HT. Le **Tableau IV.14** (cf. *Annexe-A*) récapitule les principaux paramètres structuraux extraits de ces diffractogrammes.

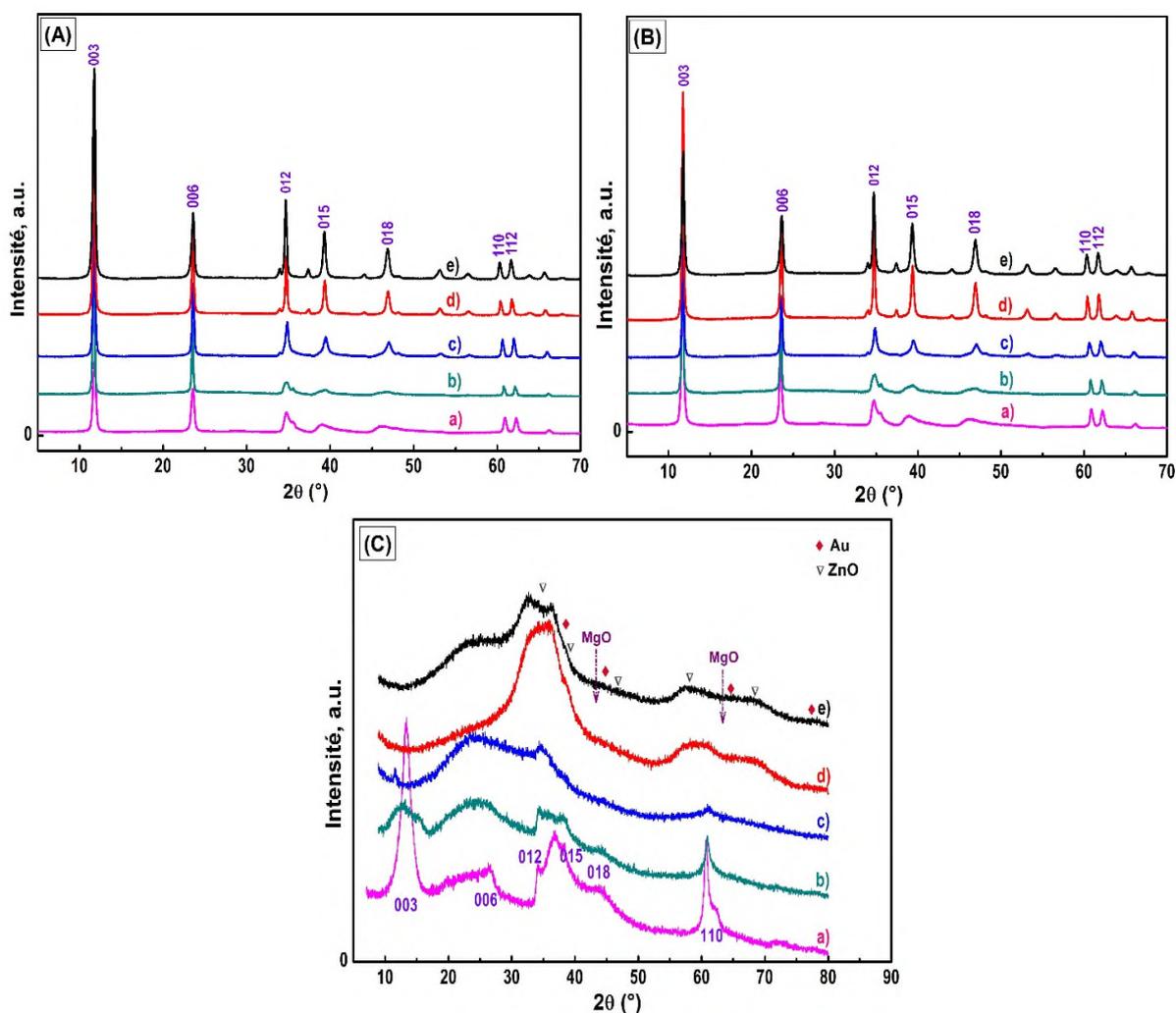


Figure IV- 60. Diffractogramme des rayons-X obtenu de Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT: (A) avant, après dépôt de l'or : (B) frais et (C) réduits à différente teneur en zinc: (a) 0%, (b) 10%, (c) 50%, (d) 80% et (e) à 100%.

Comme en section **III.2.1.2.A.2** du chapitre III, tous les diffractogrammes de la série de supports, présentés sur la **Figure IV- 60-A**, sont semblables et révèlent la présence d'une phase

unique de type Hydrotalcite pure intercalée par des anions carbonate. Ils montrent également la présence des raies fines et bien différenciées pour l'ensemble des supports, typique d'un matériau bien cristallisé. Notons que la faible cristallinité observée pour les échantillons riches en zinc (FHMW) pourrait être liée relativement à la distorsion dans les couches, en raison de l'accroissement de charges positives qui peut conduire à une répulsion entre les couches⁸¹.

Il est toutefois important à signaler qu'en faible teneur en zinc, aucune trace significative d'impuretés ou d'autres phases cristallines n'est décelée sur ces diffractogrammes. Alors que, pour les échantillons riches en zinc, des nouvelles phases amorphes mal cristallisées en faible intensité, sont formées avec la phase HT. Elles sont attribuées le plus souvent à la formation de ZnO (zincite)^{82,83} qui est généralement présent comme doublet vers $2\theta^\circ$ à 32 et 36° , le deuxième pic à 47° (faible) et 3 autres raies faibles vers 56, 62.5 et 67.6° ^{84,85}. Sa quantité relative augmente lorsque la teneur en zinc augmente. Ou d'autres phases comme le $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou encore le $\text{Al}(\text{OH})_3$...

L'analyse DRX montre aussi la conservation de la distance réticulaire ; les positions $2\theta^\circ$ restent quasi-inchangées et qui sont compatibles avec des anions CO_3^{2-} localisés dans l'espace interlamellaire. Bien qu'un petit décalage vers les valeurs élevées des angles est obtenu avec la teneur en zinc, ce qui indique que la distance interfoliaire décroît très légèrement avec l'incorporation de zinc dans la structure HT, et qui peut être associée à l'augmentation de la force de l'interaction électrostatique entre le feuillet et les anions carbonate⁸⁶ ou encore au taux d'hydratation. Une légère augmentation du paramètre de maille (a) est aussi constatée avec l'introduction du Zn est probablement due au rayon atomique de Zn^{2+} (0.74 Å) plus large que celui de Mg^{2+} (0.65 Å).

Après le dépôt de l'or une grande similitude est obtenue entre les diffractogrammes des catalyseurs et ceux des supports vierges. Aucune modification de la phase HT n'est constatée. Cependant de légères différences de cristallinité après l'ajout de l'or mis en jeu sont observées. On note en particulier une cristallinité relativement élevée est enregistrée pour les catalyseurs (FHMW) comparés aux supports en harmonie avec la première série à base de Ni. L'élargissement des raies de diffraction traduit une taille des particules réduite, même si d'autres facteurs en particulier des défauts de structure ou des inhomogénéités locales de composition peuvent exister. Tout en restant prudent, on peut donc indiquer que des ajouts importants de Au conduisent à une augmentation importante de la taille des cristallites d'HT.

Dans le **Tableau IV.14** (en Annexe-A) sont reportées les valeurs des paramètres de maille (a) et (c) calculés ainsi de la distance interfeuillelet pour chaque composition. Comme pour la série précédente à base de nickel, les valeurs des distances interlamellaires calculées n'évoluent pas après ajout de l'or, bien qu'une faible augmentation de d_{003} soit observée après le dépôt de l'or. Dans tous les cas, les valeurs obtenues sont proches en accord avec celles publiées pour des anions carbonates intercalé ($\sim 7.7 \text{ \AA}$)^{87,88}. Les valeurs des paramètres (c) sont quasi-identiques pour toute la série de catalyseurs, et les légères diminutions observées sont certainement liées aux différentes forces mis en jeu ou au taux d'hydratation. Mais il semble que le paramètre (a), comme pour la série de supports, est très affecté par l'insertion du zinc. L'évolution du paramètre de maille (a) en fonction de la teneur en zinc, est présentée sur la **Figure IV- 61**.

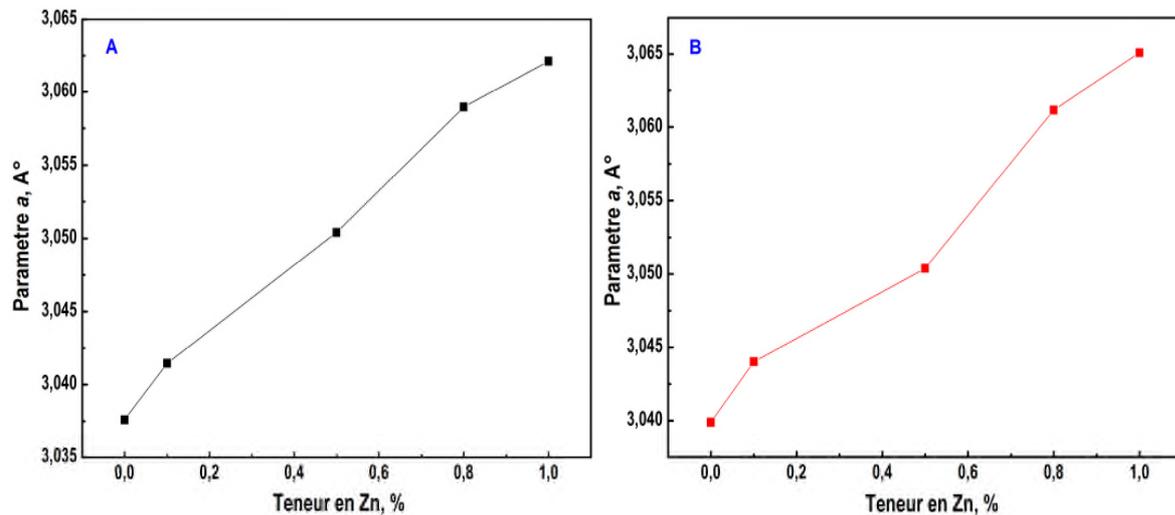


Figure IV- 61. Relation entre la teneur en zinc et le paramètre de maille (a)
: (A) des supports et (B) des catalyseurs d'or.

A l'encontre ce qu'on a obtenu pour la série à base de nickel, il semble dans ce cas il n'y ait pas d'effet de contraction du paramètre de maille (a). Au contraire, une augmentation linéaire de ce paramètre de maille avec la teneur en Zn est constatée. Comme ces supports comportent le même rapport molaire M^{II}/Al dans la couche brucite, cette différence est alors liée incontestablement au rayon atomique de Zn^{2+} (0.74 \AA) qui est plus grand que celui de Mg^{2+} (0.65 \AA). Mais ces valeurs sont dans la gamme généralement rapportés pour des phases de type HDL^{46,87-89}.

Notons enfin, qu'aucune raie de diffraction attribuée à l'or n'a été observée ; ceci est due à la superposition des raies caractérisant ces espèces d'or aux larges pics caractérisant la phase HT, de la faible teneur ou à la bonne dispersion de l'Au.

Dans la **Figure IV-60.C** nous avons comparé les diffractogrammes RX obtenus pour *les catalyseurs réduits, Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT300*, contenant différentes teneurs en zinc. Après réduction à 300°C, un grand changement est observé pour l'ensemble de ces catalyseurs.

À teneur élevée en zinc (dés 50% en mole), le profil de DRX est fortement modifié. Les raies correspondants à la phase HT ont disparu et sont remplacées par des autres raies caractéristiques des nouvelles phases mal cristallisées formées. Leur forme (intensité, FHMW) suggère une mauvaise cristallinité produite accompagnée d'une décomposition de la structure HT et de la formation des phases oxydes. Ces nouvelles phases correspondent le plus souvent à la structure de l'oxyde de type ZnO^{82,83} dont l'intensité de ces phases augmente avec la quantité de zinc dans l'échantillon, ou aussi à MgO situé vers 43.5 et 63°^{14,19,48}. Toutefois, il est difficile de distinguer quel cation est présent dans la structure cristalline de ces phases à cause de l'apparition de ces deux oxydes (ZnO et MgO) dans avec angles assez voisins.

Par contre, la présence de *zinc en faible teneur* provoque un retard dans la destruction de la structure lamellaire et dans la formation de ces oxydes. En effet, le diffractogramme montre quelques raies larges, moins intenses caractéristiques d'une phase HT mal définie. La baisse d'intensité de la phase HT est due à une contraction et un certain désordre de la structure lamellaire durant l'étape de chauffage (300°C) liés au départ de l'eau et de quelques anions carbonate.

De même, comme pour le catalyseur frais, aucune raie de diffraction de l'or n'est détectée du fait de la faible teneur en or et/ou de la petite taille des cristallites d'or ou encore de la superposition de ces raies avec celles des différentes phases formées.

d. Comportement thermique

La **Figure IV- 62** compare les thermogrammes de la série de catalyseurs ainsi que les supports en fonction du pourcentage en zinc. Les résultats quantitatifs pour ces matériaux à teneurs variables en Zn sont récapitulés dans le **Tableau IV.15** (cf. *Annexe-A*).

La Figure montre, qu'après le dépôt de l'or, aucun changement dans la courbe ATG-TD n'est observable. La différence la plus marquée dans l'allure est liée essentiellement à la teneur en zinc. En outre, la comparaison des courbes avant et après ajout de l'or indique une perte de stabilité thermique d'environ ~10°C est constatée après dopage, possiblement attribuée à une interaction Au-support.

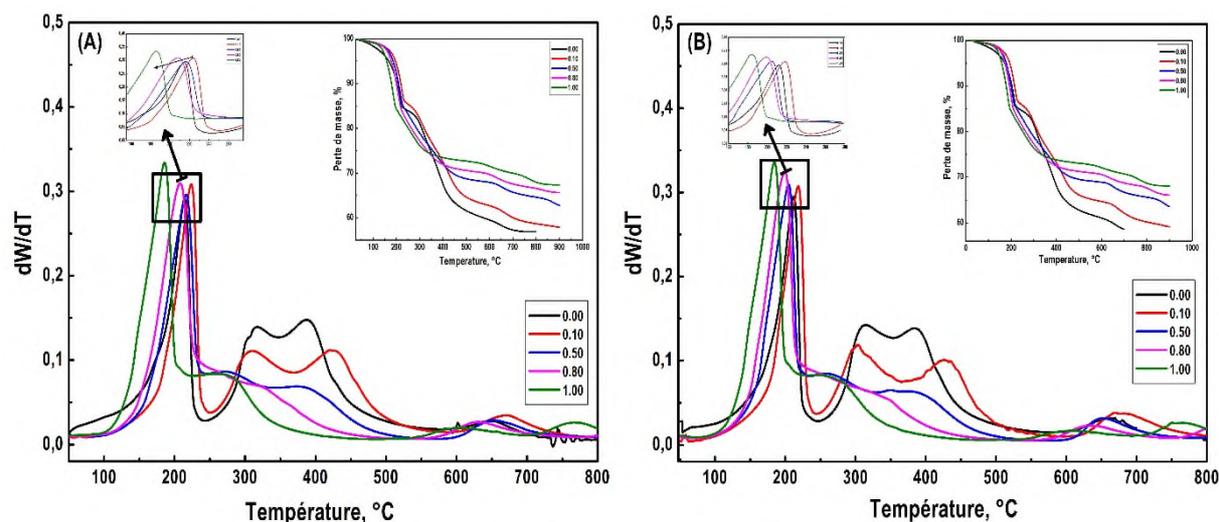


Figure IV- 62. Analyse thermique (ATG-TD) de : **A)** Zn_y/Mg_{1-y} -HT et **B)** $Au-Zn_y/Mg_{1-y}$ HT élaborés à différente teneur en zinc.

D'une manière générale l'évolution thermique des phases HT met en jeu trois événements principaux :

- $100 < T < 200-250 \text{ }^\circ\text{C}$: Les thermogrammes montrent une perte très importante de masse, dont le maximum relevé vers $180 \text{ }^\circ\text{C}$ sur la courbe dérivée, correspond à la perte de l'eau physisorbée et interfoliaire.

- $200-250 \text{ }^\circ\text{C} < T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$: Correspond à la perte des groupements hydroxyles également bien marquée sur la courbe dérivée (maximum entre 230 et $300 \text{ }^\circ\text{C}$), soit 20% de la perte de masse. Au-delà de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ le palier correspondrait idéalement à la fin de la déshydroxylation et au départ et à la décomposition des anions carbonate, conduisant à la destruction de la structure lamellaire en oxydes mixtes .

- $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$: à plus hautes températures autour de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, la perte de masse est liée au départ des anions carbonate résiduels fortement liés aux feuillets. Il s'avère que cette décomposition n'est pas totale lors d'une calcination à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ et que la teneur en carbonates résiduels dépend de la composition de l'oxyde, plus précisément du taux de zinc : excepté à 0 et 100% en Zn, plus ce taux est faible, plus il reste de carbonates dans le solide, en harmonie avec la série à base de nickel.

L'analyse de ces thermogrammes montre une perte de masse initiale assez constante, située entre 100 et $250 \text{ }^\circ\text{C}$; soit 14% correspond au départ de l'eau intercalée ainsi qu'une faible quantité d'eau adsorbée. Par ailleurs, nous pouvons remarquer également un décalage de la température de ces pics vers les basses températures avec la teneur en zinc. Cette diminution de

la température nécessaire pour libérer ces molécules d'eau peut être due au petit nombre de ponts hydrogène entre l'eau et l'anion interfoliaire^{50,90}.

Dans la seconde étape de perte, des profils très différents sont observés selon la teneur en Zn. Deux pertes de masse se produisent entre 250 et 520°C, sous forme de doublet, pour *les teneurs faibles en Zn*. La première liée à la déshydroxylation de la structure, commence à partir de 235°C, atteint son maximum vers 300°C et se termine à 350°C, ce qui correspond, par exemple pour le support contenant 10% en zinc, environ à 7% de perte en poids. Elle est suivie d'un processus de décomposition du carbonate interlamellaire, commençant vers 329°C et se terminant autour de 550°C, ce qui correspond à ~12.5% de perte en poids. L'importance de perte de masse enregistrée est corrélée à ces deux étapes de décomposition, avec une perte de poids d'environ 19.5 % ; soit 48% de perte de poids total lié à ces deux phénomènes. Par contre, ces deux pics sont confondus pour les supports *riches en Zn*. Dans cette étape, la position de ces pics est liée à la teneur en zinc dont les maxima sont enregistrés à des températures bien inférieures pour les échantillons contenant une teneur élevée en zinc. Ceci est probablement attribué aux différentes forces entre le feuillet de type brucite et les ions OH⁻, qui conduit à des différences de température de décomposition.

Pour certains échantillons, en particulier ceux riches en zinc, il y a apparition de plusieurs pics à très haute température de 700 à 800 °C. Cette perte peut être attribuée à la formation d'oxyde de zinc⁵¹ et / ou des phases spinelles^{50,54}.

En fin, il est important à signaler que pour tous les échantillons la perte de masse totale enregistrée est de 42% en poids pour les échantillons en faible teneur en zinc et d'environ de 33% en masse pour ceux riches en zinc, et qui reste typique à une structure HT.

e. Profils RTP

Les profils H_2 -RTP des catalyseurs à différente teneur en zinc sont présentés dans la **Figure IV-63**, ils sont comparés à ceux de la série de supports correspondants. Les données quantitatives de la consommation d' H_2 sont alors récapitulées dans le **Tableau IV.15** (en annexe-A).

On constate en premier lieu que le rapport atomique Zn/Mg et la présence d'or influent significativement sur la forme, la position et l'intensité des pics et par conséquent sur la réductibilité du matériau final. En comparant ces profils à ceux de la série à base de nickel précédemment étudiée, il semble qu'ils sont totalement différents.

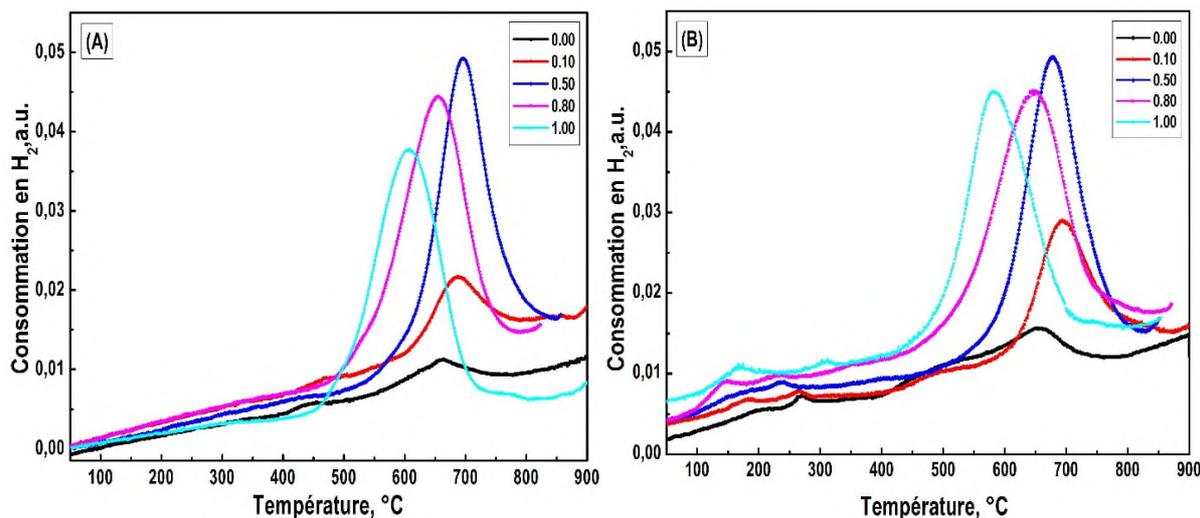


Figure IV- 63. Profils H₂-RTP de Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT contenant des pourcentages de zinc variables : (A) avant et (B) après dépôt de l'or.

En l'absence d'Au, les profils de réduction des supports (**Figure IV-63.A**) présentent une seule zone de réduction entre 400 et 800 °C. Ces pics sont attribués à la réduction des espèces Zn²⁺ en Zn⁰ dans la phase d'oxyde de zinc (ZnO) ou probablement de spinelles (Zn_yAl₂O_{3+y}).

Les profils de RTP montrent également que ces pics dépendent fortement de la teneur en Zn. Pour des teneurs allant de 50 à 100%, une diminution de la quantité de zinc provoque un élargissement des pics accompagné d'un déplacement des pics de réduction d'espèces Zn²⁺ vers des températures beaucoup plus élevées, ce qui pourrait s'expliquer d'une part de forte interaction mise en jeu, et d'autre part peut être un indice d'une faible dispersion du zinc au sein du support⁸². Une autre explication possible ; la substitution de Zn²⁺ par Mg²⁺ conduit à la formation d'une solution solide de ZnO-(MgAlO) lors de la calcination, où les ions Zn²⁺ sont stabilisées par la matrice inerte MgO contre la réduction et le frittage de manière identique aux observations faites pour la série à base de nickel.

Par contre, pour des teneurs inférieures ($\leq 50\%$ en Zn), des résultats opposés sont observés. La diminution de la teneur en Zn provoque alors un décalage des pics de réduction vers les basses températures, laisse supposer des interactions plus faibles entre les espèces de Zn²⁺ formées et les métaux voisins de la structure HT.

Par ailleurs, la consommation totale d'hydrogène des différents systèmes, donnée dans le **Tableau IV.15**, montre que la quantité d'H₂ consommée augmente avec la teneur en Zn signifiant sûrement un taux élevé d'insertion de cations Zn²⁺ dans la structure. En effet, le Zn₁-HT présente la consommation d'hydrogène la plus grande, résultats identiques à ceux obtenus avec la série à base de nickel.

Après l'ajout de l'or, les courbes de *RTP* montrent un comportement de réduction légèrement différent avec l'apparition de 2 nouveaux pics de réduction à basse température. Il y a toujours un pic de réduction principal à haute température vers 850°C, similaire à celui observé sur le support sans or, caractéristique de la réduction de l'oxyde de zinc en forte interaction avec les autres métaux de la structure HT. Les 2 faibles pics aux basses températures, dans l'intervalle 100-300°C, pourraient provenir alors de la réduction des espèces d'or (Au^{3+} en Au^0)¹³. Le pic apparaissant à plus basse température est généralement attribué à la réduction de l'or de surface en faible interaction avec le support, celui à plus haute température étant celui de la réduction de l'or (en volume) en forte interaction avec.

De même que pour la série à base de nickel, l'ajout de l'or provoque un déplacement des pics de réduction de Zn^{2+} vers les températures plus basses témoignant d'une forte interaction entre Au et ZnO qui affaiblit l'interaction de ce dernier avec les autres métaux voisins de la structure HT et facilite alors leur réduction.

En termes de quantité, l'ajout de l'or améliore d'une manière significative la réductibilité de Zn^{2+} . Mais, en comparant les profils de *RTP* de catalyseurs avec ceux de supports, on voit que la majeure partie de la consommation d' H_2 peut être attribuée à la réduction des espèces Zn^{2+} .

Diffraction de rayons X après RTP

Les échantillons sont récupérés et caractérisés par *DRX*, afin de déterminer l'influence de l'atmosphère réductible sur la structure des phases ainsi que sur la taille des AuNPs. Les diffractogrammes RX obtenus, après RTP, sont alors représentés sur la **Figure IV-64**.

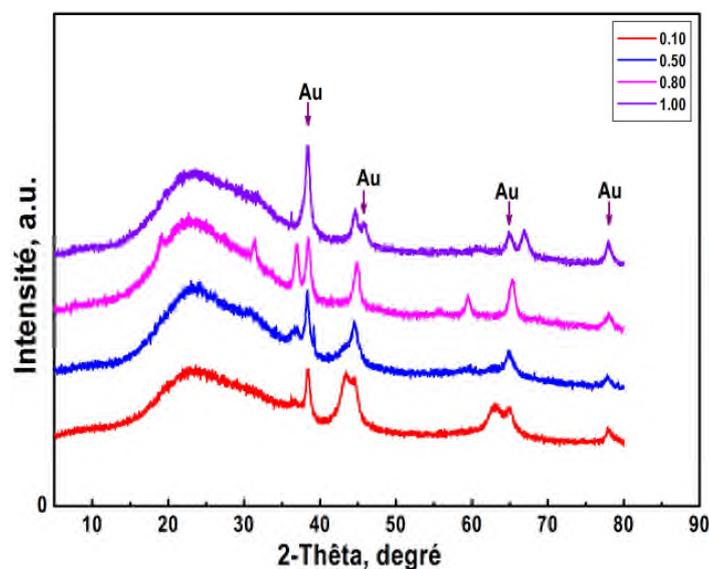


Figure IV- 64. Diffractogrammes de $\text{Au-Zn}_y/\text{Mg}_{1-y}\text{HT}$ après l'analyse RTP.

On voit qu'à côté de la formation des différentes phases des oxydes simples de MgO (43.5 et 63°) et/ou de ZnO (doublet vers 20° à 32° (faible) et 36°, une deuxième raie à 47° et 3 autres vers 56, 62.5 et 67.6°), ou probablement de spinelles (ZnAl₂O₄ ; deux pics localisés à 2θ= 31.5 et 57°, ou MgAl₂O₄ ; à 2θ= 31.5), il y a également l'apparition des raies de l'or, en particulier pour les catalyseurs riche en zinc, leur l'intensité notamment vers 38° augmente avec la teneur en Zn, montrant la formation de grosses particules d'or (frittage).

f. Microscopie Électronique en Transmission

Sur la **Figure IV-65**, sont rassemblés les clichés de microscopie MET à différents agrandissements des catalyseurs réduits, *Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT300* et *Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT300*, avec les histogrammes de répartition de taille des particules correspondants. Il est à noter que ces distributions ont été respectivement élaborées sur des populations de 350 et 246 particules.

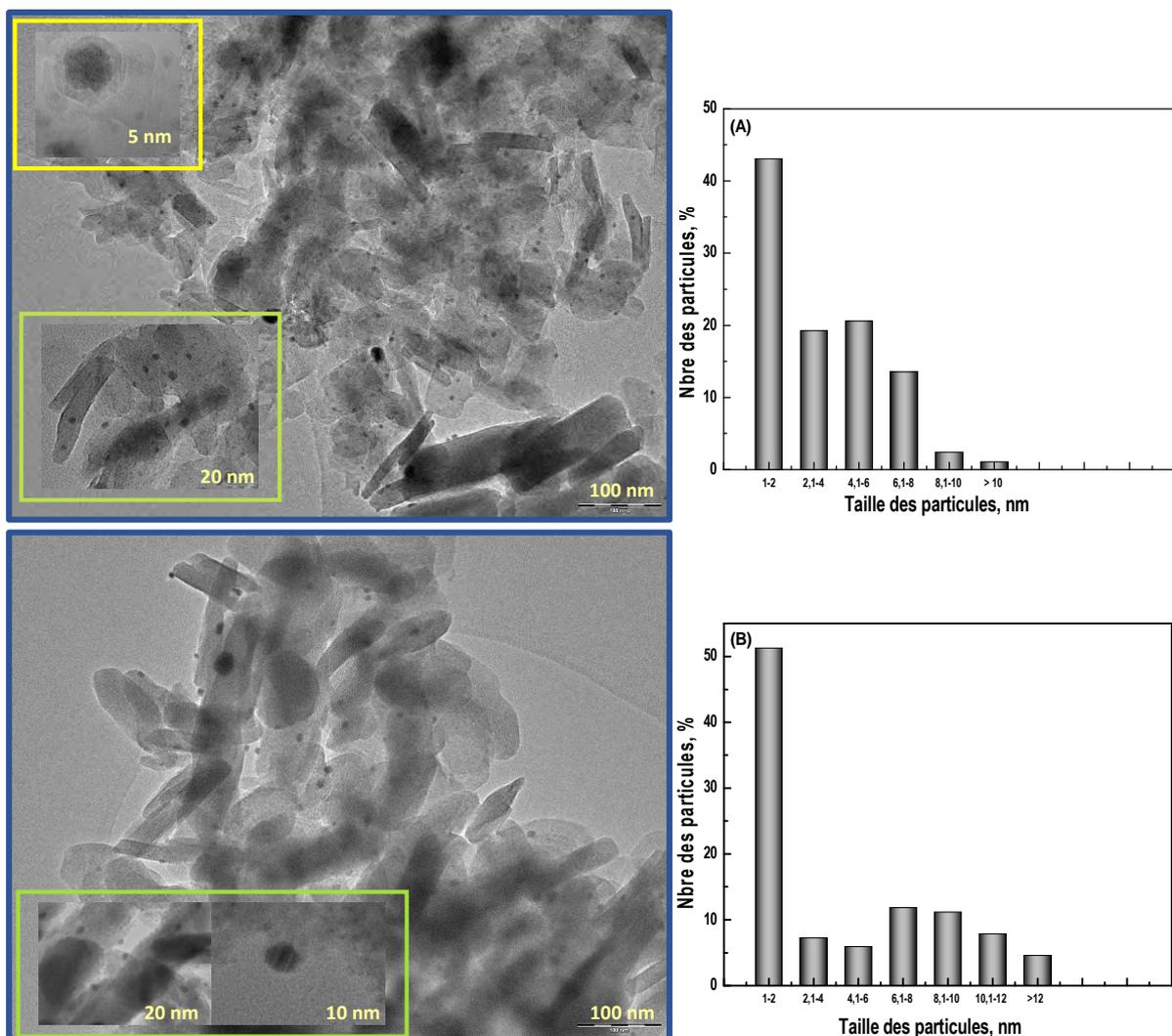


Figure IV- 65. Clichés MET et distributions en taille correspondantes des nanoparticules d'or dopées sur : (A) *Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT300* et (B) *Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT300*.

Les images mettent en évidence pour les deux catalyseurs, la formation de NPs sphéroïdes, isotropes, très bien dispersées, peu agglomérées avec une distribution de taille très étroite. De grosses particules sont rarement observées ; il y a donc moins d'agrégation. La taille moyenne estimée est située autour de 3.5 et 4.7 nm, respectivement pour *Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT300* et *Au-Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT300*. En dépit de cette très légère variation, la distribution semble plus étroite pour le premier. D'après l'histogramme de taille indiqué dans la **Figure IV-65**, on peut voir qu'à teneur 10% en Zn, environ 80% des particules ont une taille inférieure à 5 nm. Nous pouvons conclure donc, que dans cet intervalle, la taille des AuNPs n'est pas trop influencée par la teneur en zinc. Afin de mieux apprécier la différence, surtout en teneur élevée en zinc, une caractérisation par test en oxydation de CO est alors nécessaire. Avant celle-ci, une étude par UV- visible a été réalisée.

g. UV-visible

Les profils UV-Vis de l'ensemble des catalyseurs d'or élaborés à teneur variable en zinc, frais et réduits, sont présentés dans **Figure IV-66** et comparés à ceux de la série de supports.

On observe, pour la série de *catalyseurs frais (Figure IV-66.B)*, la présence de 2 bandes d'absorptions plasmoniques de l'or vers 200 nm et dans la zone 450-600 nm, caractéristiques respectivement du phénomène de RPS des NPs de l'or Au^{+3+} et Au^0 . En se basant sur la position de la bande plasmon et excepté pour l'échantillon sans Zn, on voit un petit déplacement du sommet d'absorption vers des longueurs d'onde un peu plus élevées avec la croissance de la teneur en Zn qui peut s'expliquer par une légère augmentation de la taille des AuNPs.

Après réduction, les spectres d'absorption UV-visible montrent qu'avec l'accroissement de la teneur en zinc, il y a une augmentation notable de l'intensité de tous les pics d'absorption caractéristique du phénomène de RPS des NPs d'au métallique, vers 500 nm, accompagnée par un élargissement et un déplacement vers les longueurs d'onde les plus élevées, confirmant la croissance en taille des AuNPs.

IV-2.2.2. Influence de la teneur en Zinc sur l'activité catalytique

Les catalyseurs ont été préalablement réduits *in situ* sous H_2 (cf. **II.3.3**). Les tests sont ensuite effectués sous les mêmes conditions citées auparavant (1.5% CO , 5% O_2 , débit de $50\text{ cm}^3/\text{min}$, rampe de $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Nous avons comparé, dans la **Figure IV-67**, les courbes de conversion de CO des différents catalyseurs contenant 10, 50, 80 et 100% de Zn. La phase *Au-Mg₂HT* a servi de référence. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau IV.15** (en *annexe-A*).

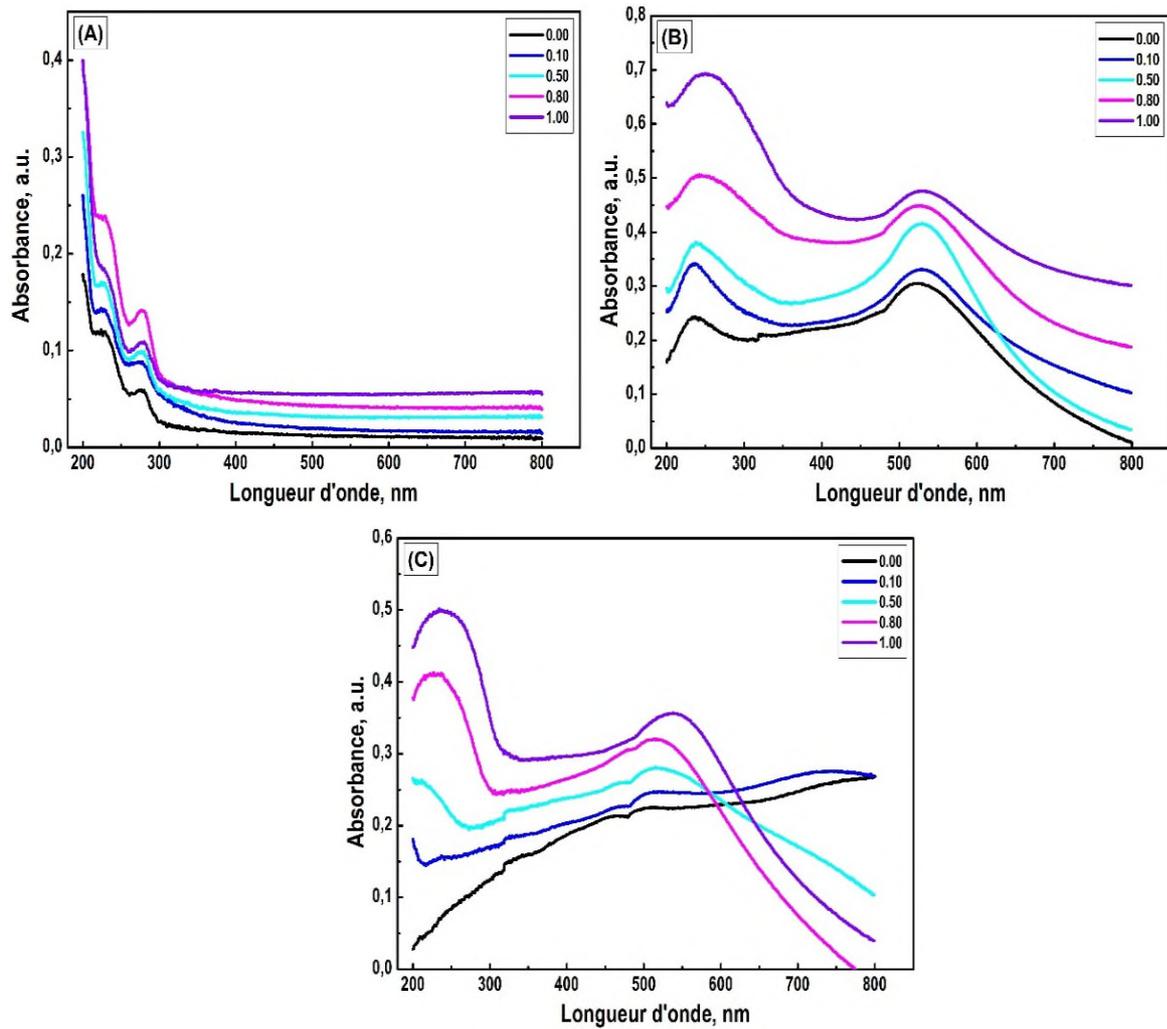


Figure IV-66. Spectres d'absorption UV-visible de (A) $Zn_yMg_{1-y}HT$, $Au-Zn_yMg_{1-y}HT$: (B) frais et (C) réduit.

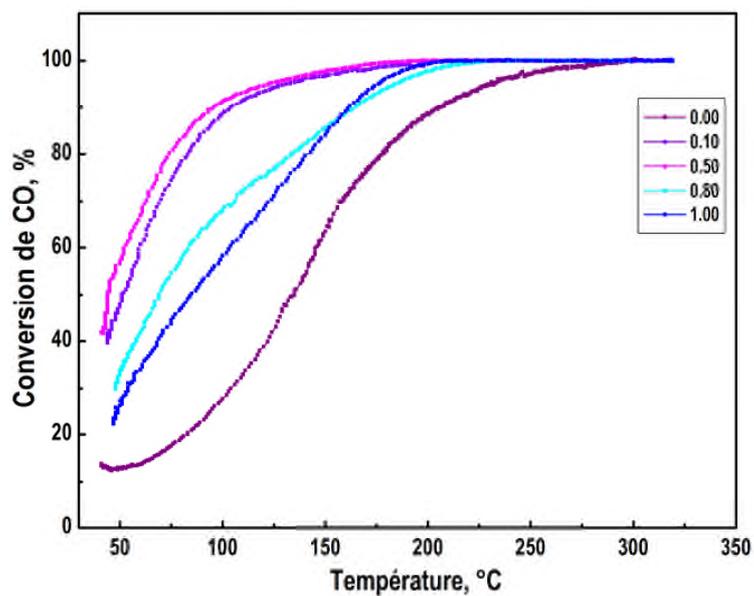


Figure IV- 67. Influence de la teneur en zinc sur la conversation de CO de $Au-Zn_y/Mg_{1-y}HT$.

L'examen des courbes montre que tous les catalyseurs à base de zinc sont nettement beaucoup plus actifs que ceux sans zinc. Ils sont très actifs aux faibles températures, en particulier ceux à faible teneur en Zn (de 10 à 50%). La combinaison des 2 métaux divalents (Zn et Mg) apporte donc un gain d'activité important. Les valeurs de T_{50} , reportées au **Tableau IV.15**, restent toujours inférieures à 100°C quel que soit le pourcentage en Zn et sont respectivement de 51.2, 43.9, 69.4 et 84.8°C pour des teneurs en Zn égales 10, 50, 80 et 100% alors qu'elle est de 135°C pour le catalyseur sans Zn.

Les catalyseurs contenant 10 et 50% en Zn sont les plus actifs, ce qui est lié évidemment à la meilleure dispersion des particules d'or. Il est toutefois important de signaler, qu'à ces teneurs, il n'y a pas d'effet très significatif du zinc et que les conversions sont assez proches, en particulier à haute température (~ 130°C) où les deux courbes sont superposées, mais tous deux sont alors très actifs dès la température ambiante et un palier de conversion est atteint vers 150°C. La différence entre les deux catalyseurs est minime mais celui préparés à 50% en Zn semble légèrement plus actif et offre une conversion initiale très importante de 80% vers 70°C. Pourtant la caractérisation par MET a montré qu'il y a très peu de différence entre ces catalyseurs, et que les particules d'or ont une taille moyenne assez semblables avec une taille légèrement réduite pour celui à 10% en Zn soit 3.5 contre 4.7 nm pour celui à 50% en Zn. Seul le taux de dépôt augmente avec l'augmentation du taux de Zn ce qui expliquerait les résultats catalytiques. Le facteur probant, à cet intervalle de teneur, est donc la teneur en or dopé.

Au-delà de 50%, l'activité baisse avec la teneur en Zn et ceci malgré qu'un taux de dépôt élevé (proche de 100%) ait été observé. Ces chutes de conversion s'expliquent par taille plus large des AuNPs formées sur le support riche en Zn comme le montre l'analyse UV-visible.

Nous avons ici également étudié l'influence du pH car il peut influencer sur le taux de chargement d'or et plus probablement sur la taille des NPs. Le pH durant la préparation a été donc suivi et les différentes courbes obtenues sont présentées sur la **Figure IV-68**.

On voit que pour des teneurs égales 10 et 50% en zinc, il n'y a pas de grandes différences, les courbes sont proches et le pH en fin d'échange est de 5.5, valeur appropriée pour un dépôt efficace pouvant expliquer les tailles assez voisines obtenues par MET. Pour les échantillons riches en zinc on a des valeurs un peu plus basses, peut causer une augmentation du taux de chlore dans le complexe formé $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$, ce qui pourrait être la cause principale de l'activité inférieure observée et par conséquent la taille plus grande obtenue, bien que nous ne pouvions en donner la raison exacte, cela étant juste une observation.

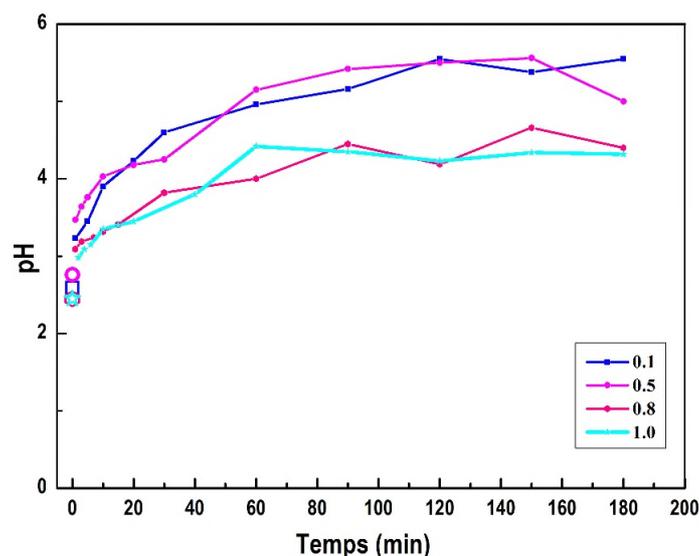


Figure IV- 68. Variation du pH de la solution d'or HAuCl_4 après addition de support durant la préparation des catalyseurs. Influence de la teneur en zinc.

En résumé, la présence de zinc est aussi un élément clé et avère nécessaire à l'obtention de bonnes performances catalytiques. À titre comparatif avec la série à base de Ni, pour une teneur allant de 10 à 50% en Zn, le pourcentage en zinc a peu d'impact sur la réaction, contrairement au cas du nickel. C'est une preuve du mécanisme de greffage différent sur les deux supports ainsi que des différents sites actifs formés. Néanmoins on retrouve la même tendance que précédemment, où les valeurs de T_{50} sont déplacées vers les hautes températures quand le pourcentage en Zn croît de 50 à 100%, montrant l'effet positif de Zn seulement aux faibles teneurs comme avec le Ni.

IV-2.3. Influence du pourcentage d'or

Tout comme la teneur en Zn, la teneur en or est aussi un facteur important car, comme nous l'avons vu pour la série au Ni, elle a un effet notable sur les propriétés catalytiques et sur le taux de greffage et, par conséquent, sur la création des nouveaux sites actifs. Ce paragraphe est donc dédié à l'étude de ce paramètre.

Nous avons préparé 3 catalyseurs à différentes teneurs en Au (0.5, 1 et 2% en pds) dans les mêmes conditions que précédemment (cf. II.2.1.2). Dans les 3 cas, les concentrations en or (1 mmol.L^{-1}) et le pourcentage en zinc (10% en mole) sont des constantes, seule la teneur en Au est modifiée.

➤ Dans la suite les catalyseurs seront notés $X\% \text{Au-Zn}_y/\text{Mg}_{1-y}\text{HT}$ où X désigne la teneur massique en or introduite.

IV-2.3.1. Évolution des propriétés physico-chimiques

La teneur en or, le taux de dépôt, les valeurs de la surface spécifique et les résultats des tests dans l'OCO sur ces catalyseurs sont rassemblés dans le **Tableau IV.16** ci-dessous.

a. Analyse élémentaire

Pareillement à ce qui a été trouvé pour la série précédente, le **Tableau IV.16** montre que l'efficacité de dopage augmente lorsque la teneur théorique en Au augmente de 0.31 à 1.51%; soit un taux de dopage de 62% et 75.5%, pour une teneur en or visée de 0.5 et 2% en masse. Toutefois, la teneur expérimentale de l'or est assez éloignée de la valeur théorique.

b. Aire spécifique

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs frais (non indiquées ici) sont également de type *IV*, montrant que la structure mésoporeuse d'HT est préservée et ceci quelle que soit la teneur prise en or avec une distribution poreuse plus large, pour les catalyseurs contenant 0.5 et 1% en Au supporté centrée vers 79 et 55 nm respectivement, que celle à 2% en Au (40 nm). La surface spécifique des trois catalyseurs diminue avec la diminution du pourcentage d'or. L'abaissement de la surface spécifique est plus important pour l'échantillon contenant 0.5% en Au visé. Par ailleurs la taille des pores diminuant avec la teneur en or indique un bouchage partiel de certains pores par les particules d'or. Ces résultats confirment donc, dans leur ensemble, les données précédentes pour la matrice à base de nickel ; *l'or participe effectivement à la surface.*

c. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Nous avons représentés sur la **Figure IV-69** les profils RTP des 3 catalyseurs à différentes teneur en Au. Les données extraites sont données dans le **Tableau IV.16**.

L'ensemble des catalyseurs montre des profils assez semblables avec deux zones de réduction situées vers 200 et 700°C : Le pic centré vers 700°C peut s'interpréter par la réduction des espèces Zn²⁺ en Zn⁰ métallique. Sa position reste quasi inchangée quelle que soit la teneur en or et donc traduit les mêmes interactions sur ces trois catalyseurs, bien que celui préparé à teneur faible (0.5%) se déplace très légèrement de ~10°C vers les plus basses températures montrant une interaction légèrement inférieure. Ceci est très différent ce qu'on déjà vu pour la série à base de nickel où la forme et la position des pics de réduction du NiO sont très influencées par la teneur en or.

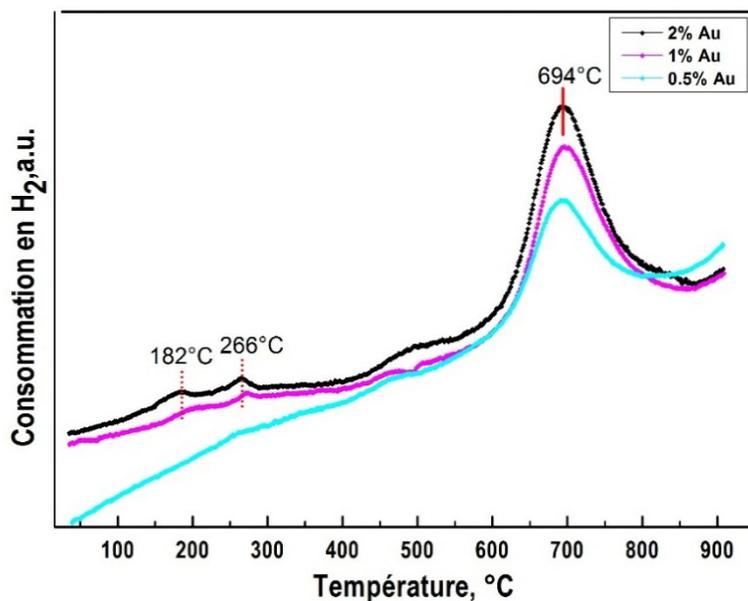


Figure IV- 69. Profils RTP des catalyseurs X%Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT préparés à différentes teneurs en or.

Les profils RTP des catalyseurs à 1 et 2% en Au présentent deux pics de réduction à basse température, apparaissant respectivement à 182°C et 266°C dus à la réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au¹³. Par ailleurs, il est très difficile de distinguer le phénomène de réduction pour le catalyseur à 0.5% en Au, lié en grande partie à la faible quantité d'or dopée.

D'autre part, la quantité d'H₂ estimée pour la zone de consommation vers 700°C ; associée à la réduction de Zn²⁺, est très influencée par la teneur en or. Elle augmente très intensivement avec sa quantité, l'or favorisant alors la réduction de Zn²⁺. Un changement important est également observé pour les pics à basse température, ils deviennent plus intenses avec la teneur en or, impliquant une augmentation importante de la phase Au_xO_y en surface.

En résumé, il semblerait donc que le dopage d'une quantité élevée en or ne change pas le type d'interaction existante (Au- Support), contrairement au cas de nickel, ce qui nous laisse penser à des différents types d'interaction mis en jeu sur ces deux matrices. En revanche l'or promeut davantage la réductibilité de zinc.

Au regard de ces résultats, on peut donc penser que la stabilité des catalyseurs dépendrait également de la nature de l'interaction, et l'activité remarquable obtenue pour les matrices à base de nickel n'est pas seulement liée à la bonne dispersion des AuNPs, mais est certainement à relier aux interactions intermétalliques importantes traduites par les données de réductibilité

(RTP). Nous pouvons prévoir qu'il y a un véritable effet de synergie entre l'or et le nickel, ce qui n'est pas le cas pour la matrice à base de zinc.

Tableau IV.16 : Analyse élémentaire, Taux de dépôt de l'or, Surface spécifique, et Résultats catalytiques des catalyseurs $X\%Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ en fonction de la teneur en or.

Teneur en or theorique, %	%Au ^a	T _D (%)	S _{BET} ^b (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (Å)	H ₂ consom. (μmol. g _{cat.} ⁻¹)			T ₅₀ ^c (°C)
						Pic1	Pic2	Total	
2*	1.51	75.5	30.9	0.077	205.5	140.8(261)	2210.4(691)	2351.2	51.2
1	0.70	70	22.5	0.119	501.0	99.3(272)	1821.4(696)	1920.7	97
0.5	0.31	62	17.1	0.090	554.9	-	1499.4(690)	1499.4	158

* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents ; T_D: Taux de dépôt, %;

^a Teneur en or réelle mesurée par ICP ; ^b Surface BET de catalyseur frais ; ^c pour les catalyseurs réduits.

d. UV-visible

Sur la **Figure IV-70**, nous avons reporté les spectres d'absorption UV-vis des trois catalyseurs élaborés à différentes teneurs en or, frais et réduits.

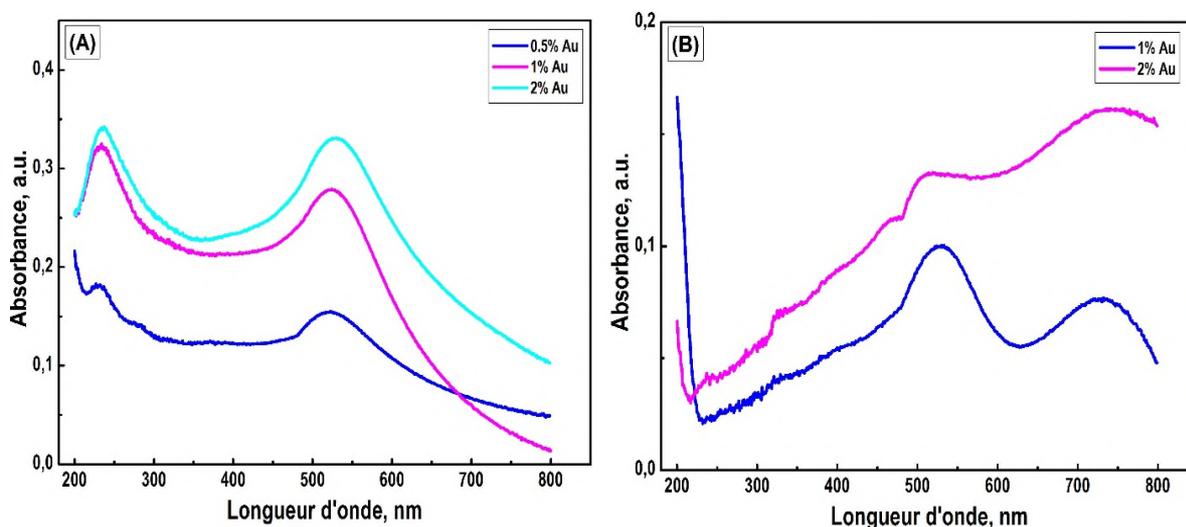


Figure IV-70. Spectres d'absorption UV-visible de $X\%Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT$ (A) frais, (B) réduit.

Influence de la teneur en or.

Avant réduction et à teneur égale 1 et 2% en Au, on a la même allure des deux spectres traduisant une distribution assez similaire pour ces teneurs. Cependant, la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface du catalyseur à 2% apparaît plus intense et se décale très légèrement de 4 nm vers les grandes longueurs, en raison possiblement de

l'augmentation de taille des AuNPs formées. Alors que celui préparé à teneur faible (0.5% en Au) présente l'intensité la plus faible traduisant leur faible quantité déposée, ainsi un déplacement vers les longueurs les plus basses peut-être une indication des tailles réduites des AuNPs.

Après réduction, la **Figure IV-70.B** montre que la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon (entre 500 et 700 nm) pour le catalyseur à 1% en or se déplace vers une longueur d'onde plus élevée ; soit de 514 à 529 nm, par rapport à celui à 2%, ce qui peut traduire une formation de particules un peu plus grosses. Bien que la différence n'est pas assez significative. On note également un élargissement de la bande RPS à cette teneur faible et qui devenue plus intense, due probablement à la présence des grosses particules de taille polydispersées.

IV-2.3.2. Performances catalytiques

L'évolution des taux de conversion de CO en fonction de la température pour les trois catalyseurs cité ci-dessus est reportée sur la **Figure IV-71** et les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau IV.16**.

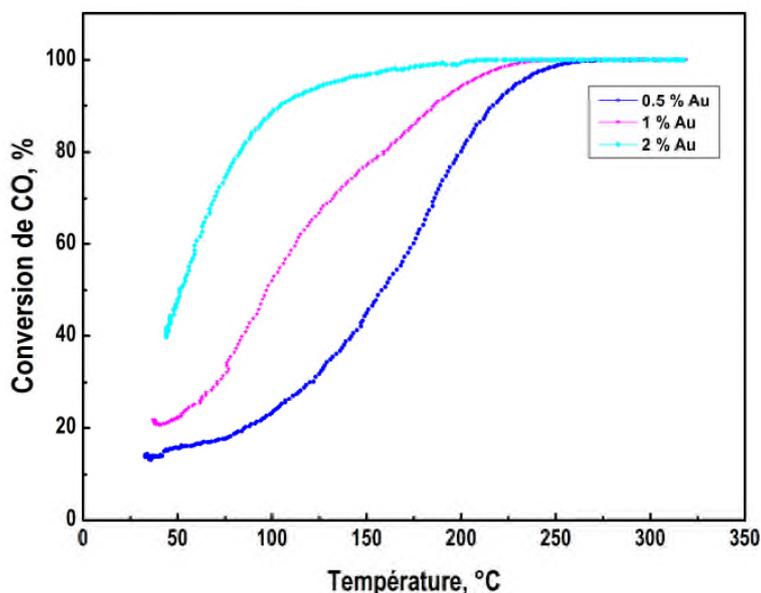


Figure IV- 71. Conversion de CO en fonction de la teneur en Au du catalyseur
 $X\%Au-Zn_{0.1}/Mg_{0.9}HT300$.

En toute logique, et de manière analogue à ce que nous avons vu précédemment pour la série de Ni (voir **IV.1.1.5.2**), on voit que la teneur en or influence fortement sur l'activité catalytique du

catalyseur. Ces essais mettent en évidence que l'activité est plus importante quand la teneur en Au déposé augmente. Par conséquent, les performances catalytiques sont nettement réduites en diminuant la teneur de 2 à 0.5% d' Au en pds, où la conversion de CO chute de 89% à 23% (~ 100°C). Ce résultat concorde bien avec les analyses effectuées par *ICP* présentée dans le **Tableau IV.16**, seul le taux de dopage augmente avec l'augmentation du pourcentage d'or. Il est cependant très difficile de déduire des conclusions ou de faire une interprétation simple car plusieurs facteurs sont mis en jeu (taux de dépôt, taille, état d'oxydation...). Au regard de ces résultats, nous pensons que la seule cause qui fait la différence est la quantité d'or déposée, l'augmentation de la teneur en Au pouvant donner plus de sites actifs favorisant ainsi l'oxydation de CO.

Conclusion de la partie IV-2

Au cours de cette seconde partie d'étude nous avons démontré la possibilité de doper des NPs d' Au, via *EDA*, sur une autre matrice basique dérivée d'HT à base de zinc, dans la perspective de développer un catalyseur d'or stable, performant et avec une taille d' Au faible et en conservant la structure HT. Le choix de ces matériaux a été réalisé en s'appuyant sur des études antérieures réalisées au Chapitre III ; études ayant démontrées l'aptitude de ces matériaux à oxyder CO avec une très bonne activité. Nous avons effectué, et à titre comparatif avec la série à base de Ni, l'optimisation de certains paramètres opératoires comme : le prétraitement, la teneur en zinc, le pourcentage en or. En parallèle, une phase de caractérisation et d'étude des propriétés catalytiques a été réalisée. Au vu des résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

On a obtenu une amélioration de la dispersion de l' Au avec des particules légèrement plus petites après réduction. Pour le rôle de la quantité de zinc, les résultats obtenus sont différents de ceux trouvés pour la série à base de nickel. Ici il apparaît que le zinc, jusqu'à teneur égale 50%, a peu d'influence sur les sites d'or. À ces teneurs, la réactivité varie légèrement et des tailles semblables des AuNPs ont été obtenues. Ceci suggère le rôle bénéfique de zinc en tant que stabilisant. Par ailleurs, aucun effet de synergie (Au-Zn) n'est suggéré. Il s'avère donc que les matrices à base de zinc révèlent une bonne stabilisation des AuNPs et favorisent la formation de particules de très petites tailles. Bien entendu, un bon compromis devra également prendre en compte la résistance de ces supports, même à teneur élevée en Zn (50%), à l'agglomération.

Conclusion du chapitre IV et comparaison

Le travail effectué dans ce chapitre se place dans la continuité d'une première étude, à l'issue de laquelle, nous avons sélectionné deux matrices dérivées d'HT (chapitre III), une première à base de nickel et une seconde à base de zinc. Notre objectif était d'élaborer des NPs d'or de forme isotrope très actives en oxydation de CO, en cherchant à contrôler leur taille. Par conséquent, nous avons étudié l'influence d'un certain nombre de paramètres de préparation (teneur en nickel ou zinc, pré-réduction, teneur et concentration en or, solvant de lavage ...) sur l'efficacité de dépôt, la dispersion et la répartition des AuNPs formées ainsi que sur l'activité en OCO. Une attention particulière a été accordée aux évolutions des propriétés physico-chimiques (structure, texture et composition de surface, réductibilité, taille des NPs ...).

Cette étude révèle l'importance du choix du précurseur alcalin, ce choix permet à la fois le contrôle de la taille des particules et la modulation des propriétés catalytiques des matériaux obtenus. Elle a permis également de montrer l'influence déterminante des conditions expérimentales de préparation sur les caractéristiques des NPs obtenues. On peut citer le rôle bénéfique de Ni (synergie), la teneur en métal inséré, la dispersion des particules d'or, le taux de dépôt d'or (généralement liée à la surface spécifique du support). Ainsi, plusieurs conclusions découlent de cette partie de notre travail :

Nous avons montré que la méthode de synthèse **EDA** choisie permet un bon contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules. Mais **le résultat essentiel** a été de prouver que la formation de très petites particules d'or sur un support basique était possible, ce qui restait un enjeu majeur, de nombreuses tentatives ayant échoué car les méthodes de préparation privilégiée dans la littérature s'appuyent sur le fait qu'un échange n'était possible qu'avec des surfaces neutres ayant un PIE proche de 7.

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que, excepté s'il y a une pré-réduction, l'ensemble des préparations a conduit à des familles de catalyseurs dérivé d'HT pure, de cristallinité meilleure avec une structure mésoporeuses conservée. Quelles que soient les conditions choisies, aucun changement de la texture n'a été décelé. La présence de l'Au est effectivement un facteur important qui contrôle les propriétés de réduction des espèces Ni et Zn, et comme espéré, l'activité a été notablement grâce à l'or. Nous avons également montré que la réduction joue bien un rôle crucial pour la taille et la réactivité du catalyseur. C'est la meilleure méthode pour obtenir une dispersion régulière du métal.

Le choix du support apparaît aussi comme un facteur très important ; selon les spécificités du catalyseur recherché, il offre une importante surface spécifique et une grande stabilité. La teneur du métal joue également un rôle clé dans le mécanisme de formation des NPs et influe beaucoup sur la morphologie et la taille des particules obtenues. Selon la teneur en métal inséré, on observe un gain ou une perte d'activité en OCO. Une quantité minimale est requise pour la formation et la stabilisation des AuNPs de taille réduite, extrêmement intéressantes pour la réaction d'oxydation de CO.

✓ Conditions optimales et Conclusion sur le choix du catalyseur

Nous avons pu mettre en évidence le rôle primordial que jouait des paramètres tels que la concentration en sel d'or, la teneur en or, l'agent de lavage, ou encore le temps d'échange en termes de taille et morphologie de AuNPs. Au vu de ces résultats, les conditions opératoires optimales retenues qui favorisent la formation des nanoparticules d'or actives ainsi qu'une dispersion homogène, sont les suivantes :

- Teneur faible en métal divalent substitué ;
- Une concentration initiale en HAuCl_4 de 10^{-3}mol.L^{-1} ;
- Teneur en or de 2% ;
- Pré-réduction ($300\text{ }^\circ\text{C}$) ;
- Eau comme solvant ;
- Temps d'échange de 3h.

Dans ces conditions, l'analyse MET révèle la présence de NPs sphériques bien dispersées, homogènes avec une distribution en taille étroite de taille moyenne de $\sim 4\text{ nm}$ et un taux de chargement convenable.

L'approche originale mise en place au cours de ces travaux de recherche permet d'élaborer des AuNPs stable et de très petite taille et ce, sur un solide connu comme étant défavorable au dépôt des particules de taille nanométrique. Ces résultats sont les meilleures obtenues jusqu'à maintenant avec des catalyseurs de même type en oxydation de CO et la génération des AuNPs de taille nanométrique sur ce type de matériaux.

✓ Comparaison avec les résultats de la bibliographie

Les résultats de ce travail sont nouveaux et originaux par rapport à ce qu'on peut trouver dans la littérature sur ce type de support pour la préparation et dépôt des AuNPs. L'ensemble de nos résultats permet de conclure que pour le type de catalyseur choisi, et les conditions opératoires retenues, nos catalyseurs élaborés ont montré une activité catalytique meilleure ou comparable aux catalyseurs classiques préparés en littérature, connus d'être plus actifs en oxydation de CO.

Le **Tableau IV.17** regroupe les principaux résultats catalytiques obtenus dans la littérature avec des catalyseurs d'or supportés le plus convenables pour doper des AuNPs. La méthode de préparation des catalyseurs ainsi que les conditions d'obtention des résultats catalytiques sont précisées, la valeur de (T_{50}) est aussi indiquée lorsque celle-ci est mentionnée dans la publication correspondante.

Tableau IV. 17 : Performances catalytiques, Méthode de préparation et Conditions de test catalytique de catalyseurs à base d'or reportés dans la littérature. Les teneurs en or sont en % en poids.

Au-Supports	Méthode de préparation	Conditions de test catalytique	T_{50} (°C)	Ref
2%Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.96}HT*	Échange directe anionique (EDA), 10 ⁻³ M, pH=2.7.	100 mg, prétraité in situ à 300°C/H ₂ pur, 1.5 h, 50 m ³ .min ⁻¹ , 5°C.min ⁻¹ . Condition test : 1.5% CO-5% O ₂ dans l'hélium (50 cm ³ .min ⁻¹) de 25-300°C.	52	
2%Au- Zn_{0.5}/Mg_{0.5}HT*	Échange directe anionique (EDA), 10 ⁻³ M, pH=2.7.	100 mg, prétraité in situ à 300°C/H ₂ pur, 1.5 h, 50 m ³ .min ⁻¹ , 5°C.min ⁻¹ . Condition test : 1.5% CO-5% O ₂ dans l'hélium (50 cm ³ .min ⁻¹) de 25-300°C.	44	
2 %Au-Mg₂AlO	Déposition-précipitation (DP), pH=2.	100 mg, sans pré-traitement Condition test : 2% CO-2% O ₂ dans l'He (50 ml/min) de 25-360°C.	50	5
2 %Au-CeO₂			69	91
2%Au-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂	Échange directe anionique (EDA), 2.25 × 10 ⁻⁴ M, lavé à l'ammoniaque.	100 mg, sans pré-traitement Condition test : 3.4 % CO-1.7%O ₂ dans l'He (50 cm ³ .min ⁻¹) de 25-300°C,	35	
2%Au-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂			94	
2%Au-Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂			119	
2%Au-ZrO₂			282	
2%Au-TiO₂ 450**	Échange directe anionique (EDA), 10 ⁻³ M, pH=3.2, lavé à l'ammoniaque.	50 mg diluée dans 150 mg de cordiérite, calciné à 300° C/4 h, 4°C/min. Condition test : 1.5% CO- 5% O ₂ dilués dans l'hélium (50 cm ³ .min ⁻¹).	36	92
2%Au-TiO₂-ZrO₂ 750*			63	
1%Au-CeO₂	Déposition-précipitation (DP- NaOH), 6 × 10 ⁻⁴ M.	Support calciné 2h/300°C. 80 mg, prétraité 21% O ₂ dilué dans l'He, à 300°C/1 h, 30 mL/min. Condition test: 3.4% CO-21% O ₂ dans l'He (42 mL/min) de 25 à 400°C.	72	93
1%Au-Ce₉₀Zr₁₀O₂			50	

1%Au-CeO₂ 1%Au- CeZn₁₀***	Déposition-précipitation (DP), pH = 8 (HCl).	80 mg, prétraité sous 21% O ₂ dilué dans He, à 300°C/1h, 30mL/min.	63	94
		Condition test : 3.4% CO-21% O ₂ dans l'He (42 mL/min.) de 25 à 300°C.	50	
3%Au-α-Mn₂O₃	Déposition-précipitation (DP-urée).	Calciné à 300°C/4 h sous air. 20 mg, prétraité sous H ₂ à 200°C/0.5h, 30 mLmin ⁻¹ . Conditions test : 1%CO-20%O ₂ dans l'He (50 mL. min ⁻¹).	252	95
1%Au-FeO_x/CeO₂	Déposition-précipitation. (DP- NaOH), 6 × 10 ⁻⁴ M.	Calciné à 300°C/2 h. 80 mg, prétraité in situ à 300°C/1h sous 21% O ₂ dans l'He, 30 ml/min. Conditions test : 3.4% CO – 21% O ₂ dilué dans l'He (42 mL.min ⁻¹) de 25°C à 300°C.	340	96

Réf : Référence ; * nos supports, ** support calciné à 450 et 750°C ; *** ZnO-CeO₂ avec un rapport atomique Zn:Ce de 1:9.

Références Bibliographiques du chapitre IV

1. S. Ivanova, Thèse de doctorat, Université louis pasteur de Strasbourg, France, **2004**.
2. V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *181*, 61-120.
3. J. T. Feng, X. Ma, Y. He, D. G. Evans, D. Q. Li, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 10-20.
4. D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 511-520.
5. C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *332*, 216-224.
6. S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, *Catalysis Letters* **2000**, *69*, 43.
7. D. Tichit, F. Medina, B. Coq, R. Dutartre, *Applied Catalysis A : General* **1997**, *159*, 241.
8. X. Zhai, S. Ding, Z. Liu, Y. Jing, Y. Cheng, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 486-487.
9. S. D. Robertson, B. D. M. Nichol, J. H. De Baas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *Journal of Catalysis* **1975**, *37*, 424-431.
10. F. Trifiro, A. Vaccari, O. Clause, *Catalysis Today* **1994**, *21*, 185-195.
11. E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *154* (1-2), 185-205.
12. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mammam, *Journal of Catalysis* **1997**, *172*, 281-293.
13. A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *258* (2), 241-249.
14. O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 61-71.
15. A. N. Pestryakov, V. V. Lunin, A. N. Kharlanov, N. Bogdanchikova, I. V. Tuzovskaya, *European Physical Journal D* **2003**, *24*, 307.
16. A. N. Pestryakov, V. V. Lunin, A. N. Kharlanov, D. I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A. Y. Stakheev, *Journal of Molecular Structure* **2002**, *642*, 129.
17. A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 96-101.
18. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173-301.
19. S. Velu, N. Shan, T. M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *33*, 61.

20. Y. Zhan, D. Li, K. Nishida, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Applied Clay Science* **2009**, *45*, 151-152.
21. F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinori, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifiro, A. Vaccari, *Journal of Catalysis* **1998**, *173*, 247-256.
22. J. Melsheimer, J. Krohner, R. Ahmad, S. Klokishner, F. C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlogl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 2398.
23. P. V. Adhyapak, N. Singh, A. Vijayan, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, *Materials Letters* **2007**, *61*, 3456.
24. J. E. Park, T. Momma, T. Osaka, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5914.
25. L. Zhang, F. Li, *Applied Clay Science* **2010**, *50*, 64-72.
26. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *256*, 278-283.
27. G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 41-51.
28. 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*, 15-24.
29. C. T. Chang, B. J. Liaw, Y. P. Chen, Y. Z. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *300*, 80-88.
30. Y. J. Wei, L. Y. Yan, C. Z. Wang, X. G. Xu, F. Wu, G. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 18547-18551.
31. J. W. Lee, T. Ahn, D. Soundararajan, J. M. Ko, J. Kim, *Journal of Chemical Communications* **2011**, *47*, 6305-6307.
32. M. Shao, F. Ning, J. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1071.
33. M. Wei, X. Y. Xu, X. R. Wang, F. Li, H. Zhang, Y. L. Lu, M. Pu, D. G. Evans, X. Duan, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2831-2838.
34. A. A. Khasin, T. M. Yureva, V. V. Kaichev, V. I. Zaikovskii, M. P. Demeshkina, T. P. Minyukova, N. A. Baronskay, V. I. Bukhtiyarov, V. N. Parmon, *Kinetics and Catalysis* **2006**, *47*, 412.
35. M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. S. C. Smart, *Surf. Interface Anal* **2009**, *41*, 324-332.
36. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin Elmer Corporation* **1979**.
37. A. F. Lucrédio, J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *388*, 77-85.
38. A. F. Lucrédio, G. Jerkiewickz, M. Assaf, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *333*, 90-95.
39. E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 85-92.
40. W. L. Dai, M. H. Qiao, J. F. Deng, *Applied Surface Science* **1997**, *120*, 119-124.
41. C. V. Josanlet, H. G. Oscar, L. Kate, L. S. Steven, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5621.
42. A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J. E. Sueiras, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *30*, 195.
43. O. Saber, H. Tagaya, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*, 449-455.
44. J. T. Feng, X. Y. Ma, Y. F. He, D. G. Evans, D. Q. Li, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *413-414*, 10-20.
45. J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *821*, 11.
46. V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers, Inc, New York* **2001**, 39-192.
47. B. T. Meshesha, N. Barrabes, K. Föttinger, R. J. Chimentao, J. Llorca, F. Medina, G. Rupprechter, J. E. Sueiras, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *117-118*, 236-245.

48. R. Trujillano, M. J. Holgado, V. Rives, *Solid State Sciences* **2009**, *11* (3), 688-693.
49. V. Rives, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *75* (1-3), 19-25.
50. M. R. Pérez, I. Crespo, M. A. Ulibarri, C. Barriga, V. Rives, J. M. Fernández, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 375-386.
51. X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177*, 516-523.
52. O. Saber, H. M. Gobara, A. A. Al Jaafari, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 317-325.
53. P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110*, 292.
54. T. Montanari, M. Sisani, M. Nocchetti, R. Vivani, M. C. H. Delgado, G. Ramis, G. Busca, U. Costantino, *Catalysis Today* **2010**, *152*, 104-109.
55. J. Sanchez-Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J. P. Besse, *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 370-381.
56. V. Rives, S. Kannan, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (2), 489-495.
57. F. P. Jiao, X. Q. Chen, L. Liu, Z. D. Hu, Y. H. Hu, Y. H. Wang, *Journal of Molecular Structure* **2010**, *964*, 152-157.
58. A. M. Diskin, R. H. Cunningham, R. M. Ormerod, *Catalysis Today* **1998**, *46*, 147-154.
59. D. C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodromaos, N. D. Parkyn, in *'Preparation of Catalysts III. G. Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs (editors), Elsevier, Amsterdam 1983*, 237-271.
60. O. Clause, M. Gazzano, F. Trifirò, A. Vaccari, L. Zatorski, *Applied Catalysis* **1991**, *73*, 217-236.
61. B. Meshesha, R. J. Chimentao, F. Medina, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, F. Figueras, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *87*, 70-77.
62. (a) L. Obalová, K. Jirátová, F. Kovanda, M. Valášková, J. Balabánová, K. Pacultová, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *248* (1-2), 210-219; (b) k. Schulze, W. Makowski, R. Chyzy, R. Dziembaj, G. Geismar, *Applied Clay Science* **2002**, *18*, 59-69.
63. R. Villa, C. Cristiani, G. Groppi, L. Lieti, P. Forzatti, U. Cornaro, S. Rossini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *204-205*, 637.
64. K. Schulz, Thèse de doctorat, Université - Gerhard Mercator- Gesamthochschule de Duisburg, Allemagne, **2001**.
65. J. Sun, M. Guan, T. Shang, C. Gao, Z. Xu, J. Zhu, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 906.
66. R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis* **1997**, *168*, 125-127.
67. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *267*, 191-201.
68. Y. A. Nechayev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya* **1983**, *6*, 919.
69. C. K. Chang, Y. J. Chen, C. T. Yeh, *Applied Catalysis A: General* **1998**, *174*, 13-23.
70. IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, A., Part 1 Colloid and Surface Chemistry, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *31*, 578.
71. V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B. L. Su, *Journal of Porous Materials* **2012**, *19*, 25-30.
72. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today* **2002**, *72*, 51.
73. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. V. Dorsselaer, E. Leize, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 203-210.
74. S. Liu, D. Chen, K. Zhang, J. Li, N. Zhao, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 3736.
75. Q. Xu, K. C. C. Kharas, A. K. Datye, *Catalysis Letters* **2003**, *85*, 229-235.

76. L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. N. Le To, J. M. Krafft, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (45), 22471-22478.
77. N. D. Tran, M. Besson, C. Descorne, *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 2095-2104.
78. W. C. Li, M. Comotti, F. Schuth, *Journal of Catalysis* **2006**, *237*, 190-196.
79. 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*, 375-386.
80. G. Carja, A. Nakajima, S. Dranca, C. Dranca, K. Okada, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14722-14728.
81. O. Saber, H. Tagaya, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*, 449-455.
82. A. Aristizábal, M. Kolafa, S. Contreras, M. Domínguez, J. Llorca, N. Barrabés, D. Tichit, F. Medina, *Catalysis Today* **2011**, *175*, 370-379.
83. A. A. Ali Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. bin Hussein, *Applied Clay Science* **2012**, *56*, 68-76.
84. S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C. S. Gopinath, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *B* *55*, 287.
85. A. Monzon, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F. M. Labajos, V. Rives, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *185*, 53-63.
86. C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 260-266.
87. E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Coolb, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *113* (1-3), 296-304.
88. (a) A. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *265*, 64-72; (b) L. Zou, F. Li, X. Xiang, D. G. Evans, X. Duan, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5852-5859.
89. U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *10*, 1439-1446.
90. F. Jing, Y. Zhang, S. Luo, W. Chu, W. Qian, *Applied Clay Science* **2010**, *48* (1-2), 203-207.
91. M. Á. Gómez-García, N. A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas, J. Rynkowski, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *282*, 20-28.
92. Y. Azizi, V. Pitchon, C. Petit, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *385* (1-2), 170-177.
93. O. H. Laguna, A. Pérez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *176-177*, 385-395.
94. O. H. Laguna, M. A. Centeno, F. Romero-Sarria, J. A. Odriozola, *Catalysis Today* **2011**, *172* (1), 118-123.
95. L. C. Wang, L. He, Y. M. Liu, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, J. H. Zhuang, *Journal of Catalysis* **2009**, *264* (2), 145-153.
96. A. Penkova, K. Chakarova, O. H. Laguna, K. Hadjiivanov, F. R. Saria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Catalysis Communications* **2009**, *10* (8), 1196-1202.

V. Conclusion générale et Perspectives

« La réussite ne se trouve pas dans la meilleure des places, la plus haute ou la plus payante, mais dans le maximum qu'on peut tirer de soi-même. »

Réjean Tremblay

V. Conclusion générale et Perspectives

Dans ce manuscrit, un premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique, nous a montré que, à l'échelle nanométrique, les nanoparticules d'or (AuNPs) possèdent des propriétés catalytiques exceptionnelles qui en font le candidat parfait pour de nombreuses applications dans des domaines très variés, la condition étant de pouvoir contrôler la taille et la stabilité de ces particules afin d'accéder à des catalyseurs performants.

Dans ce contexte, nous avons focalisé nos recherches sur l'étude de la préparation et la stabilisation des NPs d'or dopé sur une phase de type Hydrotalcite (HT). L'idée était d'utiliser un solide basique connu d'être défavorable au dépôt de AuNPs pour envisager de nouvelles réactions et applications. Cette thématique de recherche reste jusqu'à présent un domaine assez peu exploré. L'intérêt d'utiliser ce type de matériaux plaquettaires réside essentiellement dans leurs multiples propriétés physico-chimiques importantes, notamment leur caractère lamellaire et leur propriété de surface, leur capacité importante à adsorber ou échanger un grand nombre des espèces chargées négativement...

Ce travail de thèse a été donc consacré à l'étude du greffage des particules d'or ainsi qu'à l'optimisation de certains paramètres expérimentaux, afin de mieux contrôler la taille et d'améliorer leur performance. Au terme de cette étude, certaines conclusions peuvent être dégagées et des perspectives de poursuite de ce travail envisagées :

Le travail a débuté par l'étude de l'influence de quelques paramètres lors de l'étape de préparation des précurseurs *MgAl-HT*, afin d'évaluer leur impact sur l'efficacité de dopage, les propriétés physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs en réaction test d'oxydation de CO (**Chapitre III**). Cette étude préliminaire nous a permis de choisir le catalyseur optimisé. À partir de ces essais, nous avons pu tirer les diverses constatations résumées ainsi :

- Le premier paramètre étudié est le ratio molaire *Mg/Al*, il semble que sa valeur est cruciale et affecte de manière significative la cristallinité des phases produites, l'efficacité de dopage en l'or ainsi que la réactivité. En se basant sur la cristallinité ainsi qu'à la limite d'intervalle annoncée en littérature, nous avons trouvé que le catalyseur préparé à **R=2** était le plus intéressant.

- Nous avons également évalué l'influence du *pH* durant la coprécipitation et avons montré qu'il a un effet notable sur l'oxydation de CO et par conséquent joue un rôle essentiel dans le contrôle de la taille des particules obtenues. Nous avons constaté globalement une

augmentation de la conversion avec l'augmentation du pH, cela malgré le déficit de taux de dépôt observé. Ceci est lié certainement à une élimination plus efficace des ions chlorure en milieu basique, conduisant à la formation de particules d'or mieux dispersées. En se combinant les résultats d'activité à ceux de structure, le *pH optimal de synthèse choisi est 10*.

Suite à ces résultats, et grâce aux propriétés inhérentes des matériaux HDL résultent essentiellement d'associations de grande variété de métaux dans sa structure en feuillet, nous avons examiné dans un second temps l'influence de la substitution partielle des cations Mg^{2+} de la structure par divers autres métaux divalents (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ...) dans le but final d'insérer des cations susceptibles d'améliorer la dispersion des AuNPs produites. Cette étape est en effet un point clé pour l'élaboration de nos catalyseurs cibles. Une attention particulière a été accordée aux évolutions des propriétés physico-chimiques (structure, texture) des catalyseurs. A cette fin, les différents matériaux ont été caractérisés par une grande variété de techniques physico-chimiques. Les conclusions principales de cette étude sont les suivantes :

- La caractérisation de ces matériaux a montré que la structure ainsi que la porosité ne semblent pas affecter par l'ajout de l'or, et l'ensemble des catalyseurs montrent de fortes ressemblances avec leurs supports. Par contre, la cristallinité et la surface spécifique des phases dépendent de la nature du cation introduit.
- La nature du support et leur composition joue un rôle primordial pour la formation des NPs d'or et par conséquent sur leur activité. Les résultats ont montré que l'utilisation de Zn est un bon compromis pour l'oxydation de CO. Ce catalyseur montre la meilleure activité. D'autre part, l'insertion du Zn dans la composition n'a pas d'impact significatif sur la structure et la cristallinité de ces phases. Par ailleurs, les catalyseurs contenant du Ni en métal substitué ont été également choisis car ils semblent posséder les caractéristiques requises, due à leur surface importante et leur cristallinité élevée ; la substitution se fait très bien indépendamment de sa teneur.

Toujours dans l'espoir d'améliorer l'activité catalytique du matériau cible choisi et de générer des AuNPs de forme et de taille bien contrôlées, nous avons poursuivi l'étude de l'influence de plusieurs paramètres comme : la pré-réduction, la teneur en Ni, la teneur en Au, le temps d'échange, l'agent de lavage sur la formation de AuNPs et les performances en OCO, pour les catalyseurs à base de nickel puis au Zinc. La synthèse d'une large gamme de catalyseurs préparés dans des conditions différentes a été réalisée. Les solides issus de ces préparations, ont ensuite été caractérisés par diverses techniques et leur réactivité a été évaluée en oxydation de

CO. De nombreuses techniques de caractérisation (diffraction de RX, BET, analyses élémentaires, analyse thermogravimétrique, spectroscopies, UV-Visible, MET, RTP et enfin XPS) ont été alors employées pour qualifier et de quantifier au mieux les espèces présentes à la surface (répartition, nature, taille). Il apparaît clairement que les conditions d'élaboration des nanoparticules supportées jouent un rôle majeur sur leurs propriétés morphologiques et catalytiques. À l'issue de cette étude on peut tirer les conclusions suivantes :

Pour toutes les conditions utilisées, les diffractogrammes RX des catalyseurs frais confirment la formation d'une structure HT pure intercalée par des anions carbonate. De surcroit, aucune modification de la texture n'a été décelée après dopage de l'or, bien qu'une légère augmentation de la surface spécifique de catalyseurs soit constatée par rapport à celle de supports, indiquant que l'or peut participer à la surface spécifique obtenue.

Nous avons commencé l'étude à évaluer l'influence de *l'ajout de l'or* afin de voir son effet sur les propriétés physicochimiques du catalyseur produit (cristallinité, porosité, réductibilité,...) et catalytiques. Il a été observé par RTP que l'addition de l'or facilite la réduction du Ni ou Zn à basse température. De même, sa présence promeut la réduction, en termes de quantité d'H₂ consommée, de ces deux métaux. En fin et comme espéré, nous avons au cours de cette section montré qu'en présence d'or, l'activité a été notablement améliorée.

Si l'ajout de l'or peut avoir une influence sur les résultats de conversion, un autre paramètre crucial est *le prétraitement*. Ainsi plusieurs conclusions majeures peuvent être tirées :

- Les résultats de microscopie MET pour la phase à base de Ni, ont montré qu'après l'étape d'activation sous H₂, un meilleur contrôle de la morphologie, de la forme et de la taille des AuNPs a été obtenu, avec une diminution drastique de la taille. L'analyse MET a montré que les particules sont beaucoup mieux dispersées, plus homogènes avec une distribution de taille bien plus étroite, et une taille moyenne comprise entre 2 et 4 nm, entraînant une amélioration très prononcée de l'activité. L'activation sous H₂ permet également, pour le système à base de Zn, de réduire la taille et donc d'activer effectivement le catalyseur, bien qu'une différence la plus marquée ait été enregistrée pour la phase à base de Ni.

- Il apparaît que le Ni au sein des HDL non seulement joue un rôle de stabilisant mais participe à l'étape d'activation. Par ailleurs, sa présence à l'état réduit stimule l'oxydation du CO. Nous pouvons en grande partie attribuer ce gain d'activité au rôle bénéfique de Ni comme co-métal avec l'or et donc à un effet de synergie entre Au et Ni.

- Par ailleurs, l'étude SPX des catalyseurs a permis de révéler l'influence primordiale de l'état d'oxydation de l'or. Dans les deux types de matrices, la réduction permet de réduire d'environ deux tiers les espèces oxydées (Au^{3+}) en or métallique (Au^0). Et si en combinant ces informations et les résultats de réactivité obtenus, il apparaît que l'espèce la plus active dans l'oxydation de CO est l'or métallique (Au^0), en opposé avec le rapport $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$.

La teneur en métal au sein de la structure HT (*Ni ou Zn*) joue évidemment un rôle prépondérant. Notre conclusion serait que ce n'est pas l'Or seul l'élément actif directement responsable des modifications des propriétés catalytiques mais que les métaux constituant la charpente métallique peuvent aussi jouer un rôle favorable à l'accroissement des réactivités catalytiques. Différents systèmes catalytiques à base de nickel et de zinc ont été synthétisés, caractérisés et testés dans la réaction d'oxydation de CO, en faisant varier la teneur de deuxième métal divalent inséré. De l'ensemble, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les caractérisations des matériaux obtenus par analyse élémentaire *ICP* des éléments présents dans la structure HT pour les deux types de matrices, permettent de montrer que les solides obtenus sont quantitativement conformes à ce que nous attendions lors de la synthèse, confirmant la fiabilité de la méthode de coprécipitation. Au vu des taux de chargement, l'efficacité du greffage d'or est variée selon la teneur en nickel et/ ou zinc, elle baisse avec leur diminution. Alors elle est quasi-totale pour les matrices riches en métal substitué.

- L'analyse des *diffractions RX* indique que quelle que soit la teneur en nickel, on obtient des phases HT pures intercalés par des ions CO_3^{2-} , typique d'un matériau bien cristallisé. De la même façon, la substitution du magnésium par le zinc, n'a pas de grande influence sur la cristallinité. Après réduction à 300°C , l'analyse des profils XRD montre que, à teneur faible en Ni, une contraction de la structure HT est constatée, alors qu'à teneur élevée, la phase HT n'est plus détectable. Il y a alors formations de nouvelles phases amorphes d'oxydes mal cristallisées. Même tendance a été constatée pour la seconde matrice à base de Zinc.

- Cependant, une augmentation très marquée de la surface avec la réduction ainsi qu'avec les pourcentages croissants de Ni a été observée, indice du rôle bénéfique de Ni pour améliorer les surfaces et la porosité du matériau final. En contrepartie, pour les matrices à base de zinc les surfaces obtenues sont assez faibles et très voisines.

- Une *étude par RTP* nous a permis de mettre en évidence plusieurs type d'interactions entre le Ni et les métaux voisins existants dans de feuillet d'HT, engendrant des températures de réduction du nickel variables, en fonction de sa teneur. Ainsi il a été démontré que

l'abaissement de sa teneur conduit à un déplacement du pic principal de réduction de Ni^{2+} vers les hautes températures, suggérant l'existence d'une espèce de Ni en forte interaction avec les autres métaux voisins de feuillet, en formant une solution solide $\text{NiO}-(\text{MgAlO})$, et qui sont plus difficiles à être réduits par rapport à celles des teneurs élevées. Les mêmes résultats sont visualisés pour la série à base de zinc, confirmant la forte interaction lors de l'insertion d'un métal en faible quantité. Par ailleurs, il a été observé que l'addition d'or permet de faciliter la réduction du Ni et/ou Zn.

- L'observation des différents *clichés de microscopie* a montré que la teneur en Ni joue un rôle décisif pour le contrôle de la taille des AuNPs, son élévation conduisant à une agglomération des particules avec une distribution assez hétérogène. Toutefois, lorsque le Ni est introduit en faible teneur, on obtient des particules beaucoup mieux dispersées et une répartition beaucoup plus homogène. Le catalyseur d'or contenant 6% en Ni en mole apparaît par conséquent le plus actif dont la taille est avoisine de 3.7 nm.

Nous avons également montré que l'utilisation de Zn comme métal inséré dans le support HT est très attrayante pour limiter les inconvénients de l'hétérogénéisation sur l'activité catalytique et pour doper efficacement les AuNPs de faible taille avec une dispersion très homogène. Par contre, la taille des particules n'est pas assez trop influencée par la teneur en Zn dans la gamme de teneur étudiée (10 à 50% en mole). La taille moyenne varie entre 3.4 et 3.7 nm. Par ailleurs, il est évident qu'à ces teneurs n'a guère d'effet sur l'activité des catalyseurs en OCO. Les deux catalyseurs montrent des conversions assez voisines, avec une amélioration relativement marquée quand le catalyseur contient 50% en Zn, liée à un taux de dépôt d'or plus important.

Par ailleurs, il semble qu'il n'y ait pas d'influence significative de la surface sur les performances catalytiques, ce qui peut expliquer que les catalyseurs riches en Ni présentant les surfaces les plus élevées, surtout à l'état réduit, ont une activité bien inférieure. De même, pour les catalyseurs à base de zinc qui ont de faibles surfaces, mais leur activité est extrêmement importante.

Nous avons également optimisé **la concentration en HAuCl_4** . La comparaison des diffractogrammes montre d'une part que la structure HT est préservée et d'autre part l'absence des raies attribuées à l'or quelle que soit la concentration en or utilisée. Toutefois, le taux de dépôt baisse lorsque la concentration en or diminue. En effet, les résultats ont montré que les hautes concentrations en précurseur d'or conduisent à des catalyseurs plus actifs en OCO.

De même, l'influence de la **teneur en Au** sur l'activité a été également examinée. Quelle que soit la teneur utilisée, les diffractogrammes RX ont montré la présence d'une seule phase de type HT. Pour les catalyseurs supportés sur les matrices à base de nickel, la surface spécifique augmente sensiblement avec la teneur en or. L'augmentation de la surface spécifique avec la teneur en or a également été constatée pour ceux à base de zinc. Toutefois, l'activité en OCO dépend de la teneur en Au. Elle augmente avec le taux de dépôt d'or que ce soit pour les catalyseurs à base de Zn ou de Ni. Toutefois, il est important de signaler que la nature de l'interaction entre Au-support pourrait orienter différemment l'activité catalytique des NPs d'or en interaction avec le support plus particulièrement si la réaction est sensible à la structure. Nous avons montré que le dopage d'une quantité élevée en or ne change pas le type d'interaction existante (Au- Support) pour la phase à base de zinc, contrairement au cas de nickel. Au regard de ces résultats, nous pouvons prévoir qu'il y a un effet promoteur de Ni, non seulement il permet la stabilisation des AuNPs, il peut participer encore comme co-métal avec Au. Ainsi la meilleure dispersion des AuNPs et *l'importance interaction* Au-support sont les paramètres plaidants en faveur de leur activité et on peut donc parler d'un véritable effet de synergie entre Au et Ni.

Pour valider la procédure de préparation, nous avons évalué l'influence de la **nature de solvant et de l'agent de lavage** lors de l'étape de dépôt d'or sur la taille et la morphologie des AuNPs. Les résultats ont montré que le catalyseur lavé à l'eau est le plus actif même si la formation des chlorure, fortement désactivant, est totalement inhibée avec le lavage à l'ammoniaque. Globalement, les valeurs de taille des NPs trouvées sont assez proches, bien que celui lavé à l'ammoniaque ait montré une distribution plus étroite. Cette différence d'activité est alors liée essentiellement au taux de dépôt plus élevée observé pour le catalyseur lavé à l'eau.

Le dernier paramètre étudié fut le **temps d'échange** lors de l'étape de préparation. Ce paramètre influe énormément sur l'efficacité de dépôt, ainsi la taille et la morphologie des AuNPs sont considérablement affectées par la durée d'échange. Un temps d'échange très long ~24 h n'a aucun intérêt. La faible activité observée pour ce catalyseur est due essentiellement à la formation de particules d'or de grosse taille bien que le taux d'échange soit de près de 90%. Un temps d'échange court est insuffisant pour rassurer l'échange complet. Il faut 3h pour d'atteindre un pH suffisamment basique et s'assurer de l'élimination efficace du chlore résiduel et ainsi, obtenir de petites particules d'or.

Au cours de l'étude présentée dans ce manuscrit, nous avons atteint notre objectif et montré qu'un support basique pouvait être utilisée pour la génération de petites particules d'or supporté, de taille nanométrique actives en OCO. Le contrôle des conditions de synthèse des structures lamellaires utilisées comme support est un point clé pour l'obtention de petites particules d'Au.

Par ailleurs, le succès de préparer des AuNPs de caractéristiques morphologiques bien contrôlées réside essentiellement dans la réussite de la *méthode de préparation par échange anionique directe*, développée par le groupe de Pitchon et est très efficace pour l'obtention de particules d'or bien dispersées de quelques nanomètres en taille. Ce résultat est un succès car il permet de s'affranchir des méthodes de préparations usuelles ou il est nécessaire d'avoir un PIE du support compris entre 4-7.

Sur une structure dérivée d'HT à base de nickel et /ou de zinc en faible teneur, les catalyseurs à base d'or préparés présentent des performances catalytiques extrêmement intéressantes pour la réaction d'oxydation de CO. On arrive dans certaines conditions optimales à former des NPs d'or de très petite taille, plus de 90% des AuNPs ayant une taille inférieure à 4 nm. Ces deux type de catalyseurs sont parmi les meilleurs obtenus jusqu'à maintenant avec des catalyseurs de même type, et présentent une activité catalytique, d'une efficacité comparable à ceux des oxydes réductibles, largement étudiés en littérature. C'est une avancée importante dans l'étude AuNPs déposées sur un solide basique, travaux longtemps délaissés par les chercheurs et qui ouvre différentes perspectives d'application.

Quelques perspectives

À l'issue de ce travail quelques perspectives et expériences seraient à envisager :

❖ Du point de vue des applications, l'ensemble de nos résultats laisse penser à la possibilité d'utiliser les matériaux pour d'autres réactions et on pourrait songer à élargir la gamme de réactions catalysées offrant d'importantes perspectives de valorisation, telles que les réactions d'oxydation ou l'hydrogénation des hydrocarbures non-saturés comme par exemple celle de l'hydrogénation de l'acétylène, réaction primordiale pour modéliser les procédés d'hydrogénation des hydrocarbures. Les deux supports, avec Zn ou Ni, présentent certes des caractéristiques physiques assez semblables mais des propriétés catalytiques un peu différentes, ce qui peut s'avérer très intéressant en hydrogénation où les réactions sont généralement sensibles à la structure. Des tests sont déjà été réalisés avec ces catalyseurs et ont déjà donné des résultats prometteurs, en termes d'activité, sélectivité et stabilité thermique. Un autre atout

des matériaux préparés à base de nickel est le fait qu'ils présentent un très bon compromis entre surface spécifique et possibilité de réduction, avantage que nous pourrions également exploiter pour le développement d'un catalyseur efficace en réduction.

❖ Il nous paraît judicieux de poursuivre ce travail par la synthèse de nouvelles structures HDL comme par exemple les catalyseurs quaternaires $M^1-M^2-Mg-Al$ (Ni, Cu, Zn, Co, ... en proportion adéquate) ou même quinaires. Cette stratégie a connu récemment un regain d'intérêt, et constitue, à n'en pas douter, une des orientations les plus excitantes pour ce type de matériau. Un effet de synergie entre les deux métaux a également été recherché dans l'espoir d'améliorer simultanément les performances des catalyseurs à l'or, pour intégrer un système catalytique multifonctionnel.

❖ Ce travail permet d'envisager sereinement la complexification du système par l'ajout de multiples métaux, afin de stabiliser les nanoparticules d'or par un effet d'alliage entre l'or et un second métal. Il apparaît intéressant de faire un alliage entre l'or et quelques métaux précieux ou d'un mélange de nanoparticules de différents métaux nobles (Au-Pt, Au-Pd, ou Au-Pd-Pt) sur ces phases. En effet, ceci offrirait de nouvelles perspectives dans les modes de greffage des métaux. Dans cette perspective, le choix des alliages précurseurs se détermine par le type de support, par le ou les métaux nobles qui fonctionnaliseront le catalyseur : l'or pour les réactions d'oxydation, le palladium et/ou le platine pour les réactions d'hydrogénation, le ruthénium dans l'oxydation en voie humide catalytique (OVHC) des composés aromatiques, aliphatiques...

❖ Enfin, des analyses complémentaires plus approfondies sur le système abordé dans ce travail seront ainsi nécessaires pour aider à la meilleure compréhension des étapes de réaction, à identifier le type de sites actifs et de comprendre les mécanismes mis en jeu au sein de la matrice. Il serait donc intéressant de suivre plus finement ce qui se passe à l'échelle nanométrique. Cela nécessite d'autres techniques, comme par exemple technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) qui permettrait la description locale de la sphère de coordination du centre métallique, en particulier sur la distinction des chlorures liés à l'or et ceux servant de contre ion avant et après le greffage. La technique de désorption en température programmée de molécules basiques ou acides (TPD-NH₃ ou -CO₂), permettant d'obtenir des informations sur la nature et la distribution de forces des sites acides ou basiques de surface de catalyseurs. La spectroscopie infrarouge peut également donner des informations sur les sites d'adsorption à l'aide de molécules sondes dont l'adsorption est bien connue telles que le monoxyde d'azote ou le monoxyde de carbone, afin de mieux déterminer le rôle des espèces de surface dans le mécanisme de la réaction, etc.

Annexe A : **Tableaux récapitulatifs**

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base d'or supporté sur Hydroxydes doubles lamellaires. Étude préalable

Tableau III.1 : Récapitulatif des données de diffraction RX du Mg₂Al-HT en fonction du R.

Valeurs du R	Valeurs de x	I ₀₀₃ (%)	d ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₆ (°)	T ₀₀₆ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	a (Å)	c (Å)	P.C ^{1,2}
0.5	0.667	27.7	7.42	0.821	97	0.676	120	1.514	3.029	22.26	HT, AlOOH + Al(OH) ₃
1	0.500	100	7.46	0.308	259	0.310	262	1.518	3.036	22.38	HT
2	0.333	70.6	7.53	0.450	177	0.391	207	1.520	3.040	22.59	HT
3	0.250	89.4	7.63	0.344	232	0.355	228	1.527	3.054	22.89	HT
4	0.200	70.7	7.75	0.453	176	0.482	168	1.533	3.066	23.25	HT, MgCO ₃ + Mg(OH) ₂
5	0.167	54.4	7.83	0.468	171	0.519	156	1.539	3.077	23.49	HT, MgCO ₃ + Mg(OH) ₂
6	0.143	53.2	7.83	0.468	171	0.519	156	1.539	3.077	23.49	HT, MgCO ₃ + Mg(OH) ₂
7	0.125	35.8	7.835	0.495	161	0.572	141	1.538	3.077	23.50	HT, MgCO ₃ + Mg(OH) ₂

I : Intensité (%), *FHMW* est la largeur à mi-hauteur (°) ; *T*₀₀₆ est la taille moyenne des cristallites (Å) ; *P.C* : Phase cristalline ; *x* est le rapport molaire entre le cation trivalent sur le total de cations dans la solution initiale ($[Al^{3+}]/[Al^{3+}]+[Mg^{2+}]$), soit $x=1/R+1$.
N.B : Les impuretés indiquées sont en quantité majeure avec des traces des autres cités précédemment.

Tableau III.2 : Récapitulatif des données de diffraction RX du Mg₂Al-HT en fonction du pH.

Valeurs du pH	I ₀₀₃ (%)	d ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₆ (°)	T ₀₀₆ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	a (Å)	c (Å)
pH7	12.8	7.49	0.592	135	0,748	108	1.517	3.035	22.47
pH8	30	7.53	0.660	121	0,738	110	1.520	3.040	22.59
pH9	45	7.52	0.620	129	0,640	127	1.519	3.038	22.56
pH10	100	7.48	0.402	199	0,391	207	1.519	3.038	22.44
pH11	75	7.72	0.370	216	0,367	221	1.526	3.059	23.16

Tableau III.3 : Aires spécifiques, Données des paramètres cristallographiques et Valeurs de T_{50} des différents catalyseurs élaborés. Effet du rapport molaire.

Rapport molaire	pH ^a	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	l ₀₀₃ (%)	d ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₆ (°)	T ₀₀₆ (Å)	a (Å)	c (Å)	T ₅₀ (°C)	d _{Au} ^b
1	7.1	62.5	0.65	411.2	64	7.53	0.272	294	0.258	314	3.040	22.59	124.9	3.6
2	7.7	58.8	0.68	502.1	100	7.60	0.244	328	0.250	324	3.046	22.80	153	3.6
3	8.0	59.8	0.75	607.5	63	7.75	0.266	300	0.268	303	3.060	23.25	<<	3.7
4	8,4	61.0	0.64	469.5	37.5	7.88	0.328	243	0.377	215	3.077	23.64	<<	3.8
5	8.5	60.0	0.61	356.1	77	7.93	0.251	317	0.299	271	3.082	23.79	<<	-

^a : pH final après l'ajout du Mg₈Al-HT à la solution d'or ;

V_p et D_p : Volume et taille des pores de la branche de désorption calculés par la méthode de BJH ;

T₅₀ : Température à laquelle le taux de conversion du CO vaut 50% ;

^b : Taille des particules d'or (nm) estimée par l'analyse MET selon le travail de Chang et coll. ³.

Tableau III.4 : Analyse élémentaire, Aires spécifiques, Paramètres de maille et Températures de demi-conversion (T₅₀) pour l'oxydation totale de CO des catalyseurs élaborés. Influence du pH de coprécipitation.

Valeur du pH	%Au (% en pds)	T _D (%) ^a	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	l ₀₀₃ (%)	d ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T ₀₀₃ (Å)	FHMW ₀₀₆ (°)	T ₀₀₆ (Å)	a (Å)	c (Å)	T ₅₀ (°C)
7	1.10	55.0	260.0	0.59	194.3	17	7.51	0.415	192	0.429	189	3.040	22.53	181
8	0.88	44.0	67.4	0.48	255.6	29.5	7.56	0.613	130	0.697	116	3.042	22.68	210
9	0.85	42.5	193.0	1.30	247.1	36	7.53	0.5956	134	0.642	126	3.041	22.59	<<
10	0.71	35.5	59.1	0.28	288.1	77	7.55	0.377	212	0.383	212	3.040	22.65	150.5
11	0.51	25.5	74.2	0.88	476.2	100	7.53	0.349	229	0.337	241	3.041	22.59	153

^a : Efficacité dépôt d'or ou Taux de dépôt (%); Teneur théorique en Au (en poids) est de 2% ; S_{BET} : Surface spécifique (m²/g) ;

V_p : Volume des pores (cm³/g) ; D_p : Taille des pores (Å) de la branche de désorption selon la méthode de BJH.

Tableau III.5 : Comparaison des données cristallographiques de diffraction des rayons X des différentes phases M^{II}/Mg_{1-y} -HT synthétisées à différentes teneurs en métal, en respectant un rapport $M^{II}_{\text{totaux}}/Al = 2$.

Support	M^{II} (%)	I_{003} (%)	d_{003} (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T_{003} (Å)	a (Å)	c (Å)	Support	M^{II} (%)	I_{003} (%)	d_{003} (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T_{003} (Å)	a (Å)	c (Å)
Ni _{0.1} /Mg _{0.9} -HT	10	60	7.39	0.507	158	3.032	22.17	Cu _{0.1} /Mg _{0.9} -HT	10	80	7.46	0.474	169	3.038	22.38
Ni _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	41	7.44	0.755	106	3.025	22.32	Cu _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	100	7.44	0.410	195	3.046	22.32
Ni _{0.8} /Mg _{0.2} -HT	80	47	7.38	0.651	123	3.002	22.14	Cu _{0.8} /Mg _{0.2} -HT	80	79	7.47	0.435	184	3.007	22.41
Ni ₁ -HT	100	100	7.42	0.508	157	3.021	22.26	Cu ₁ -HT	100	4.5	5.63	0.687	117	2,997	16,89
Zn _{0.1} /Mg _{0.9} -HT	10	66.5	7.51	0.300	266	3.041	22.53	Mn _{0.1} /Mg _{0.9} -HT	10	100	7.49	0.376	212	3.039	22.47
Zn _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	56	7.50	0.502	159	3.050	22.50	Mn _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	7.0	7.46	0.549	146	3.053	22.38
Zn _{0.8} /Mg _{0.2} -HT	80	100	7.49	0.357	224	3.059	22.47	Mn _{0.8} /Mg _{0.2} -HT	80	1.4	7.55	0.474	170	3.060	22.65
Zn ₁ -HT	100	81.5	7.41	0.378	21	3.062	22.23	Mn ₁ -HT	100	0.75	7.82	0.401	213	3.057	23.46
Co _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Fe _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd

M^{II} : Teneur en métal inséré, % en mole ; I : Intensité des raies ;

T_{003} : Taille moyenne des cristallites du pic le plus intense(003), **nd** : Non-détectée.

NB: les intensités des supports à base de Co et de Fe sont comparées à celle du Mg₂Al-HT.

Tableau III.6 : Comparaison des données de diffraction R X, Aires spécifiques, pH final, Données d'analyse thermogravimétrique et récapitulatif des résultats obtenus en oxydation de CO pour les différentes matrices étudiées. $M^{II}/Mg=50\%$ en mole.

Supports	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)	P (%)	Catalyseurs	pH _f	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)	P (%)	d_{003} (Å)	FHMW ₀₀₃ (°)	T_{003} (Å)	a (Å)	c (Å)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
Mg ₂ Al-HT*	53.9	0.29	226.2	44	Au-Mg ₂ HT*	7.7	59.1	0.28	288.1	39	7.51	0.401	199	3.039	22.53	151	<<
Zn _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	32.4	0.11	220.9	37	Au-Zn _{0.5} /Mg-HT	6.2	37.3	0.12	211.1	33	7.47	0.362	221	3.050	22.41	48.75	202
Ni _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	137.3	0.45	113.3	39	Au-Ni _{0.5} /Mg-HT	7.5	169.6	0.61	116.3	38	7.47	0.722	111	3.026	22.41	135.3	202
Mn _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	66.7	0.27	227.3	nf	Au-Mn _{0.5} /Mg-HT	9.5	83.6	0.38	218.0	34	7.54	0.361	221	3.055	22.62	181.5	260
Cu _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	47.8	0.16	224.6	nf	Au-Cu _{0.5} /Mg-HT	7.3	50.3	0.15	201.7	33	7.51	0.322	248	3.050	22.53	121.4	170
Fe _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	91.6	0.27	201.1	nf	Au-Fe _{0.5} /Mg-HT	8.5	118.5	0.43	231.8	30	7.31	0.636	126	3.020	21.93	144.3	280
Co _{0.5} /Mg _{0.5} -HT	32.22	0.0935	204.2	nf	Au-Co _{0.5} /Mg-HT	6.8	38.00	0.291	484.9	35	7.43	0.264	303	3.047	22.29	127.4	202

* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents ; **nf** : Non-fait.

pH_f : pH final de la solution d'or ; P : Perte de Masse totale calculée par l'analyse ATG-TD.

Chapitre IV : Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du matériau cible. Optimisation des conditions de préparation des catalyseurs

Tableau IV.2: Caractéristiques structurales et texturales des différents supports et catalyseurs d'or préparés (Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT). Influence de la teneur en Ni.

Ni/(Ni+Mg) (%)	d ₀₀₃ (Å)		FWHM ₀₀₃ (°)		Paramètres de maille				T ₀₀₃ (nm)		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)			Vp (cm ³ .g ⁻¹)			Dp (Å°)		
	support	catalyser	support	catalyser	a (Å)		c (Å)		support	catalyser	support	catalyser	cat.red	Support	catalyser	cat.red	support	catalyser	cat.red
0	7.50	7.56	0.424	0.359	3.038	3.040	22.48	22.68	188	222	54	59	60	0.29	0.28	0.31	299.3*	281.4	294.8
1	7.52	7.54	0.305	0.257	3.037	3.038	22.56	22.62	262	311	38	43	nf	0.11	0.12	nf	321.7	275.2	nf
6	7.50	7.56	0.340	0.269	3.034	3.039	22.51	22.68	235	297	54	62	62	0.26	0.28	0.28	290.0	275.1	245.1
10	7.39	7.59	0.508	0.365	3.031	3.039	22.17	22.69	176	201	74	85	87	0.27	0.33	0.30	196.0*	203.4*	187.5
50	7.43	7.56	0.661	0.607	3.019	3.030	22.13	22.69	121	132	125	131	149	0.40	0.42	0.47	119.6*	118.4	120.4
80	7.48	7.54	0.477	0.446	3.022	3.025	22.44	22.63	167	179	87	92	239	0.26	0.34	0.32	186.3*	212.6	178.5
100	7.45	7.54	0.464	0.434	3.019	3.028	22.35	22.61	172	192	102	101	256	0.78	0.31	0.31	287.8*	227.8	166.6

* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents(chapitre III) ; **Cat.red** : catalyseur réduit à 300°C/1.5h ;

Vp et Dp le volume et la taille des pores sont calculés par la méthode de BJH de la desorption ; **nf** : échantillon non fait.

Tableau VI.5 : Caractéristiques des différents supports et catalyseurs Au-Ni_y/Mg_{1-y}HT préparés en fonction de la teneur en nickel : Composition chimique (ICP-AES), Teneur réelle en métal inséré, Taux de dépôt de l'or, Données d'analyse ATG, Analyse quantitative H₂-TPR, et Résultats catalytiques.

Catalyseur	Ni/(Ni+Mg) ^a (%)	Mg ^a (%)	M ^{II} /Al	% Au ^b (pds)	T _D (%)	Zones de perte de masse ATG				H ₂ consom. μmol.g ⁻¹		pH		T ₅₀ (°C) ^c
						25-200°C (%T)	Perte totale (%)	25-200°C (%T)	Perte totale (%)	support	catalyseur	Solu.	Solu. + HT	
Au-Mg₂HT*	0	100	2.53	1.22	61	15(223)	42.94	14.3 (219)	40.5	270	697	2.60	7.71	135
Au-Ni_{0.01}/Mg_{0.99}HT	1.1	98.9	nf	1.18	59	14.69(240)	43	14.57(240)	41.77	443	1676	2.66	6.97	82
Au-Ni_{0.06}/Mg_{0.94}HT	6.6	93.4	2.30	1.33	66.5	15.12(239)	42.86	14.47(238)	41.56	1330	1927	2.68	6.95	52
Au-Ni_{0.1}/Mg_{0.9}HT	10.5	89.5	2.40	1.62	81	14.78 (232)	42.17	14 (220)	40.5	1723	2733	2.60	6.76	62
Au-Ni_{0.5}/Mg_{0.5}HT	52.4	47.6	nf	1.67	83.5	14.71(227)	39	14.23 (222)	39	4581	8705	2.66	6.52	104
Au-Ni_{0.8}/Mg_{0.2}HT	81.3	18.7	nf	1.95	97.5	13.61(232)	36	12.5(225)	35	63722	10397	2.66	5.32	165
Au-Ni₁HT	100	0	nf	1.78	89	13.42 (233)	34.27	12(229)	33.5	7532	11351	2.66	4.90	176

^a estimée par ICP en mole ; ^b estimée en masse ; T_D : Taux de dépôt ; **solu** : Solution de HAuCl₄ ; ^c : T₅₀ du catalyseur réduit. ; * Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents ; **nf** : Non-fait.

Tableau IV.14 : Données cristallographiques d'analyse DRX, Aires spécifiques, Volume et Taille des pores déterminés par BET des différents catalyseurs (Au/Zn_yMg_{1-y}AlHT), avant et après dépôt de l'or en fonction rapport molaire Zn/Mg.

Zn/(Zn+Mg) (%)	d ₀₀₃ (Å)		FWHM ₀₀₃ (°)		Paramètres de maille				T ₀₀₃ (nm)		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)			Vp (cm ³ .g ⁻¹)			Dp (Å)		
	support	catalyser	support	catalyser	a (Å)		c (Å)		support	catalyser	support	catalyser	cat.red	Support	catalyser	cat.red	support	catalyser	cat.red
					support	catalyser	support	catalyser											
0	7,49	7,56	0,424	0,359	3,038	3,040	22,48	22,68	188	222	54	59	60.0	0,29	0,28	0.310	299.3	281.4	294.8
10	7.51*	7.56	0.300	0.230	3.041	3.044	22.53	22.69	266	347	28.2	30.9	32.9	0.072	0.077	0.1065	207.1	205.5	240.5
50	7.50*	7.52	0.502	0.271	3.050	3.050	22.50	22.57	159	295	32.3	35.1	44.6	0.096	0.087	0.155	234.3	211.7	286.9
80	7.49*	7.53	0.357	0.268	3.059	3.061	22.47	22.60	224	298	26.7	29.4	109.1	0.067	0.081	0.112	219.8	238.1	219.2
100	7.41*	7.51	0.378	0.335	3.062	3.065	22.23	22.53	211	238	28.8	32.3	111.8	0.075	0.069	0.133	208.56	221.6	396.9

* Echantillons déjà présentés dans les paragraphes précédents (chapitre III) Tab III.5 ; Cat.red : catalyseur réduit à 300°C/1.5h .

Tableau IV.15 : Composition chimique (ICP-AES), Données quantitatives de la consommation d'H₂ et de d'Analyse thermogravimétrique de Au/Zn_yMg_{1-y}HT dérivés d'HT élaborés, avant et après dépôt de l'or à teneurs variables en Zinc.

Catalyseur	Zn/(Zn+Mg) (%) en mole	Mg%, en mole	% Au ^a (pds)	T _D , (%)	Zones de perte de masse ATG				H ₂ consom. μmol.g ⁻¹		T ₅₀ (°C) ^b
					25-200°C (%T)	Perte totale (%)	25-200°C (%T)	Perte totale (%)	support	catalyseur	
Au/Mg-HT	0	100	1.22	61	13.86(225)	43	14.6(221)	41.36	270	697	135
Au/Zn_{0.1}Mg_{0.9}-HT	8.46	91.5	1.51	75.5	15.82(233)	41.2	13.3(228.6)	40.74	849.9	2351.2	51
Au/Zn_{0.5}Mg_{0.5}-HT	46.65	53.35	1.84	92	15.5(230)	35.3	14.2(215.6)	36.05	3876.9	3954.0	43.9
Au/Zn_{0.8}Mg_{0.2}-HT	77.1	22.91	1.98	99	15.2(217)	33.2	14.9(210)	33.92	3950.9	3495.5	69.4
Au/Zn₁-HT	100	0	2.02	101	15.53(194)	31.9	15.1(195)	31.88	3592.8	4180.3	84.8

^a estimée par ICP ; T_D : L'efficacité de dopage ; ^b : T₅₀ du catalyseur réduit.

Références Bibliographiques

1. H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, *Angewandte Chemie* **1977**, 16, 265.
2. A. De Roy, J. P. Besse, P. Bondot, *Materials Research Bulletin* **1985**, 20 (9), 1091-1098.
3. C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 332, 216-224.

Annexe-B :

Techniques expérimentales d'analyse utilisées

Annexe-B : Techniques expérimentales d'analyse utilisées.....	250
B.1. L'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	2500
B.2. Mesures de la surface spécifique (Méthode BET).....	250
B.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	253
B.3. Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD/TG).....	255
B.4. Réduction en Température Programmée (RTP-H₂).....	255
B.5. Analyse microstructurale	256
<i>B.5.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	256
<i>B.5.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)</i>	258
B.6. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX).....	260
B.7. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	262
Références bibliographiques	266

Annexe-B : Techniques expérimentales d'analyse utilisées

Les principales techniques d'analyse utilisées lors de cette étude sont déployées ci-dessous. Toutes ces caractérisations ont été effectuées à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé du CNRS (*ICPEES*), à Strasbourg, France.

B.1. L'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

B.1.1. Principe

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, *ICP-AES*) est basé sur la formation de plasma dans un flux d'argon. Le plasma, constitué de molécules d'argon ionisé, atteint des températures comprises entre 6000 et 8000 K. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions. Les résultats sont réceptionnés sous la forme de teneurs massiques en éléments. Avant le dosage, les échantillons subissent d'abord une minéralisation complète en solution aqueuse (dissolution de la poudre), via une attaque acide oxydante à chaud. Généralement en présence d'un mélange d'acides (HF, HCl et HNO₃) et l'eau ultra pure. Les métaux passent en solution qui est ensuite analysée et le dosage chimique en lui-même est ensuite effectué sur un appareil à émission atomique (*ICP*). L'échantillon liquide est d'abord nébulisé puis envoyé dans un plasma d'argon chauffé.

B.2. Mesures de la surface spécifique (Méthode BET)

La méthode généralement adoptée, connue sous le sigle BET, utilisant l'adsorption de gaz à basse température est fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller ¹ (noms des trois initiateurs de la technique, 1938). Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz, la détermination des quantités de gaz adsorbés/désorbés en fonction de la pression partielle permet d'obtenir une courbe isotherme dont la forme et l'exploitation numérique permet de déterminer la distribution et la forme des pores.

B.2.1. Les différents types d'isothermes

Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (*Figure B-1*) où la nature de l'isotherme est liée à la porosité du solide ¹⁻³.

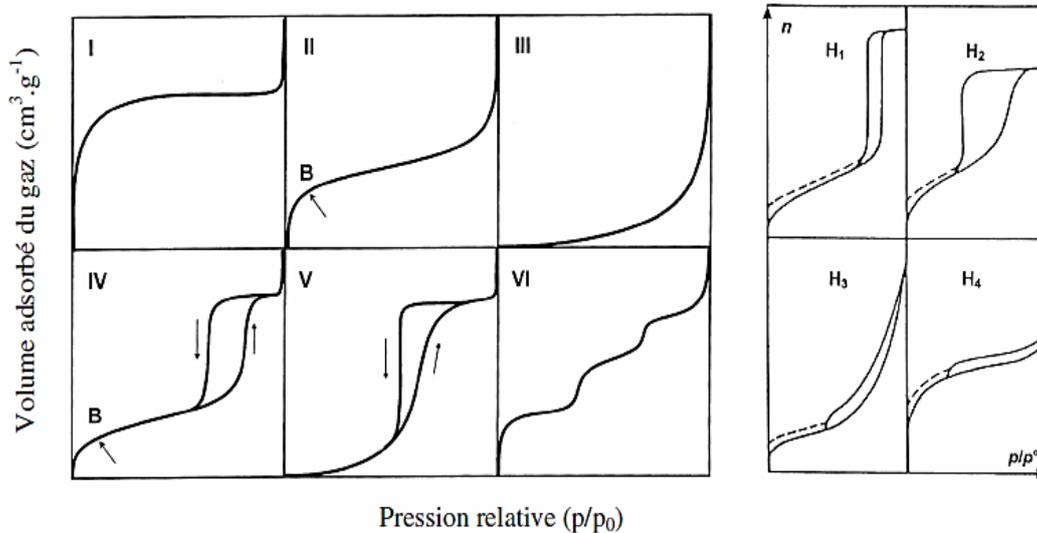


Figure B.1 : – Différents types d'isothermes d'adsorption (gauche) et de boucles d'hystérèse (droite), selon la classification de l'IUPAC⁴.

– **Le type I** est obtenu sur des solides microporeux (diamètres de pores ≤ 2 nm) ; – **Les types II et III** sont caractéristiques de solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type **III**, est très rare et lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle avec faible interaction avec adsorbât-adsorbant ; – **Les types IV et V** sont représentatives des solides mésoporeux (ϕ compris entre 2 et 50 nm). Le type **V** est très rare, il est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment-nulle ; – L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, caractéristique d'adsorption en multicouche par paliers sur une surface très uniforme sur laquelle les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

B.2.1.1. Le phénomène d'hystérèse

Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à celle d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (**Figure B-1**).

- La boucle d'hystérèse de **type H1** correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et de taille uniforme.
- Le **type H2** est répandu d'une forme de pores dite en « bouteille à encre » (ink-bottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- Les **types H3** ; assez rare, et **H4** sont obtenus avec des pores irréguliers en fentes (slit-shaped) avec une taille non uniforme, et dans le cas de pores en feuillets.

B.2.2. Détermination de la surface spécifique : la théorie BET

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenue. Cette théorie aboutit alors à l'équation (1) suivante ; dite équation de BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c V_{mono}} + \frac{c - 1}{c V_{mono}} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Équ. 1}$$

Où, P : Pression d'équilibre d'adsorption (kPa) ; P_0 : Pression à saturation à la température de l'expérience (kPa) ; V : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide à une pression P et une température T (K), (cm^3 , CNTP) ; V_{mono} : Volume de gaz adsorbé par unité de masse d'adsorbant nécessaire au recouvrement d'une monocouche complète (cm^3 , CNTP) et c : Constante d'adsorption du gaz utilisé (sans dimension) ou coefficient BET, noté plus loin C_{BET} , et qui est approximé par l'équation :

$$C_{BET} = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)} \quad \text{Équ. 2}$$

Avec,

E_1 est l'énergie d'adsorption du gaz de la monocouche ou première couche et E_L , est l'énergie des suivantes assimilée à celle de liquéfaction de l'azote.

Le paramètre C_{BET} qui est un indicateur de polarité de surface, permet quant à lui de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface. Ainsi, une valeur de 100 à 150 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe. Ainsi la surface spécifique et le paramètre C_{BET} peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant la partie gauche de la fonction BET (Équ. 2) en fonction de P/P_0 pour des pressions relatives allant de 0.05 à 0.35. Sur la partie linéaire du tracé, une régression linéaire donne la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite des moindres carrés. On en tire les valeurs de V_{mono} , et du coefficient C_{BET} . La surface spécifique est alors obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$S_{BET} = V_{mono} A_m N_A / V_{N_2} m \quad \text{Équ. 3}$$

Où, V_{mono} est le volume de la monocouche (cm^3) ; N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022 * 10^{23}$) ; A_m est la surface recouverte occupée par une molécule d'azote exprimée en m^2 ($16,27 \text{ \AA}^2$) ; V_{N_2} est le volume molaire de l'azote dans les CNTP ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$) et m la masse du solide (g).

B.2.3. Méthode B.J.H (mésoporosité) : Répartition de la taille des pores

À partir de l'isotherme de la branche de désorption, on peut déduire la répartition de la taille des pores, en utilisant la méthode B.J.H. (Barret, Joyner et Halenda) dans le cas de solides mésoporeux. En effet, ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre le rayon de pores d'un solide et la pression relative. Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)} \quad \text{Équ. 4}$$

Avec, rp : Le rayon de pore ; t : L'épaisseur de la couche adsorbée et C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée.

B.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

B.2.1. intérêt

La diffraction des rayons X (**DRX**) a été utilisée afin d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon, ainsi de vérifier l'état de leur pureté et de leur cristallinité.

B.2.2. Principe

La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ . Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite (**Équ. 5**), le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme alors le diffractogramme.

B.2.2.1. La relation de Bragg

La diffraction du rayonnement monochromatique ($K\alpha$), sur les différentes familles de plans réticulaires séparées par une distance d , obéit à la relation de **Wulff-Bragg** ⁵ :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad \text{Équ. 5}$$

Avec, d_{hkl} : La distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; exprimée en Å ; θ : L'angle d'incidence des rayons X (degré) ; λ : La longueur d'onde du rayonnement incidente (Å) (pour $K\alpha$ du cuivre, $\lambda=1,5418$ Å) ; n est l'ordre de réflexion (nombre entier).

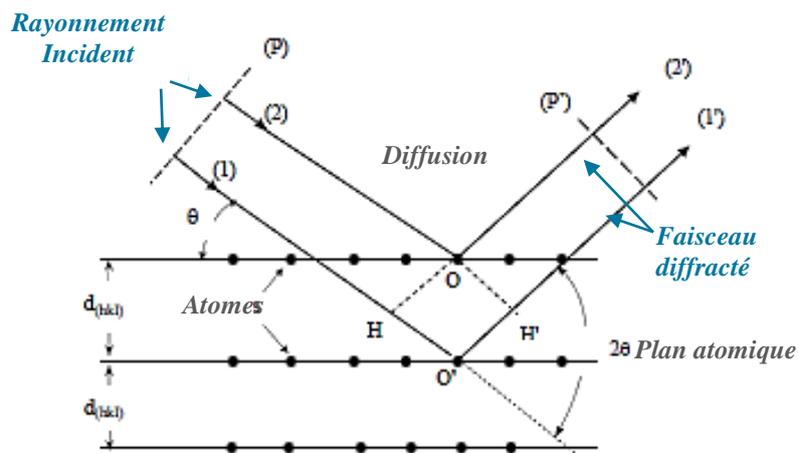


Figure B.2 : – Principe de la loi de Wulff-Bragg.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

B.2.2.1. Application de la formule de Debye-Scherrer

Il est également possible, grâce aux diffractogrammes, d'évaluer la taille des cristallites selon une direction (hkl). Cette évaluation peut se faire en appliquant la formule de Scherrer ⁶, selon l'équation suivante :

$$T_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad \text{Équ. 6}$$

Où,

T_{hkl} : Taille des cristallites dans la direction [hkl] (en Angström) ;

k : Constante de Scherrer (égal à 0,9 lorsque la largeur est à mi - hauteur) ;

λ : Longueur d'onde de l'onde du rayonnement incident (en Angström) ;

β : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction relatif au plan réticulaires (hkl), en radian ;

θ : L'angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

B.2.2. Instrumentation

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (*Figure B-3*).

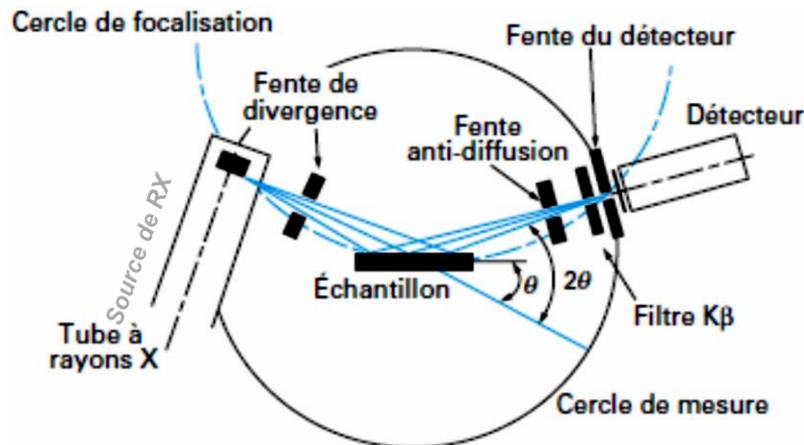


Figure B.3 : –Schéma du principe du diffractomètre de poudres.

Les poudres, finement broyées sont déposées en fine couche uniforme sur une plaque de verre que nous plaçons ensuite sur le porte-échantillon circulaire plan. Le porte-échantillon est placé au centre du dispositif expérimental. La source et l'échantillon sont gardés immobiles tandis que le détecteur se déplace par rotation autour de l'échantillon, l'angle parcouru par le détecteur correspond donc à 2θ . Le faisceau de rayons X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction (2θ) qui sont la base de l'analyse. L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-

rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques, le traitement des données de mesure,...

B.3. Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD/TG)

B.3.1. intérêt

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse d'un échantillon sous atmosphère contrôlée (air, oxygène, argon, hélium...). Elle permet dans notre cas d'estimer la température limite pour détruire la structure lamellaire. Celle thermique différentielle (ATD) permet, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformations physiques ou chimiques (exothermes et endothermes) susceptibles d'affecter l'échantillon au même programme de température contrôlée.

B.3.2. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé permet d'effectuer, sous atmosphère contrôlée, simultanément l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle. Le système se compose d'un four dans lequel est installé une microbalance, relié à un capteur de température ; l'enceinte du four est reliée à un système d'alimentation en gaz. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine, cette dernière est disposée sur la microbalance, puis introduite dans four. L'ensemble est ensuite enfermé dans le four et est soumis à un balayage de gaz à un débit, permettant de soumettre l'échantillon à un cycle de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant l'évolution de sa masse. La microbalance, très sensible, mesure de manière très précise la variation de poids, en continu, en fonction d'une élévation graduelle de la température. La perte de masse qui est enregistrée est corrigée par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur une coupelle vide.

B.4. Réduction en Température Programmée (RTP-H₂)

B.4.1. Intérêt

La réduction en température programmée (*Temperature Programmed Reduction, TPR.*) est une technique permettant de déterminer la nature des phases réduites formées et leurs températures de réduction, d'évaluer la quantité d'hydrogène chimisorbée du métal réduit ou la réductibilité, d'apprécier quantitativement leur degré d'oxydation ainsi d'identifier la nature d'interaction existante métal-support...

B.4.2. Principe et Dispositif expérimental

Le principe de la RTP consiste à suivre l'évolution de la consommation d'hydrogène par une quantité connue de catalyseur introduit dans un réacteur en quartz à lit fixe, en forme U, placé dans un four et soumis à une rampe de température.

Le dispositif expérimental (voir **Figure B-4**) comporte trois circuits gazeux : H₂ et un gaz inerte, He ou Ar, comme gaz diluant. Un thermocouple est monté sur la paroi du réacteur au niveau du lit catalytique. L'adsorption de l'effluent gazeux (flux d'hydrogène), après piégeage de l'eau formée sur un tamis moléculaire, est suivie par un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) couplé à un enregistreur. La température et la quantité d'hydrogène consommée sont enregistrées de manière continue. Ainsi la quantité d'hydrogène consommé est tracée en fonction de la température de réduction.

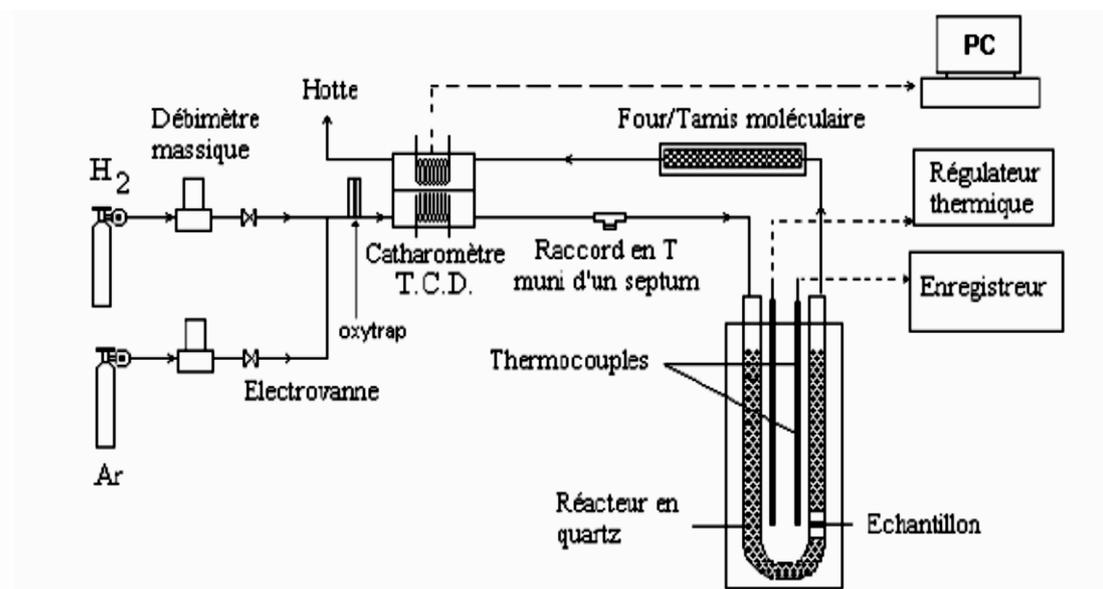


Figure B.4 : – Schéma du montage de RTP.

B.5. Analyse microstructurale

B.5.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB¹) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, et pouvant fournir des informations sur leur morphologie et leur composition chimique. Cette technique a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses ainsi elle nous a permis d'avoir une idée globale de la dispersion de l'Au. Elle a été complétée par une caractérisation MET des AuNPs, afin d'identifier leur distribution et d'estimer leur taille.

¹ On trouve aussi souvent le sigle anglais SEM *Scanning Transmission Microscope*.

a. Interaction électrons-matière

Lorsque le faisceau incident illumine l'échantillon, plusieurs interactions se produisent entre les électrons et les atomes de l'échantillon, et par conséquent différents types de radiations pouvant être émises, suivant le schéma :

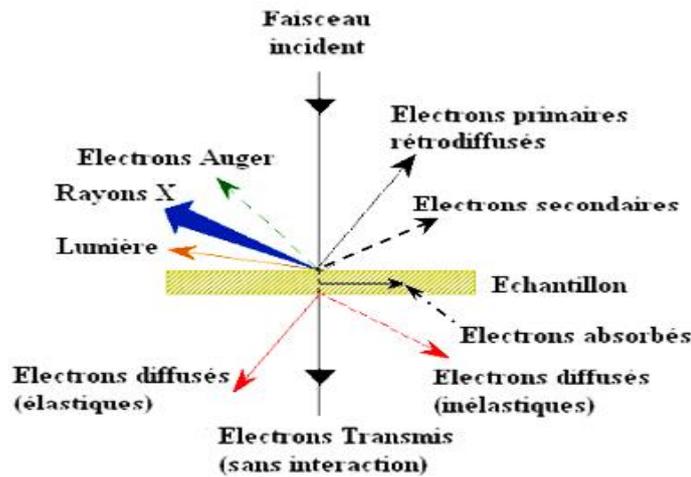


Figure B.5 : – Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

De plus, l'interaction électrons-matière est complexe. Elle fait intervenir plusieurs types d'interactions (**Figure B-5**) :

- *des processus élastiques* où les électrons ne perdent pas d'énergie. Après la traversée de l'échantillon, les électrons élastiques se décomposent en deux contributions : le faisceau transmis (pas d'interaction avec l'objet) et les faisceaux diffractés par les plans cristallins du matériau. Ces interactions sont utilisées en imagerie conventionnelle, en imagerie haute résolution et en diffraction.
- *des processus inélastiques* qui conduisent à des pertes d'énergie des électrons transmis, des transferts d'énergie produisant des électrons secondaires et des électrons Auger, des phénomènes de désexcitation produisant des photons X (domaine de l'analyse X). . .

b. Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage analyse alors les électrons secondaires émis et rétrodiffusés issus du bombardement du catalyseur par un canon à électrons ; ce canon, installé tout en haut dans la colonne et étant soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 10-15 kV, produit un faisceau d'électrons (sources d'électrons,) qui est ensuite focalisé en une fine sonde, de moins de 4 nm de diamètre, sur l'échantillon par plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseur). La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion réalisé par quatre bobines électromagnétiques, ce qui génère un balayage du faisceau électronique dans un plan

parallèle à la surface étudiée. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. En dehors d'autres interactions avec l'échantillon, des électrons secondaires sont ainsi produits. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de faible énergie (< 50 eV), qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires ; formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (**Figure B-6a**), qui amplifie le signal. Les signaux provenant des détecteurs produisent sur un écran fluorescent une image en noir et blanc.

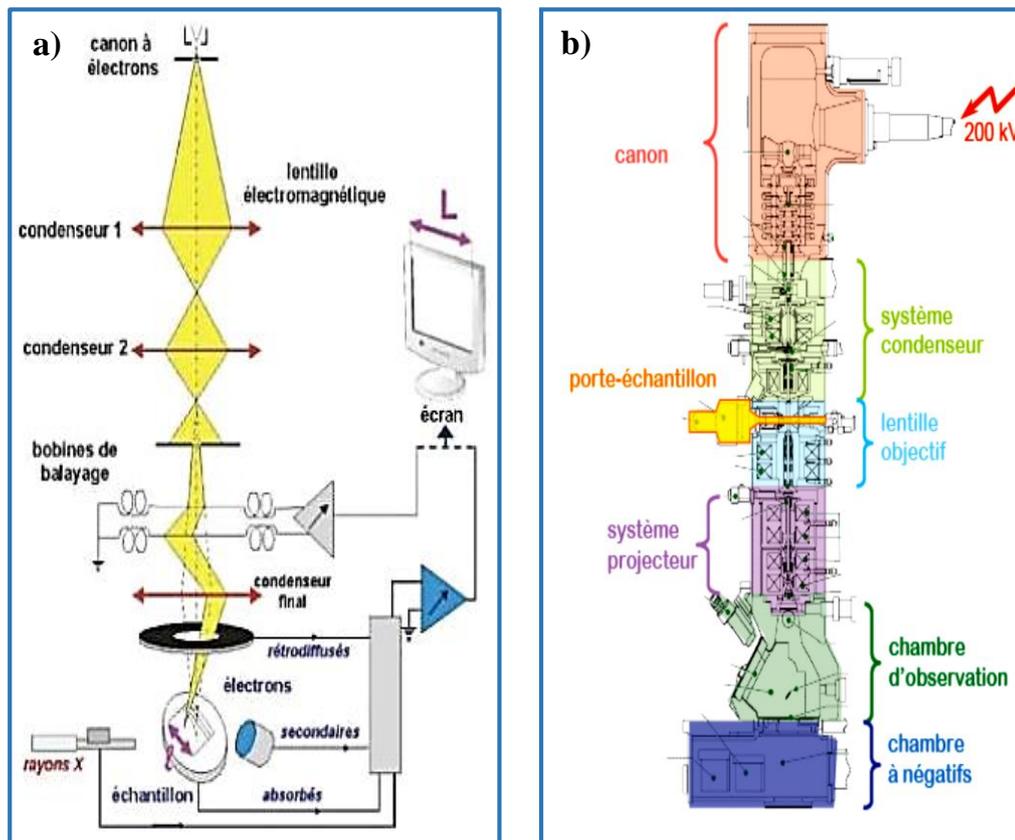


Figure B.6 : – Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope électronique **a)** à balayage et **b)** en transmission.

B.5.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

a. Intérêt

La Microscopie électronique à transmission (MET) s'est avérée être la meilleure technique de caractérisation des NPs d'or supporté. Elle permet de donner des informations sur la topographie et une observation directe de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique, ainsi leur état d'agrégation. Cette technique de caractérisation permet, à travers une étude statistique de

l'échantillon, d'estimer la taille moyenne ainsi que la dispersion des particules d'or déposé sur la surface de support. Pour ce dernier point, nous avons effectué des comptages sur au moins 100 particules afin d'avoir des statistiques fiables.

b. Dispositif

Un microscope électronique à transmission est composé de plusieurs parties (**Figure B-6b**) :

- ❖ **Le système d'illumination** comprend *le canon à électrons* ; assure la production des électrons et leur accélération, *les lentilles condenseurs et le diaphragme condenseur* ; sert à condenser le faisceau électronique de manière à éclairer une zone très petite de l'échantillon.
- ❖ **Le porte échantillon et l'échantillon** : L'échantillon est situé dans l'entrefer de la lentille objectif. Il est placé à l'intérieur d'un disque ou d'une grille métallique de 3 mm de diamètre.
- ❖ **Un système de pompes** pour assurer le vide (autour de 10^{-4} Pa) à l'intérieur du microscope, faciliter le déplacement des électrons dans la colonne, isoler électriquement l'accélérateur et préserver l'échantillon contre l'oxydation,
- ❖ **Les lentilles** : Diverses lentilles électromagnétiques sont employées pour focaliser le faisceau électronique. Parmi, on trouve : - *les lentilles condenseurs* assurent le transfert du faisceau électronique entre le canon et l'échantillon. - *la lentille objectif*, dans l'entrefer de laquelle on place l'échantillon, est sans aucun doute la lentille la plus importante. Elle détermine les performances du microscope. C'est en effet elle qui donne la première image agrandie ou le premier diagramme de diffraction de l'échantillon. - *Les lentilles situées après l'objectif* ont pour fonction d'agrandir l'image formée par ce dernier (image ou cliché de diffraction) et de projeter l'image finale sur l'écran fluorescent, ou sur des films photosensibles.
- ❖ **Le système projecteur** : assure les grossissements jusqu'à une valeur de l'ordre de million et permet de transférer l'image issue de la lentille objectif sur l'écran d'observation.
- ❖ **L'acquisition du signal** : observation de l'échantillon sur un écran d'ordinateur. Si le microscope est équipé d'une caméra numérique, des images numériques peuvent être sauvegardées sinon des clichés argentiques seront réalisés.

c. Principe

Son principe de fonctionnement consiste à diriger un faisceau d'électrons sur un objet. Cet objet, selon sa densité électronique, diffusera plus ou moins les électrons du faisceau et seuls les électrons transmis seront détectés. Lorsque le faisceau d'électrons passe à travers l'échantillon, une première image est alors formée par la lentille objectif. Le système d'imagerie permet d'agrandir et de traiter cette première image, il est constitué de plusieurs lentilles (intermédiaires et projecteurs) et de l'écran phosphorescent.

Modes de fonctionnement

Suivant l'information recherchée, le microscope peut fonctionner suivant deux modes : image et diffraction. Lorsque la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet : c'est le *mode image* (**Figure B-7a**). Si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction des électrons par l'échantillon : c'est le *mode diffraction* (**Figure B-7b**).

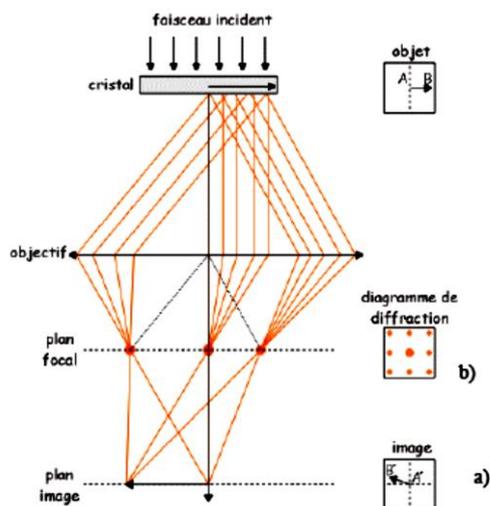


Figure B.7 : – Schéma partiel du microscope électronique en transmission, illustrant a) les modes image et b) diffraction.

B.5.2.1. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MET

Grace à une très bonne sélectivité spatiale d'analyse (de l'ordre du nm) l'analyse EDX couplée au MET est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon et de les quantifier de manière relative.

Son principe repose sur le fait que l'émission d'un rayonnement X provenant de la désexcitation d'un atome, préalablement excité par un faisceau d'électrons, est caractéristique de cet atome. On va donc pouvoir identifier les différentes espèces atomiques présentes dans l'échantillon en irradiant ce dernier par le faisceau d'électron du MET et en détectant le rayonnement X, on va ainsi déterminer la composition atomique de nos échantillons.

B.6. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser, en énergie, les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de coeur, ainsi qu'aux électrons de valence. L'énergie de liaison d'un niveau de coeur, qui constitue le mode d'exploitation principal de cette

technique, est spécifique de l'atome (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés, fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation...

B.6.1. Principe ⁷

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 B-8**). Ces photoélectrons sont éjectés avec une énergie cinétique satisfaisant la loi :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_e \quad \text{Équ. 7}$$

Où,

E_C correspondant à l'énergie cinétique du photoélectron, $h\nu$ à l'énergie du rayon incident, E_L à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique du photoélectron par rapport au niveau de Fermi et Φ_e est le travail de sortie nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en eV).

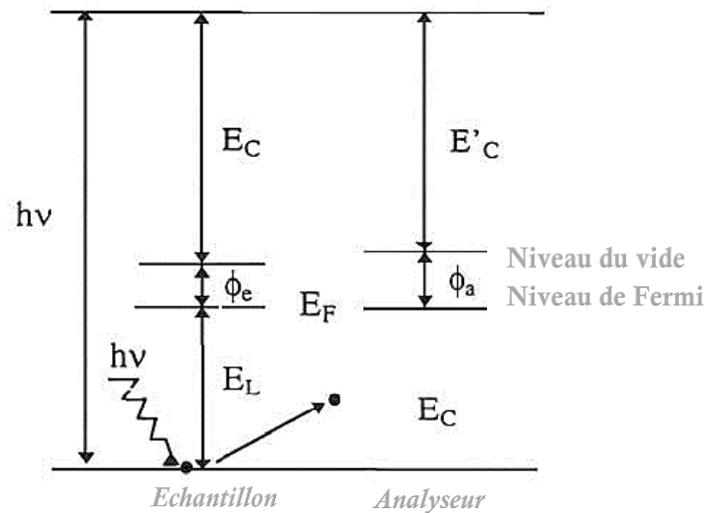


Figure B.8 : – Principe de la spectroscopie SPX.

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Il peut exister une différence entre le travail de sortie 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 :

$$E_{C'} = h\nu - E_L - \Phi_a \quad \text{Équ. 8}$$

Où, Φ_a est le travail de sortie du spectromètre.

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison, qui est une constante physico-chimique de l'élément.

B.6.1. Dispositif expérimental

L'appareillage se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie pour les photoélectrons et d'un détecteur électronique. L'analyse et la détection des photoélectrons exigent que l'échantillon, sous forme de pastille déposé sur une porte échantillon, soit placé dans une chambre sous vide élevé, à température ambiante, avant d'être analysé. Les effets de charge induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents). De plus une correction de l'énergie de liaison a été effectuée en prenant comme référence la raie Al_{2p} à 74.6 eV. Les sources de rayons X fréquemment utilisées sont le magnésium $Mg_{K\alpha}$ (1253,6 eV) et l'aluminium $Al_{K\alpha}$ (1486.6 eV). L'énergie des photoélectrons est analysée par un analyseur électrostatique, et les photoélectrons sont détectés par un tube de multiplicateur d'électrons ou par un détecteur mutlicanal. L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres obtenus. Ainsi les signaux des spectres sont enregistrés en fonction des énergies de liaisons (E_L) exprimées en eV.

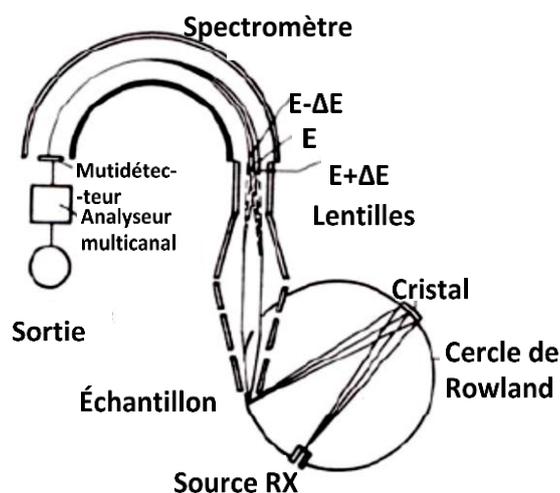


Figure B.9 : – Schéma de l'appareillage de SPX.

B.7. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

B.7.1. Intérêt

La spectroscopie UV-Visible est une technique permettant d'évaluer l'état d'agrégation des NPs d'or en fonction de la position et de l'allure de la bande plasmon de surface BPS (*surface plasmon resonance*, SPR)⁸. Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la NP est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée⁹. Néanmoins une technique de visualisation directe telle que la MET est alors nécessaire, permettant de déterminer la taille, la forme ainsi que des informations complémentaires sur le milieu environnant les particules (couronne de stabilisants, distribution des NPs...).

B.7.2. Principe

Le principe est basé sur les propriétés d'absorption de la lumière par la matière lorsque celle-ci interagit avec le rayonnement électromagnétique. Dans le cas d'une molécule, l'interaction entre les rayonnements électromagnétiques et la molécule provoquent des transitions électroniques ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow \pi^*$) entre les différents niveaux d'énergie de la molécule.

Cette technique est donc une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de ce rayonnement est absorbée par le(s) soluté(s) et l'autre partie est transmise. On définit l'absorbance (A) de la solution comme :

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad \text{Équ. 9}$$

Où, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est celle transmise.

Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} T = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C \quad \text{Équ. 10}$$

Où, A_λ : L'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ (sans unité); T : La transmittance avec $T = I/I_0$; C : La concentration de l'espèce absorbante (en mol.L⁻¹); ℓ : La longueur du trajet optique (en cm); ε : Le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution (en mol⁻¹.L.cm⁻¹).

En effet, toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible.

Cas de solide : Réflexion-diffuse

La réflexion-diffuse sert à la réalisation des spectres pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

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 en fin la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$ (ou son pourcentage).

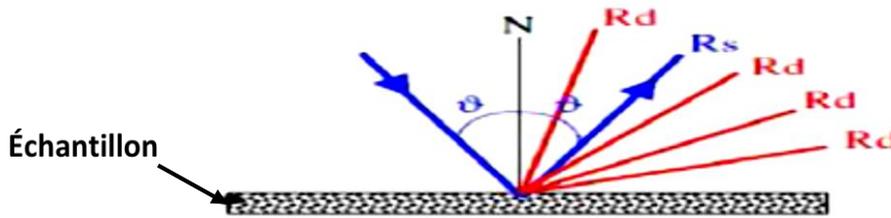


Figure B.10 : – différents phénomènes de réflexion.

B.7.3. Appareillage

Un spectromètre d'absorption atomique comprend de façon classique (*Figure B-11*) une ou deux sources polychromatiques ; génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse et d'atomisation (flamme,...), 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. Ainsi le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur.

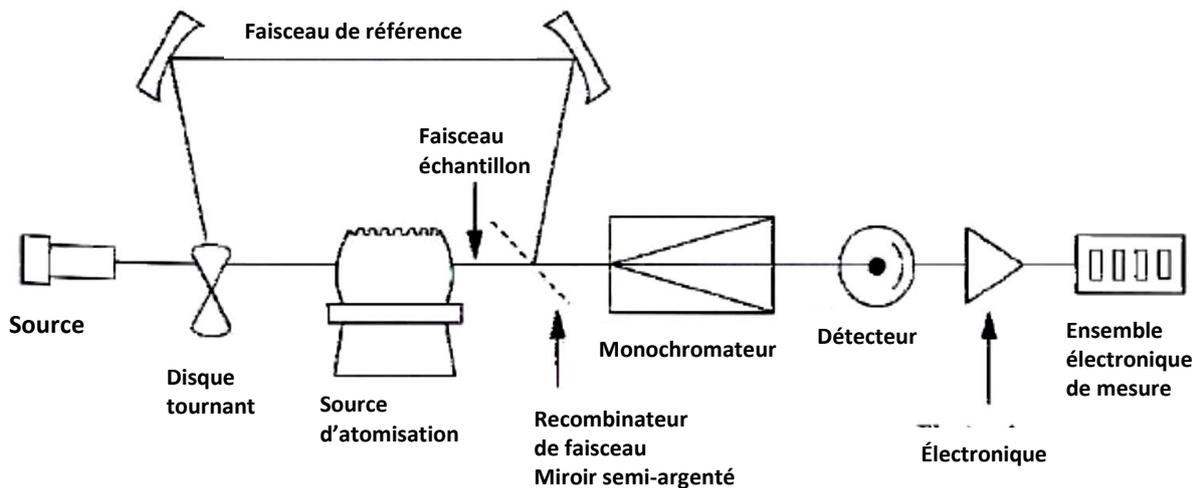


Figure B.11 : – Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à double faisceau.

B.7.4. Effet de la taille de la particule sur la bande plasmon

Le phénomène de résonance plasmon lié à la présence de NPs est observable en spectroscopie UV-visible. La position spectrale et la largeur de la bande à laquelle la BPS survient dépend de

la taille, de la forme des interactions interparticulaires, ainsi que du milieu environnant dans lequel se trouvent les NPs ¹⁰⁻¹² :

a. Taille et monodispersité des NPs

La position et la largeur de la BPS dépendent respectivement des dimensions des NPs et de leur dispersion en taille. À l'échelle nanométrique, et en fonction de la taille et la forme des NPs, la solution apparaît avec diverses colorations, passe d'une couleur de fluorescence bleue au rouge violacée (**Figure B-11.A**). Ainsi, lors d'une synthèse des AuNPs, la première indication sera la couleur de la solution, rouge sang pour des NPs bien dispersées, violette ou noire si elles sont agrégées. En outre, pour des solutions contenant des NPs sphériques de tailles différentes, plus le diamètre de la particule est grand, plus la bande de résonance plasmon est décalée vers le rouge et vice-versa ¹³ (**Figure B-11.B**), ainsi qu'un accroissement de son intensité. Par ailleurs, la largeur de la bande de plasmon est alors un bon indicateur de la dispersion en taille des colloïdes. Plus la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon sera étroite, plus la dispersion sera bonne.

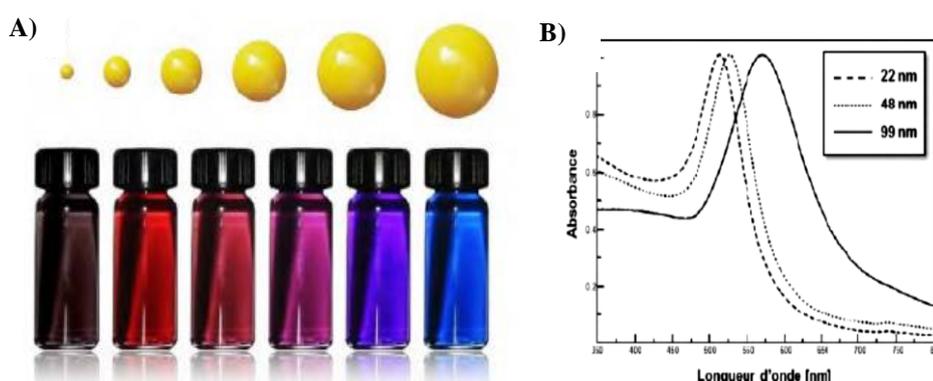


Figure B.11 : – (A) : Exemples de différentes couleurs que peuvent présenter les AuNPs en fonction de l'augmentation de leurs diamètres et (B) : Spectres d'absorption de AuNPs de différents diamètres (Figure reproduite de la ref. ¹³).

b. Forme des nanoparticules

Des NPs de formes variées ^{14,15} ont été synthétisées : coniques, cubiques, bâtonnets, fils, en étoiles ou en disques, etc. L'absorption de la lumière suivant la longueur ou suivant la largeur est différente selon la forme des NPs analysées. En gros, plus le rapport longueur/largeur n'est grand, plus le déplacement de la BPS vers le rouge sera important ^{16,17}.

c. Interactions interparticulaires

Lorsque la distance entre les particules diminue, la BPS se déplace vers les grandes longueurs d'ondes ¹⁸.

d. Constante diélectrique du milieu environnant

Elle joue un rôle prédominant sur la position et l'intensité de la bande plasmon¹⁹⁻²¹. Par conséquent, tout changement de solvant ou modification chimique de la surface du métal se traduit par un déplacement de la position du maximum de la BPS. D'autre part, la position de la BPS dépend de la densité électronique à l'intérieur de la nanoparticule, et par conséquent l'addition ou l'extraction d'un électron peut induire un déplacement de celle-ci.

Références bibliographiques

1. S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
2. B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, *21*, 378.
3. S. J. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd edition)*, Eds Acad Press, **1982**.
4. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
5. J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod. **1989**.
6. P. Scherrer, *Gotting Nachr* **1918**,*2*, 98.
7. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bonden, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Spectra*, Eden Praire ed. Physical Electronics, Inc. : Minnesota, USA. **1995**.
8. G. Mie, *Annals of Physics* **1908**, *25*, 377-445.
9. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**,*101*, 3713.
10. S. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 668-677.
11. K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1087-1090.
12. X. H. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 681-693.
13. S. Link, M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4212.
14. C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *The Journal of Physical Chemistry* **2005**, *B 109*, 13857-13870.
15. M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1783-1791.
16. M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 257-264.
17. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4065-4067.
18. T. Ung, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 3441-3452.
19. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 564-570.
20. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters; Springer ed.: Berlin*. **1995**.
21. S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, *10*, 3427-3430.

Production Scientifique

*...Si tu sais méditer, observer et connaître
Sans jamais devenir sceptique ou destructeur ;
Rêver, mais sans laisser ton rêve être ton maître,
Penser sans n'être qu'un penseur...*

Tu seras un homme, mon fils.

Rudyard Kipling

Publications et conférences réalisées

Articles

1) Publication N°1

Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation. L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, T. Dintzer, V. Pitchon, Applied Catalysis A: General., **2014**, 475, 446–460.

2) Publication N°2

Étude de l'élimination du Cr(VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, Comptes Rendus Chimie., **2014**, 17(7–8), 860–868.

3) Publication N°3

Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Chemical Engineering Journal., **2012**, 187, 142–149.

4) Publication N°4

Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl–SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, C. Tiar, L. Arab, F. Garin, Chemical Engineering Journal., **2011**, 173, 36–41 .

5) Publication N°

Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions using calcined Ni-Al and Zn-Cr layered double hydroxides. L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, Notes et Mém. Serv.géol, n°528., **2008**, 17–26.

Présentation orales

– 11-12 Décembre 2013 : *12^{èmes} Journées Algériennes de catalyse (JAC'2013), Sétif, Algérie*
Préparation des nanoparticules d'or supportées sur Hydrotalcite à base de Zinc, **L. Arab**, M. Boutahala, V. Pitchon, B. Djellouli.

Présentation par affiche

- 24-26 Septembre 2015 : **ICEMIS 2015, Istanbul-Turkey**

Preparation of gold nanoparticle and activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Au/Ni_xMg_{1-x}Al-CO₃ Hydrotalcite catalysts, L. Arab, V. Pitchon, M. Boutahala, B. Djellouli.

- 19-20 Mars 2013 : **Symposium « Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels », Strasbourg, France**

Gold nanoparticles deposited on Zn-containing Hydrotalcite compounds, L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, V. Pitchon.

- 18-19 Fevrier2008 : **CIME'2008, Sétif, Algérie**

Etude cinétique et thermodynamique de l'élimination du Cr(VI) par les argiles anioniques de type Ni-AlCO₃ et Zn-Cr-CO₃, L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli.





Characteristics of gold supported on nickel-containing hydrotalcite catalysts in CO oxidation



Loubna Arab^{a,b}, Mokhtar Boutahala^b, Brahim Djellouli^b, Thierry Dintzer^a, Véronique Pitchon^{a,*}

^a ICPEES, Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé - UMR 7515 du CNRS - Université de Strasbourg, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^b LGPC, Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif 19000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 October 2013

Received in revised form 21 January 2014

Accepted 4 February 2014

Available online 12 February 2014

Keywords:

Hydrotalcite

Gold catalysis

Mesoporous materials

CO oxidation

ABSTRACT

A series of catalysts containing Au supported on Ni-based hydrotalcites (HT) Ni-Mg-Al varying in Ni content, but with a constant Mg^{2+}/Al^{3+} ratio of 2, was prepared. Au nanoparticles were successfully formed and tested in the CO oxidation reaction. The effects of nickel content, $HAuCl_4$ concentration, reduction pre-treatment and Au loadings were studied. The catalysts were characterized by XRD, BET, TPR, XPS and TEM. Au/Ni-Mg-Al hydrotalcites led to strongly enhanced activities for the CO reaction when compared with the bare support. Reduction of the catalyst increased the catalytic performance, contributing to an improved dispersion of gold as revealed by TEM. A significant difference in CO oxidation activity was observed which proved dependent on the HT precursor composition; the highest activity was found for the catalysts containing the lowest nickel content which correlated with the formation of Au particles of smaller size. The optimization of the preparation parameters (initial concentration of gold, gold loading, pre-treatment) allowed the successful deposition of 4 nm Au particles ($Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}$), very active for CO oxidation.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The possibility of using supported gold nanoparticles as efficient catalysts for low temperature reactions has attracted a lot of interest since the pioneering work of Haruta which revealed very high activities for CO oxidation by gold deposited on various metal oxides [1,2]. After this discovery, gold was studied extensively due to its potential applicability to many reactions of both industrial and environmental importance [3–6]. Several factors influence the performance of gold catalysts in CO oxidation at low temperature such as the metal loading [7,8], the oxidation state [9], the nature of supports [10–12], the interaction between the gold particles and the support [13–15], the preparation method [10,12–14], the pre-treatment and reaction conditions [16,17]. Explanations for the activities of gold catalysts have focused mainly on the size of the Au particles and on the nature of the support material, though the electronic quantum-size effects, strain and oxygen diffusion via

the support, as well as the oxidation state of the gold atoms are also cited [18–20].

The support plays the important role of electron modifier providing new reaction sites or working as an active species during the catalytic reaction. The support can also stabilize the active gold species by preventing their agglomeration. Crucial in this role are the layered double hydroxides (LDHs), also called anionic clays or hydrotalcite-like compounds (HT). These species are currently attracting intense research interest for their anion-exchange ability, their structural and textural properties and catalytic activity [21–23]. The wide variety of chemical composition that can result from the synthesis of these types materials has given rise to a range of potential applications as adsorbents, anion exchangers, stabilizers and most importantly as supports for catalysts [24–27]. Co-precipitation is a simple and effective method for the preparation of multi-component hydrotalcites [24,28]. The structure of hydrotalcite consists of positively charged brucite-like $Mg(OH)_2$ with trivalent cations substituted for divalent cation sites which are separated by interlayer anions mostly CO_3^{2-} , or molecules such as water [29]. Their general formula can be expressed as $[M_{1-x}(II)M_x(III)(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, where M(II) and M(III) are divalent and trivalent metal cations, A^{n-} is an interlayer anion with

* Corresponding author.

E-mail address: pitchon@unistra.fr (V. Pitchon).

the negative charge n and x has values usually of between 0.25 and 0.33 [30]. The electrostatic interactions and hydrogen bonding between the layers and the contents in the gallery maintain the structure. This special layered arrangement is of particular interest as a support for the preparation of catalysts of highly dispersed noble metal particles.

The activity of gold catalysts for CO oxidation depends upon the preparation method. Deposition precipitation (DP) developed by Haruta et al. [2] was the first successful strategy published for the preparation of supported gold catalysts. Recently, an alternate method developed by Ivanova et al. [10,16] has been applied to the preparation of a gold catalyst active for CO oxidation at low temperature. This method of preparation is based on the direct anionic exchange of the gold species from the precursor salt of HAuCl_4 more or less hydrolysed, with the hydroxyl groups of the support. However thus far, no suitable method for obtaining an active gold catalyst supported on MgO or an hydrotalcite-type phase has been proposed and only a few reports on selective CO oxidation on gold catalysts supported on hydrotalcite like compounds have been published [11,31].

In view of these remarks, the principal aim of this research work was to prepare a well dispersed gold catalyst supported on an hydrotalcite using an hydrotalcite-type precursor having a crystallized structure containing no undesirable secondary phases such as oxides and/or hydroxides of metals, that would inhibit the elucidation of the optimal parameters for obtaining an active catalyst for CO oxidation; this latter reaction was chosen because of its sensitivity to the preparation parameters. For this investigation, the gold catalysts were prepared using an anionic exchange method and the influence of various parameters was studied in order to optimize the synthesis of the $\text{Au/Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$ catalyst. Based on the activity of hydrotalcite-like materials for oxidation reactions and on the beneficial effect of Ni on catalytic activity, a series of ternary Ni-Mg-Al hydrotalcite supports with different percentages of nickel was prepared by the classical co-precipitation with gold being added by anionic exchange [8,13]. The effects of the synthesis parameters and of the pre-treatment on the structure and reactivity of these materials for CO oxidation are reported, including the substitution of the nickel cation in the brucite-like layer, the concentration of HAuCl_4 in the initial gold solution, the reduction pre-treatment and the gold loading.

2. Experimental

2.1. Preparation of support and catalyst

A series of Ni-containing hydrotalcite precursors of variable Ni/Mg ratios, but with a constant $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ratio equal to 2 was prepared by the traditional co-precipitation method [28]. An aqueous solution containing appropriate amounts of chloride elements (metal salt hydrates as sources) was added drop-wise into an alkaline solution of Na_2CO_3 and NaOH at room temperature, under vigorous stirring. During the synthesis, the pH was adjusted to 10. The resulting suspension was stirred for 18 h at 70 °C. After cooling to room temperature, the white precipitate was centrifuged and washed several times with distilled water until no traces of Cl^- could be detected (AgNO_3 test) and then dried overnight in an oven at 100 °C. The “as-is” samples are labelled as $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$ in which, according to the elements composition, the subscript x indicates the percentage of Ni in the layered structure.

Gold was deposited on the $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$ supports by anionic exchange following the procedure reported previously by Ivanova et al. [8]. An aqueous solution of chloroauric acid HAuCl_4 was prepared at the desired concentration without adjusting the final pH. The solution was heated to 70 °C and the support was added into the

gold solution. The suspension obtained was stirred at 70 °C for 3 h at a speed of ca. 5 turns per minute and then filtered and washed with hot water in order to remove the remaining chloride. The resulting compound was dried in air overnight at 100 °C.

Before the reaction tests the “as-synthesized” catalysts were reduced in situ in an H_2 flow of $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ for 1.5 h at 300 °C using a heating ramp of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. These reduced samples were labelled $\text{Au/Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT300}$.

2.2. Characterization techniques

Chemical analysis of the samples was performed using a Shimadzu ICPS-75000 inductively coupled plasma atom emission spectrometer (Vernaison, France). The Au, Ni, Mg and Al weight loadings in the catalysts samples are expressed as the weight of metal (g) per weight of catalyst (g).

The textural characteristics of the samples such as surface area, external area, volume and pore size distribution were determined using a conventional N_2 adsorption/desorption method at 77 K with a Tristar 3000 apparatus. Prior to the analyses, the samples were outgassed for several hours at 250 °C to desorb moisture adsorbed on to the surface. The average mass used for these measurements varied between 100 and 200 mg.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Bruker D8 Advanced Powder apparatus equipped with a Vantec detector and a monochromator for $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056\text{ \AA}$) over the 2θ angular range from 2° to 80° and a scan step of $0.025\text{ }^\circ\text{ s}^{-1}$. The crystalline phases were identified using the JCPDS files.

The hydrogen temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$) measurements were achieved using Micromeritics AutoChem II2920 equipment. H_2 uptake was monitored by a TCD detector. TPR analyses were performed on 50 mg of sample in a quartz U-tube heated from room temperature to 900 °C with a ramp rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ under $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ of a 10% H_2/Ar mixture.

The XPS measurements were carried out using a Multilab 2000 (Thermo VG Scientific) apparatus equipped with Al $\text{K}\alpha$ radiation source (1486.6 eV) and pass energy of 20 eV. Binding energies were corrected for surface charging using the energy of the contamination carbon 1s photoelectron peak at 284.6 eV as a reference. The spectra were analysed by an Advantage Data Spectrum processing program.

Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements were carried out using a TOPCON EM-002B (accelerating voltage 200 kV). Before analysis, the samples were dispersed in ethanol and a drop of this solution was deposited onto a copper grid covered by a perforated carbon membrane for observation. About 200 individual particles were counted in each sample to determine the average gold particle size given with an interval error of $\pm 1\text{ nm}$.

2.3. Catalytic tests

The catalytic tests were carried out in a fixed-bed quartz reactor containing 100 mg of catalyst. The composition of the reactant gas mixture was typically 1.5% CO, 5% O_2 diluted in helium with a total flow of $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ($F/W = 30.000\text{ h}^{-1}$). Before starting the reaction, the catalyst was heated at 100 °C in air for 2 h, then was pre-treated (in situ) at 300 °C in a stream of hydrogen for 1.5 h at $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ with a ramp rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. After cooling down to 25 °C, the reaction temperature was increased stepwise from room temperature to 350 °C with a ramp rate $4\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Analysis of both CO and CO_2 were performed by Rosemount infrared analysers. The catalyst's performances were assessed in terms of T_{50} temperature, defined as the temperature at which 50% conversion was obtained. The experiment was repeated several times in order to verify the reproducibility. After the second passage in the reaction, the activity was always the same; hence this run was chosen to evaluate the

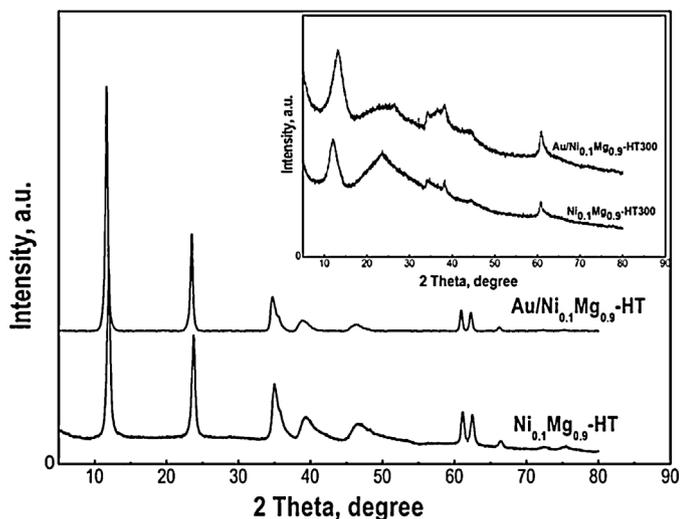


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ and $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$. Effect of the reduction treatment at 300°C (insert).

reactivity in CO conversion which was calculated according to the following equation:

$$\text{CO}_{\text{conversion}}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{inlet}} - [\text{CO}]_{\text{outlet}}}{[\text{CO}]_{\text{inlet}}} \times 100$$

3. Results and discussion

3.1. Effect of reduction pre-treatment

3.1.1. Catalysts characterization

The surface area and porosity of each sample, support and fresh (catalysis obtained after drying at 100°C) and reduced catalyst was measured by N_2 adsorption at -196°C . The pore size distributions were determined using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method [32] from the desorption branch of the isotherms; the results are expressed in Table 1. All of the fresh supports displayed a type-IV nitrogen adsorption/desorption isotherm, according to IUPAC classification (not shown), with a narrow H_3 -type hysteresis loop, characteristic of mesoporous materials [33,34]. After gold deposition, a small increase of the specific area is observed, which correlates with a slight increase in pore volume. This phenomenon indicates that gold could be well dispersed on a HT surface.

The crystalline structure and lattice parameters of the fresh $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ support and $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ were investigated by powder X-ray diffraction measurements; the patterns are illustrated in Fig. 1. The fresh support shows well crystallized diffraction rays, which are assigned to the typical single phase of a pure hydrotalcite structure (JCPDS file: 01-089-0460), similar to that previously reported [35–37]. Symmetrical and more intense sharper reflections of the (003) and (006) planes at low 2θ values ($11\text{--}23^\circ$) and broad asymmetric reflections at higher 2θ values ($34\text{--}66^\circ$) can be observed in the XRD pattern. No traces of other crystalline phases or impurities were detected, suggesting that the Ni^{2+} ions have isomorphically replaced Mg^{2+} cations in the brucite-like layers [38].

After deposition of gold, the X-ray diffractograms display the same profile as the parent sample described above, the layered structure being the main component. The layered structure of LDH remains intact during the Au loading process [37]. The only appreciable difference between these patterns is the relative intensity of the diffraction lines which appear sharper and more intense for the catalyst, possibly indicating different degrees of crystallinity

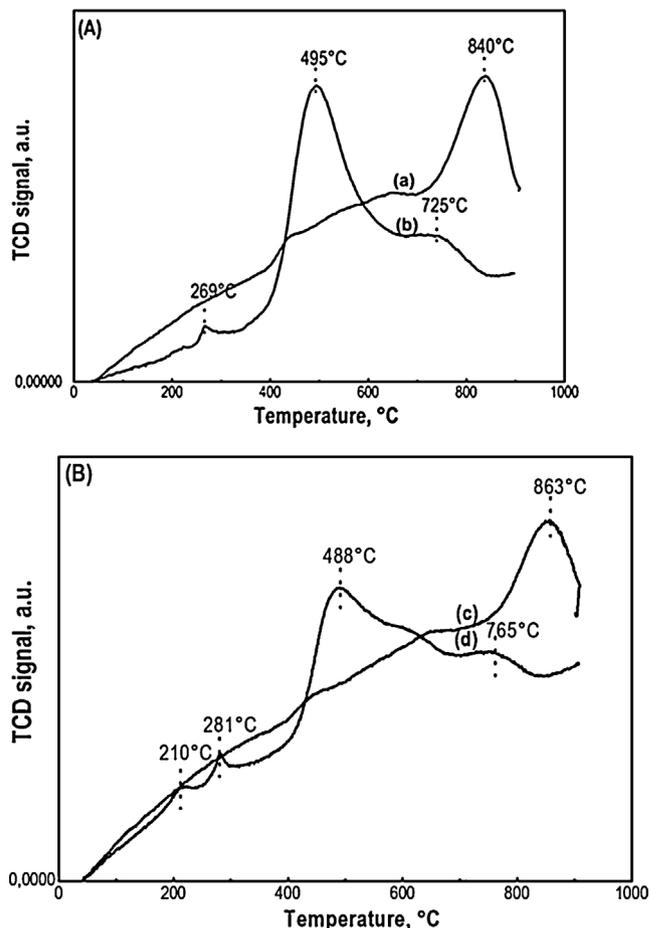


Fig. 2. TPR profiles of (A): (a) $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$, (b) $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$, (B): (c) $\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT}$, (d) $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.96}\text{-HT}$ fresh.

with $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ which appearing slightly more crystallized than $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$. It should be noted that rays associated with gold species are not observed due either to the superposition of these rays by larger and the more intense bands of the hydrotalcite phase or to the low Au content and the possible small size of the Au nanoparticles. The basal spacing for $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ increases slightly when compared with its precursor, from 7.52 to 7.56Å , which is compatible with the presence of carbonate anions in the interlayer region [11].

After reduction at 300°C (Fig. 1, insert), the diffraction patterns change with the intensity of all of the rays strongly decreasing; this may be related to the dehydration and/or de-hydroxylation process and to the removal of some carbonate anions at this temperature as suggested by TGA (not shown). In addition, an overlap of the reflections of the (012), (015) and (018) planes indicates that the increase in temperature was the cause of some disorder in the lamella structure. The rays at 43.5° and 63° which correspond to the (200) and (220) reflection planes of the periclase-like structure (MgO , JCPDS 87-0653 [39]) were not clearly detectable. Reflections corresponding to Au or Au–Ni alloy species were not observed due either to the small Au loading or the small size of nanoparticles highly dispersed on the surface or due to the overlapping by different large bands of the various phases.

Temperature-programmed reduction (TPR) is an important characterization technique to determine quantitatively the oxidation state and the reducibility of a metal, the latter being a good indication of the degree of dispersion. As an example, H_2 -TPR profiles of $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ and $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT}$ catalysts fresh and reduced are plotted in Fig. 2A and B respectively, the curve of the

Table 1
Textural properties of the supports and of Au/support.

Ni/(Ni + Mg) (%)	d_{003} (Å) support catalyst		Cell parameters				S_{BET} (m ² g ⁻¹) support catalyst		V_p (cm ³ g ⁻¹) support catalyst	
			a (Å) support catalyst		c (Å) support catalyst					
0	7.50	7.56	3.038	3.040	22.48	22.68	54	59	0.29	0.28
1	7.52	7.54	3.037	3.038	22.56	22.63	38	43	0.11	0.12
6	7.50	7.56	3.034	3.039	22.51	22.68	54	62	0.26	0.28
10	7.39	7.58	3.031	3.039	22.17	22.69	74	85	0.27	0.33
50	7.43	7.54	3.019	3.030	22.13	22.69	125	131	0.40	0.42
80	7.48	7.52	3.022	3.025	22.44	22.63	87	92	0.26	0.34
100	7.45	7.54	3.019	3.023	22.35	22.61	102	101	0.78	0.31

c: lattice parameter ($c = 3 \times d_{003}$); a: lattice parameter ($a = 2 \times d_{110}$).

bare support is also given for comparison. The quantitative analyses for the total hydrogen uptake of each of the samples are presented in Table 2. In the absence of Au, the H₂-TPR profile of Ni-containing support displays a single broad peak at ca 840 °C suggesting the formation of a single Ni species; the reduction at high temperature peak most likely corresponds to the reduction of Ni²⁺ ions interacting strongly with the Mg(Al)O phase. It is known that NiO obtained by calcination of Ni–Al hydrotalcite precursors is more difficult to reduce than bulk NiO which is usually reduced at ca. 330 °C [39,40]. The substitution of Mg²⁺ by Ni²⁺ ions leads, upon calcination, to the formation of a NiO–MgO solid solution where Ni²⁺ ions are stabilized by an inert MgO matrix and become therefore, less reducible [41–43]. The H₂ consumption in the region 400–500 °C can be related to the reduction of surface compounds NiO (NiO free), which weakly interact with the bearer, while the consumption in the temperature range of 500–700 °C corresponds to the reduction of Ni²⁺ ions to Ni⁰ metal within the structure of the mixed oxide Ni–Mg–Al–O [44] (NiO interacting strongly with the support).

After deposition of gold, the TPR profile of Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT reveals 4 peaks of hydrogen consumption, at about 210 °C, 281 °C, 488 °C and 765 °C corresponding to 4 different reducible species. The first two reduction peaks are assigned to the reduction of Au³⁺ to Au⁰ following different interactions with the mixed oxide surface. The low intensities of these peaks (210 °C and 281 °C) suggest that the amount of the trivalent gold cations exposed on the surface is very small. The strong double peak at higher temperature at 488 °C and 765 °C, corresponds to the reduction of the NiO phase; the double peaks suggest the formation of two types of Ni species. The TPR profiles illustrate the fact that the presence of Au affects the reducibility of NiO, which is demonstrated by the shift of the reduction peak of NiO to lower reduction temperatures. Moreover, the hydrogen consumption of the NiO species increases as revealed by the increase in the peak intensities. This shift to lower temperature can be attributed to the strong interaction between the Au particles and the HT support which weakens the interaction between H₂ and the support, indicating that Au doping was effective for controlling the reduction properties of the Ni species probably by forming an Ni–Au alloy [45].

Table 2
H₂-TPR quantitative analysis for Au/Ni_xMg_{1-x}-HT.

Samples	H ₂ consumption (μmol g ⁻¹ cat.)					D_{RT}^a (%)
	Peak 1 (T°)	Peak 2 (T°)	Peak 3 (T°)	Peak 4 (T°)	Total	
Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT	–	–	–	494(863)	494	95.4
Ni _{0.1} Mg _{0.9} -HT	–	–	–	706(840)	706	85.4
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT	21(210)	25(282)	1865(488)	–	1911	
Au/Ni _{0.1} Mg _{0.9} -HT	4(223)	28(267)	2701(495)	–	2733	
Au/Ni _{0.5} Mg _{0.5} -HT	–	8082(397)	–	–	8082	
Au/Ni _{0.8} Mg _{0.2} -HT	44(180)	10,033(392)	–	–	10,076	
Au/Ni ₁ -HT	45(202)	10,678(358)	–	–	10,723	

^a Degree of reduction.

Transmission electron microscopy (TEM) provided a direct observation of the morphology and distribution of Au particles in the solids. TEM images of Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT fresh and reduced are presented in Fig. 3a and b. All of the samples exhibited a broad size distribution with small Au nanoparticles being observed besides larger ones. The mean size of the gold particles deposited on the Au/Ni_{0.06}Mg_{0.96} fresh is 8 nm, which is larger than that obtained on the reduced catalyst (5.6 nm). For this later sample, most of the Au particles have a spherical shape and are very well dispersed with an average size within the very narrow interval of 4–6 nm. No larger particles were observed in TEM images recorded for this catalyst, but some very small irregular-shaped particles difficult to compute were also identified, the size being below 1 nm. In addition, the distribution of Au particles in the reduced sample appears to be more homogeneous than in the fresh sample.

3.1.2. Catalytic activity in the CO oxidation

As an example, the catalytic performances for CO oxidation of Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT catalysts along with those of the bare support were investigated and are illustrated in Fig. 4 while the values of T₅₀ for all of the reduced catalysts are reported in Table 3. A significant improvement in the activity is achieved following the deposition of gold. While it is not possible to achieve a conversion higher than 40% at 300 °C on the support alone (Fig. 4a), a value of 184 °C is obtained in the presence of gold (Fig. 4b). A reduction at 300 °C improves markedly the activity, the value of T₅₀ in this case being 62 °C (Fig. 4d). An effect of reduction is even observed on the bare support where a complete conversion of CO is observed at 300 °C (T₅₀ = 240 °C, Fig. 4c). Upon reduction, the shift observed in the T₅₀ values, from 184 to 62 °C (a trend also applicable to bare support), indicates that the activity of the catalysts can be improved by a reduction with H₂. There are two factors of influence here: The important role played in the oxidation reaction by a relatively small size of gold particle and obtained for the reduced Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 catalyst, as revealed by the TEM analysis (7 nm). The reduction treatment producing new active sites for gold (or nickel), as a result of the high dispersion of Au or Ni ions in the HT layers [46].

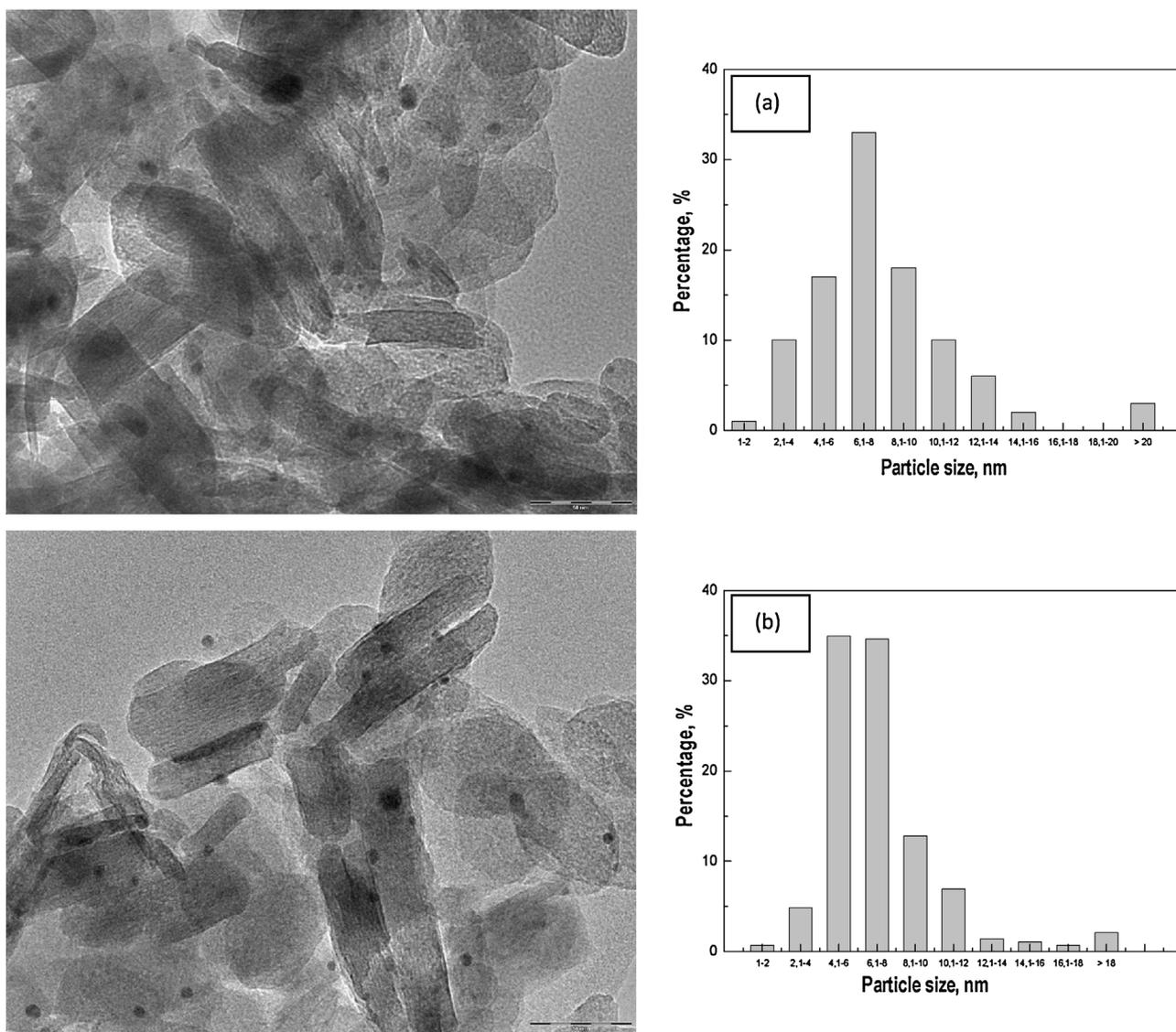


Fig. 3. TEM images and Au particle size distributions for Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}HT catalyst: (a) fresh, (b) reduced 300 °C.

Table 3

Composition, H₂ consumption, loading of Au and activity of for Au/Ni_xMg_{1-x}-HT.

Samples	Ni/(Ni + Mg) (%)	% Au	H ₂ consumpt. ^a (μmol g ⁻¹)	T ₅₀ ^b (°C)
Au/Mg-HT	0	1.22	697	103
Au/Ni _{0.01} Mg _{0.99} -HT	1.1	1.18	1676	82
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT	6.6	1.33	1927	52
Au/Ni _{0.1} Mg _{0.9} -HT	10.5	1.62	3097	62
Au/Ni _{0.5} Mg _{0.5} -HT	52.4	1.67	8705	135
Au/Ni _{0.8} Mg _{0.2} -HT	81.3	1.95	10,397	165
Au/Ni ₁ -HT	100	1.78	11,351	176

^a H₂ consumption of fresh catalysis.

^b T₅₀ of the reduced catalysis.

Table 4

Binding energies and relative proportions of Au³⁺ and Au⁰ for the fresh and reduced Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT catalyst and after 1 or 3 cycles in CO oxidation.

Sample	Au ⁰		Au ³⁺		Au ³⁺ /Au ⁰
	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)	%	
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT	83.9–87.6	52	86.0–89.7	47	0.90
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT300	83.0–86.7	67	85.0–88.7	33	0.49
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT ^a	83.6–85.5	65	87.3–89.2	35	0.54
Au/Ni _{0.06} Mg _{0.94} -HT ^b	83.1–86.9	62	85.2–88.9	38	0.61

^a After the first test.

^b After the third test.

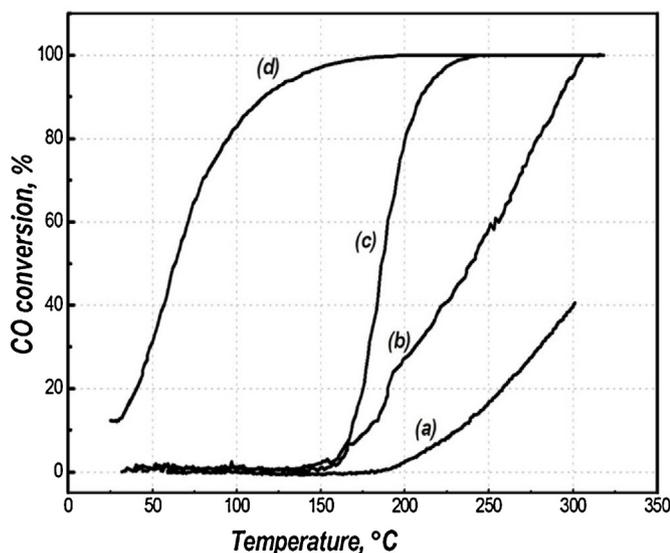


Fig. 4. Effect of reduction treatment on CO oxidation over: $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ (a) fresh and (b) reduced, $\text{Au}/\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT}$ (c) fresh and (d) reduced.

Equally, the change in the oxidation state ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio) may also be a dominant factor in affecting the performance of the catalyst in CO oxidation. Therefore, it is important to understand the relationship between the $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio and activity in CO oxidation. In order to confirm this relationship, the samples were analysed by XPS. The relative proportions of the gold states were estimated by deconvolution of the Au 4f peaks in the XPS spectra. The data are presented in Table 4 and in Fig. 5.

In the XPS spectrum of $\text{AuNi}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{HT}$, the strong band at ca. 90.0 eV is attributed to the overlap of the Mg 2s and Au 4f binding energies. This analysis revealed two states of gold, the binding energies of 83.9 and 87.6 eV are assigned to Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} of metallic gold (Au^0), and 86.0 and 89.7 eV are assigned to Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} of oxidized gold (Au^{3+}) [11]. X-ray photoelectron spectra for the reduced $\text{AuNi}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT300}$ also displayed the binding energies for Au 4f_{7/2} peak centred at 83.0 and 86.7 eV, which confirmed the presence of metallic Au^0 as the predominant oxidation state of gold following reduction. The fresh catalyst has the largest $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio of about 0.90 but after reduction, this decreases to 0.49. Therefore, it can be concluded that there is a direct correlation between the $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio and the catalytic activity in CO oxidation in agreement with the results found previously for Au/HT catalyst [11,47].

The reduced catalysts were analysed by XPS following reaction (1 run or 3 runs). The reacted catalyst exhibits a higher $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio than the reduced one; the $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ratio increased from 0.49 to 0.61 after 3 runs of catalytic reaction. The same results were found previously for this type of material [31]. The authors postulate a carboxylate intermediate formed by reaction of CO adsorbed on Au^0 and an OH group on Au^{3+} . This carboxylate intermediate further reacts with an oxygen atom adsorbed on Au^0 to produce CO_2 and to regenerate the $[\text{Au}^{3+}\text{-OH}]$ intermediate and an Au^0 atom. This sequence reveals evidence for the subtle equilibrium between Au^{3+} and Au^0 on an HT-type support and explains the essential role of the couple $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ in the activity of CO oxidation.

3.2. Effect of the preparation parameters

The reduced catalysts being the most active, further investigations were carried out on a series of reduced catalysts at 300 °C for 1.5 h under hydrogen in order to understand the influence of various preparation parameters such as the $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mg})$ ratio, the

concentration of HAuCl_4 during the impregnation step and the effect of gold loading.

3.2.1. Effect of the $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mg})$ molar ratio

The nature of the HT support is crucial for the dispersion of gold and may lead to significant improvements in the catalytic performance of gold catalysts. For this section, the $\text{Au}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$ catalysts of varying Ni content were prepared with a concentration of HAuCl_4 of 10^{-3} M. The targeted gold loading was 2 wt%. The catalyst was reduced in situ at 300 °C during 1.5 h and its activity in the CO reaction was tested.

3.2.1.1. Characterization of the catalyst. The results of the elemental chemical analysis of the synthesized samples are summarized in Table 3. The atomic composition of Ni revealed only small differences with respect to the initial molar concentration introduced to the solutions during the co-precipitation preparation. This result confirms the effectiveness of the precipitation, indicating an efficient incorporation of the Ni cation into the HT structure. In all cases the percentage gold was lower than the theoretical value.

The textural parameters i.e. BET surface areas and pore volume of the Au supported catalysts, are compiled in Table 1; those of the corresponding supports are also presented for comparison. The surface development in anionic clays is strongly dependent on the composition and nature of the layers. Table 1 clearly demonstrates that the textural properties of the supports are highly affected by their chemical composition. The specific surface area and total pore volume for the supports increases upon insertion of the Ni cations within the brucite layer structure of hydrotalcite, i.e. with decreasing percentages of Mg in the structure of HT. It increases as the nickel content reaches a maximum at a content of ca. 50% ($x=0.5$). The sample with the lowest Ni content has the smallest surface area of the series. After the deposition of gold, the N_2 -physorption results of all catalysts are comparable with the parent supports and similar ranges and trend, indicating that the catalyst retains the porosity properties of virgin support.

As seen from the XRD pattern, in the fresh Ni/MgAlHT precursors (Fig. 6A), the hydrotalcite phase is identified for all of the Ni containing samples. No different crystalline phases were detected, suggesting that Mg was successfully substituted by Ni in the brucite-like layers. The intensities of some reflections are slightly different, possibly due to varying degrees of crystallinity and indicating that the phase evolution is weakly influenced by the Ni/Mg atomic ratio. The contraction in the interlayer space is possibly related to the presence of Ni^{2+} which results in an increase of the electrostatic interaction between the host layer and the carbonate. The values of the basal spacing $d(003)$ obtained are in good agreement with those reported by other researchers [37,48,49].

The diffraction peaks of all the fresh gold containing samples in Fig. 6B matched the typical characteristic reflections of pure crystallized hydrotalcite (JCPDS 01-089-0460). The principal appreciable difference between these patterns is the relative intensity of the diffraction lines and the values of FWHM (Table 1), which appear sharper and more intense for low Ni-content. The crystallinity for rich Ni-content, when compared with the other samples, is slightly lower according to the FWHM value. This could be linked to the relatively large Ni content in the sample that may induce a distortion, due to the increase of positive charges, which leads to an interlayer repulsion [50]. The XRD patterns for Au/HT also reveal that the 003 diffraction ray shifts to lower 2θ values as a consequence of the increase of the basal spacing. This may be attributed to the formation and intercalation of Au particles between the layers. Fig. 7 shows that there is a relationship between the percentage of nickel and the values of (a) , the lattice parameter. A decrease in Ni content leads to a rise in the values of (a) . Consequently, the highest (a) value was obtained for the catalyst without Ni. This trend

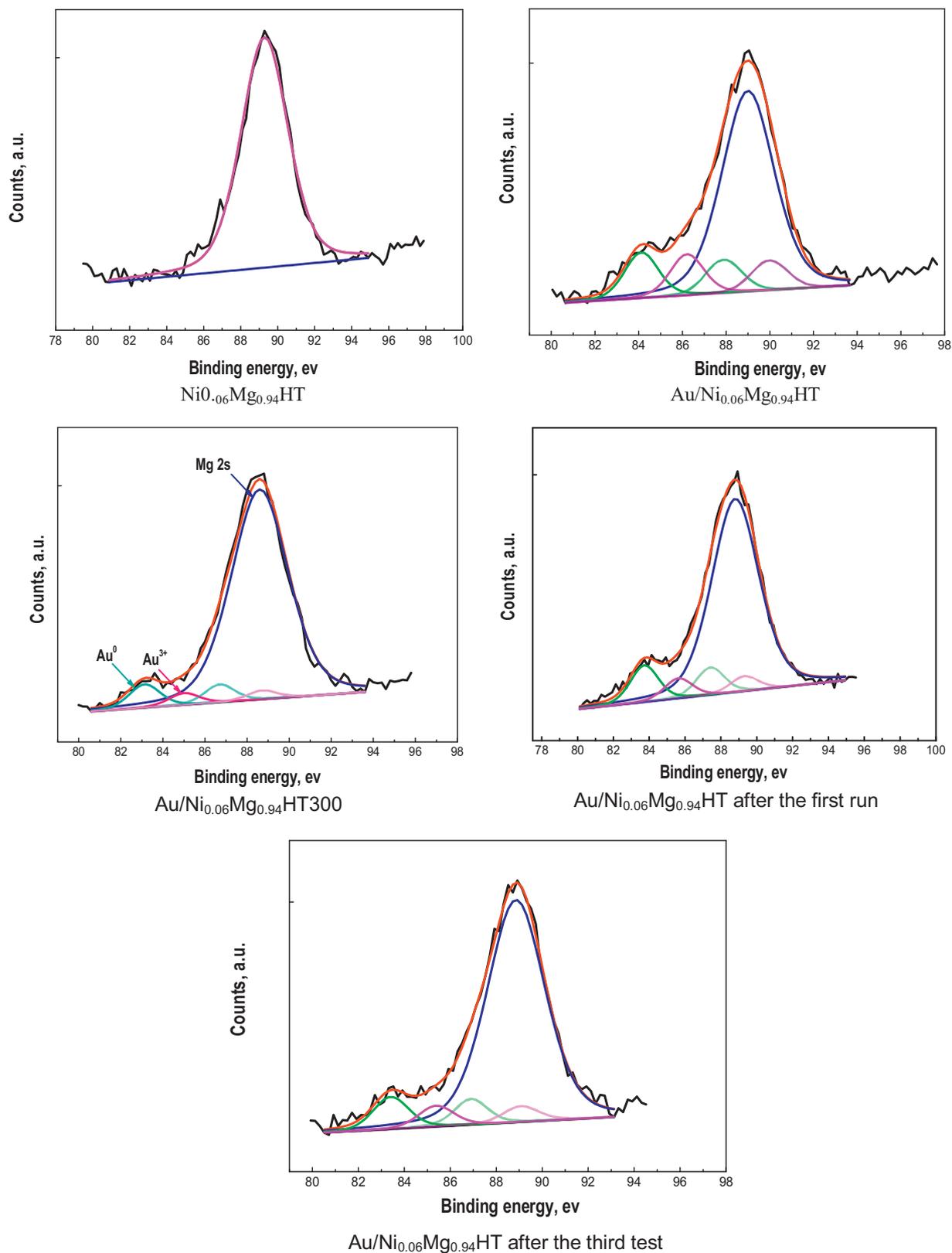


Fig. 5. XPS spectra of Au 4f for (a) $\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT}$ fresh and of (b) $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT}$ catalyst, (c) $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT300}$, (d) and (e) $\text{Au}/\text{Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT300}$ after the 1st and the 3rd test.

arises from the ionic radius of Mg^{2+} being larger than that of the Ni^{2+} cation in an octahedral environment (Mg, Ni and Al ionic radii are 0.72, 0.70 and 0.53 Å respectively). The broad peaks ca. $2\theta = 60^\circ$ are shifted slightly to lower values when the Ni content decreases

(Fig. 6B, insert). In this regard, the Mg-HT being the species with largest ionic radii displayed the (1 1 0) reflection at the lowest angle.

After reduction at 300 °C (Fig. 8), the diffraction patterns became quite different. The characteristic reflections of the HT phase

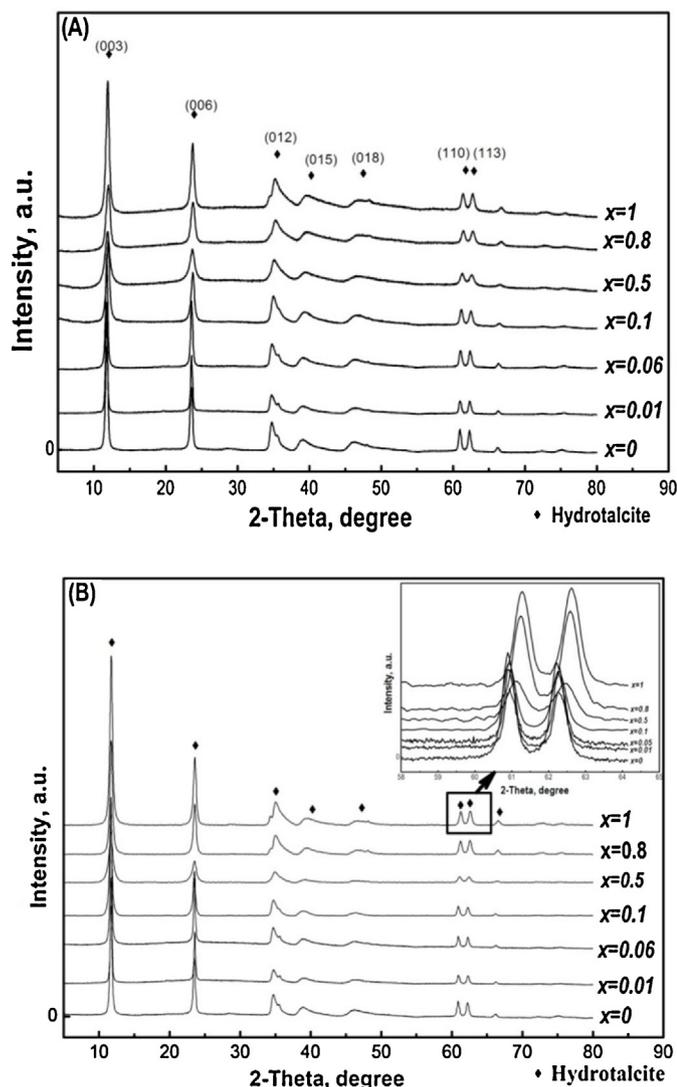


Fig. 6. XRD patterns of (A) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$, (B) $\text{Au/Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{-HT}$ catalysts with different Ni content.

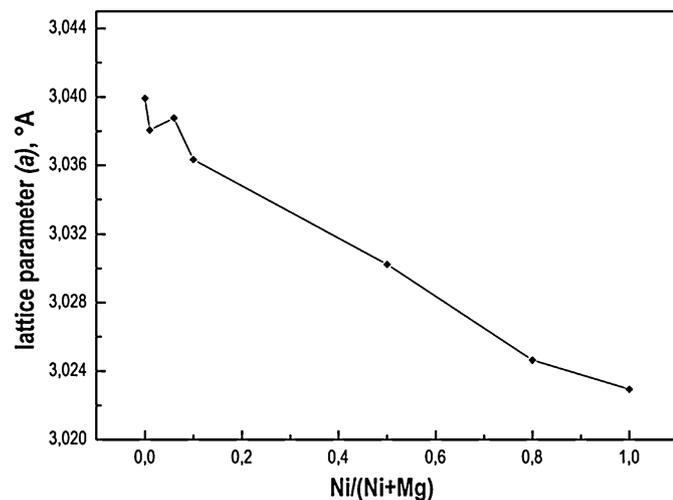


Fig. 7. Gold catalysts unit cell parameter (a) as a function of the Ni/(Ni+Mg) molar ratio.

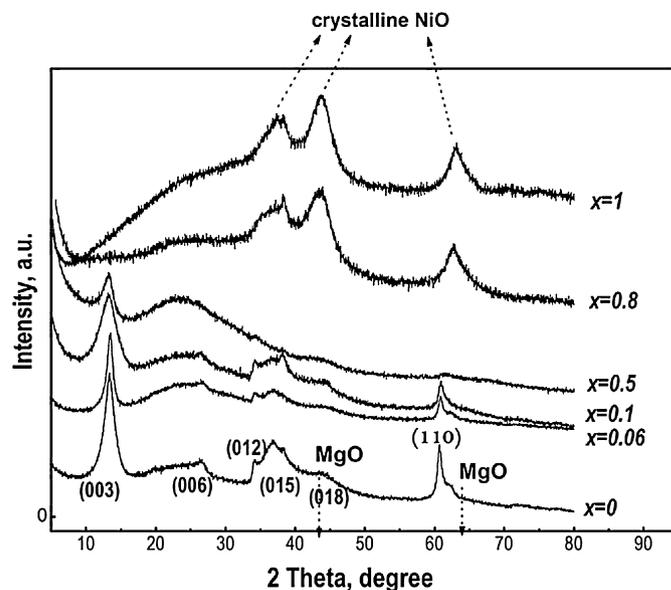


Fig. 8. XRD patterns of reduced catalysts with different percentages of Ni treated at 300 °C under H_2 .

disappeared, especially at high Ni content ($x \geq 0.8$) where the lamellar structure of the HT disappeared completely. The XRD patterns of the rich Ni samples show the presence of amorphous components and of the formation of an NiO phase poorly crystallized with reflections at 44.2°, 51.6° and 77.7° [51] (bunsenite, JCPDS-00-044-1159). Overall, the crystallinity of NiO is affected by the Ni/(Ni+Mg) molar ratio; the XRD pattern of NiO becomes more intense as the Ni/(Ni+Mg) ratio increases. For the sample low in Ni content ($x \leq 0.5$), the (111), (200) and (220) reflections corresponding to the metallic Ni species (JCPDS-03-065-2865) are not detected and there is also a remarkable decline in the intensity of all peaks characteristic of the HT phase. The majority of the lamellar structure collapses with the decomposition of CO_3^{2-} and the release of H_2O into the interlayer space, which would explain the disappearance of the characteristic reflections of HT and causes some distortion in the lamella structure. In addition, the peaks at 43.5° and 63°, which corresponded to the (200) and (220) reflection planes of the periclase-like structure (MgO, JCPDS 87-0653), were not clearly detected for the sample containing only Mg. Note that MgO diffraction peaks fall at almost the same positions as NiO peaks. No estimation of the metallic gold crystallite size is possible due to the overlap of NiO or peaks associated with the HT structure and Au patterns.

3.2.1.2. Morphology TEM. In order to define the gold particle size, TEM measurements were carried out. The images for some typical catalysts along with the histogram of particle size distribution are presented in Fig. 9. The distribution of Au particles in the reduced catalysts is homogeneous when compared with the untreated ones. The mean particle size (d) depends strongly upon the nickel content, it is smaller at lower Ni content being ca. 9 nm and 5.6 nm for $\text{Au/Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{-HT300}$ and $\text{Au/Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{-HT300}$, respectively and 3.6 for $\text{Au/Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{-HT300}$.

The average particle size of Au for the catalysts prepared at various percentages of Ni follows the trend observed in the CO catalytic activity, i.e. samples of low particle size are the most active. These results suggest that gold particles may be located on the external surface or intercalated between the nano-layers in the interlayer of the HT as previously reported in the literature [52].

The TEM images of $\text{Au/Ni}_{0.06}\text{Mg}_{0.94}\text{HT300}$ following CO oxidation (Fig. 9d, spent sample) confirm the presence of small Au

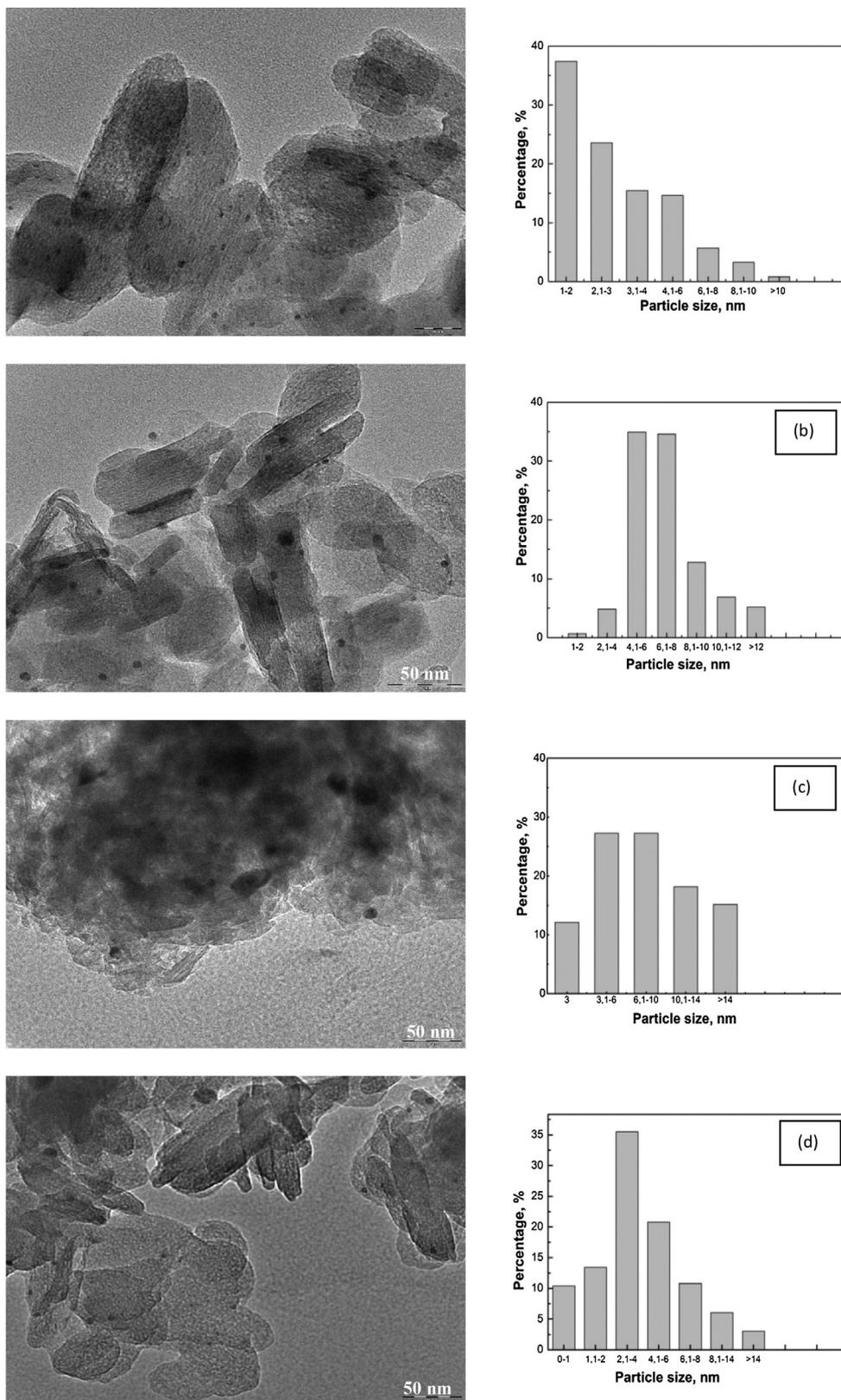


Fig. 9. TEM images and corresponding Au particle size distributions for Au catalyst. (a) Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT300, (b) Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300, (c) Au/Ni_{0.5}Mg_{0.5}-HT300 and Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT300 after 3 runs of CO/O₂ reaction.

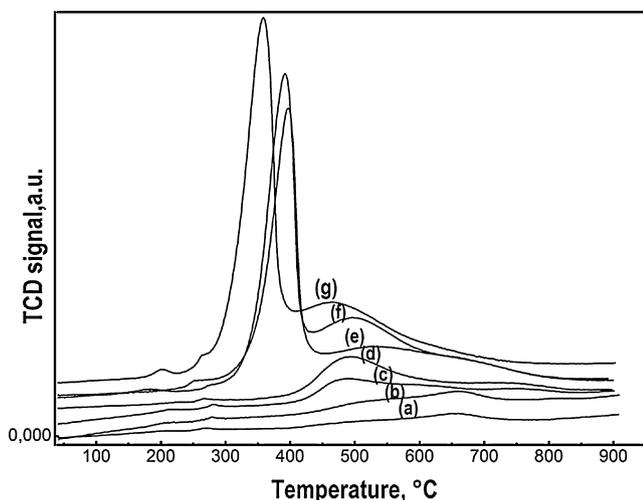


Fig. 10. H₂ TPR profiles of Au/Ni_xMg_{1-x}-HT fresh catalysts with various Ni/Ni + Mg atomic ratios: (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.06$, (d) $x=0.1$, (e) $x=0.5$, (f) $x=0.8$, and (g) $x=1$.

nanoparticles of 5 nm and the fact that there is a very moderate sintering of gold during the reaction.

Fig. 9 TEM images and corresponding Au particle size distributions for Au catalyst: (a) Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT300, (b) Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300, (c) Au/Ni_{0.5}Mg_{0.5}-HT300 and Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT300 after 2 runs of CO/O₂ reaction.

3.2.1.3. TPR profiles of the Au/NiMgAl catalysts. As discussed in the previous section, the improvement of the reducibility plays a significant role in the catalytic performances and was measured by TPR. The fact that reduction occurs at lower temperature generally witnesses a greater mobility of oxygen, which is directly correlated to the activity in the case of an oxidation reaction. The TPR profiles for a variety of gold catalysts each containing Mg and/or Ni are plotted in **Fig. 10**. The quantitative evaluation of H₂ uptake is reported in **Table 3**. The results indicate that the Ni content has a significant effect on the H₂ consumption and on the reduction profiles; the shape and intensity of the curves appear strongly dependent upon the chemical composition. A peak of very weak intensity is found at low temperature between 100 and 300 °C and corresponds to the reduction of Au³⁺ to Au⁰, with different interactions with the oxide surface in Au/Ni_xMg_{1-x}-HT catalyst. The low intensity of the peak suggests that the amount of gold exposed on the surface is very small. In general, the reducibility of Au depends upon the strength of the Au interaction with different sites of the oxide of support. NiO content inside the mixed oxide facilitates the reduction of Au at lower temperature as shown with the sample of high Ni content; the same observation has been reported for Pd/NiMgAl mixed oxides catalysts [53].

A broad peak of weak intensity from 300 °C to 600 °C is observed for all catalysts and is related to the reduction of Ni in the NiMgAl mixed oxides. This broad peak is regularly shifted to lower temperature as Ni content increases and can be attributed to the weak interaction between H₂ and the Ni particles due to the strong interaction between the Au particles and the support. The highest hydrogen uptake was recorded for AuNi₁-HT catalysts (11,351 μmol g⁻¹), while the lowest was observed for Au/Mg-HT (697 μmol g⁻¹).

3.2.1.4. Catalytic performances in CO oxidation. The results of the effect of the (Ni/Ni + Mg) molar ratio on the catalytic performances in the oxidation of CO are shown in **Fig. 11**. Briefly, the results reveal that all the prepared gold catalysts are active despite the

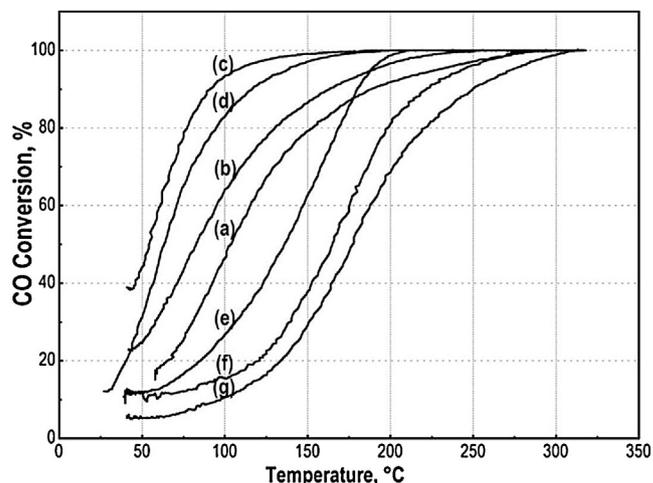


Fig. 11. Effect of Ni/(Ni + Mg) atomic ratio (x) on CO oxidation over Au/Ni_xMg_{1-x}-HT300 catalysts: (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.06$, (d) $x=0.1$, (e) $x=0.5$, (f) $x=0.8$, and (g) $x=1$.

low reducibility of the NiMgAl support at this temperature (300 °C, see **Fig. 2**, TPR). Thus, it appears that although gold has an undeniable effect on the activity, the overall activity is dominated by the chemical composition of the support. Above 10% Ni, the activity of the catalyst declined monotonously as the Ni/(Ni + Mg) ratio increases while, below 10% Ni, the activity increases as Ni is inserted in the structure. That is to say that there is a limit of 0.1 atomic Ni insertion and above this value, continuing addition of Ni becomes detrimental to the activity. This could result from a metal-support cooperation in which the higher basicity of the support due to the presence of MgO impedes the Au nanoparticle formation. The lowest CO conversion is observed for the sample of highest Ni content, which suggests that the Ni sites act as centres to promote the sintering during the calcination step.

The gold loading and the efficiency of its deposition was measured by elemental analysis. A decline in the percentage of Au from 1.95 to 1.22% is obtained for the catalyst containing 80% Ni and no Ni respectively. The yield of gold deposition does not correspond to the amount of gold introduced to the solution for all the samples. By comparison, the amount of gold loaded on Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 is higher than that for Au/Ni_{0.06}Mg_{0.94}-HT300, despite the fact that its activity is lower. Therefore, the gold loading is not the major factor that determines the activity performance in this type of material. The lowest T_{50} was observed for samples with a molar ratio Ni/(Mg + Ni) = 0.06, i.e. this catalyst has the best activity of the series for CO oxidation.

These results led us to the conclusion that the choice of the molar proportion of Ni cations in the HT is very important in order to obtain an efficient catalyst for CO oxidation, a too high or too low Ni content being unfavourable. Gold has a beneficial effect on the activity but this depends strongly upon the composition of the HT support.

3.2.2. Effect of the HAuCl₄ concentration

3.2.2.1. Structural and textural properties. In this section, the catalyst Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 was prepared by anionic exchange with a HAuCl₄ solution of various concentrations from 10⁻⁵ M to 10⁻³ M and the targeted value in the solid was fixed to 0.5 wt%. This low percentage of gold was chosen in order to limit the volume of solution during the preparation, particularly for the 10⁻⁵ M concentration where the volume of solution exceeds 1 dm³.

Fig. 12A and **B** depicts the XRD patterns for the fresh and reduced catalyst respectively, prepared from various concentrations with the corresponding analysis data reported in **Table 5**. As seen from

Table 5
Effect of the HAuCl_4 concentration on activity, H_2 consumption, mean size, dispersion and loading of Au in 0.5% Au/ $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -HT.

HAuCl ₄ conc. (M)	S_{BET} , ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat.}}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat.}}^{-1}$)	Au (wt%) ^a	Mean size of Au (nm) ^b	H_2 consumpt. ($\mu\text{mol. g}_{\text{cat.}}^{-1}$)			T_{50} ($^\circ\text{C}$) ^c
					Peak 1 (T°)	Peak 2 (T°)	Total	
10^{-3}	78	0.279	0.31	12	625	1776	2401	144
10^{-4}	76	0.283	0.16	19	196 (442)	1187 (825)	1383	180
10^{-5}	78	0.308	<0.03	n.d.	–	–	–	201

^a Measured by ICP.

^b Obtained from TEM but from less than 50 particles (see text).

^c Reduced catalysts.

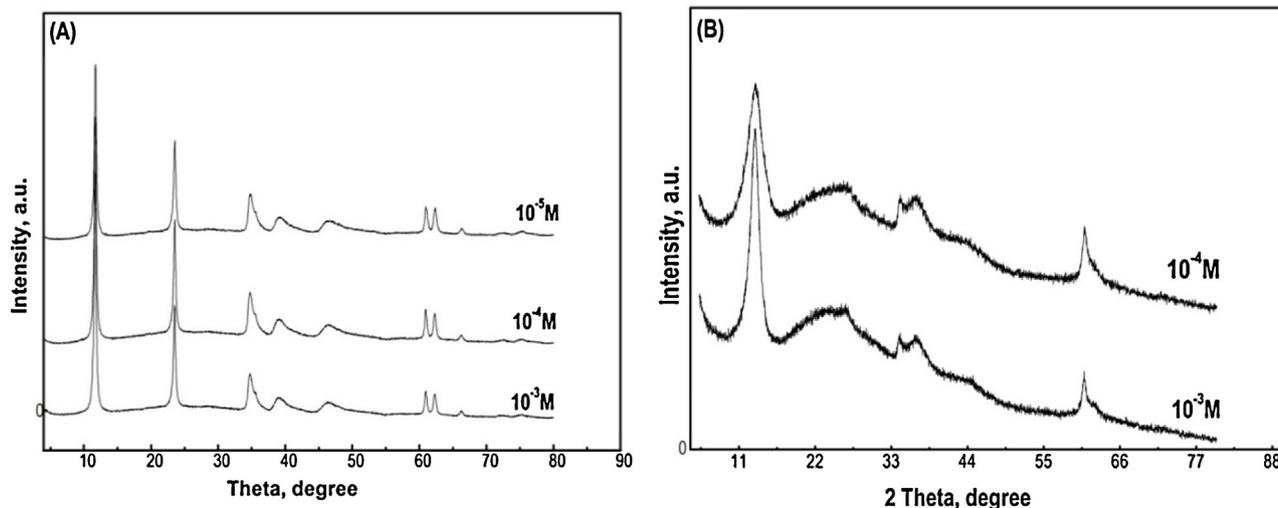


Fig. 12. XRD patterns of Au/ $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -HT: (A) fresh and (B) reduced with different concentrations of gold solution.

the X-ray diffractograms, there is a great similarity between the patterns for the fresh samples (Fig. 12A), where the crystalline single hydroxalcalite structure phase is observed with the same values of $d(003)$, lattice parameters (a) and (c). The same remark is valid for the textural properties, all of the samples having identical values for the specific surface, pore volume and average pore size, proving that the catalyst retains its original structural and textural properties whatever the concentration of the solution used.

For the reduced catalysts, the diffractograms of the solid prepared from a 10^{-3} M or 10^{-4} M solution are very much alike, the intensity of the diffraction of the laminated hydroxalcalite structure declined strongly and the characteristic reflections of HT disappeared following reduction. Peaks associated with the gold species are not clearly detected due to overlap of 2θ values around 38° as mentioned previously.

3.2.2.2. Catalytic activity. Fig. 13 displays the CO oxidation results for the Au/ $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -HT300 catalyst that was prepared with various initial gold concentrations. The catalytic activity depends strongly upon the initial gold concentration, the increase of the initial concentration of the gold solution from 10^{-5} M to 10^{-3} M leads to a higher activity, T_{50} is equal to 145, 180 and 200°C for concentrations 10^{-3} M, 10^{-4} M and 10^{-5} M respectively. Similarly, an increase in the concentration leads to an increase of the Au loading. As shown in Table 5, the catalyst prepared at elevated concentration (10^{-3} M) contains the largest gold loading of 0.31 wt% which is only 62% of the targeted value but is still a very important activity.

This result implies that the concentration of the HAuCl_4 solution might be a key in changing the Au particle size. Fig. 14 shows TEM images of Au/ $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -HT300 prepared with various Au concentrations. Unfortunately, in this case, the low number of particles depicted on the TEM images did not allow a reliable determination of the average particle size. The number of particles counted was

only of ca. 50 for the catalysts prepared with concentrations of solution of 10^{-3} M or 10^{-4} M, and therefore, the values given in Table 5 are only an indication of the trend in particle size but not an exact value. The very low number of particles detected in catalysts prepared with a 10^{-5} M solution along with the very small amount of gold deposition did not allow even a broad estimation by TEM. However, for those samples arising from initial concentrations of 10^{-3} M or 10^{-4} M it can be postulated that Au particle size is affected by the initial concentration of the gold solution. The activity increases as the particle size decreases and

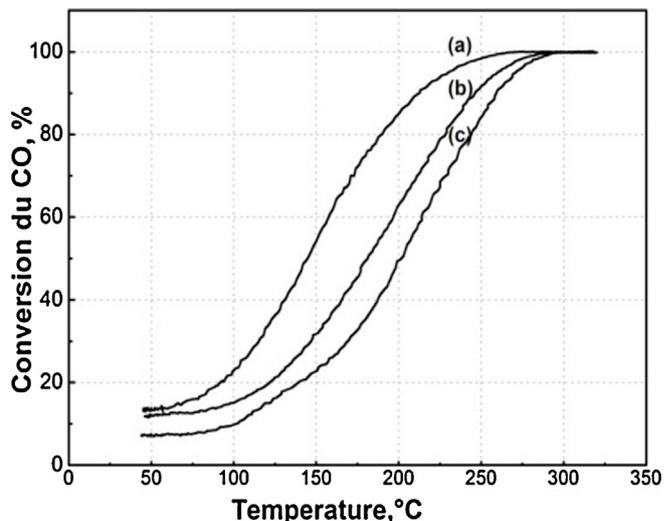


Fig. 13. CO oxidation over 0.5% Au/ $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ -HT300 catalyst prepared with various concentrations of HAuCl_4 : (a) 10^{-3} M, (b) 10^{-4} M and (c) 10^{-5} M.

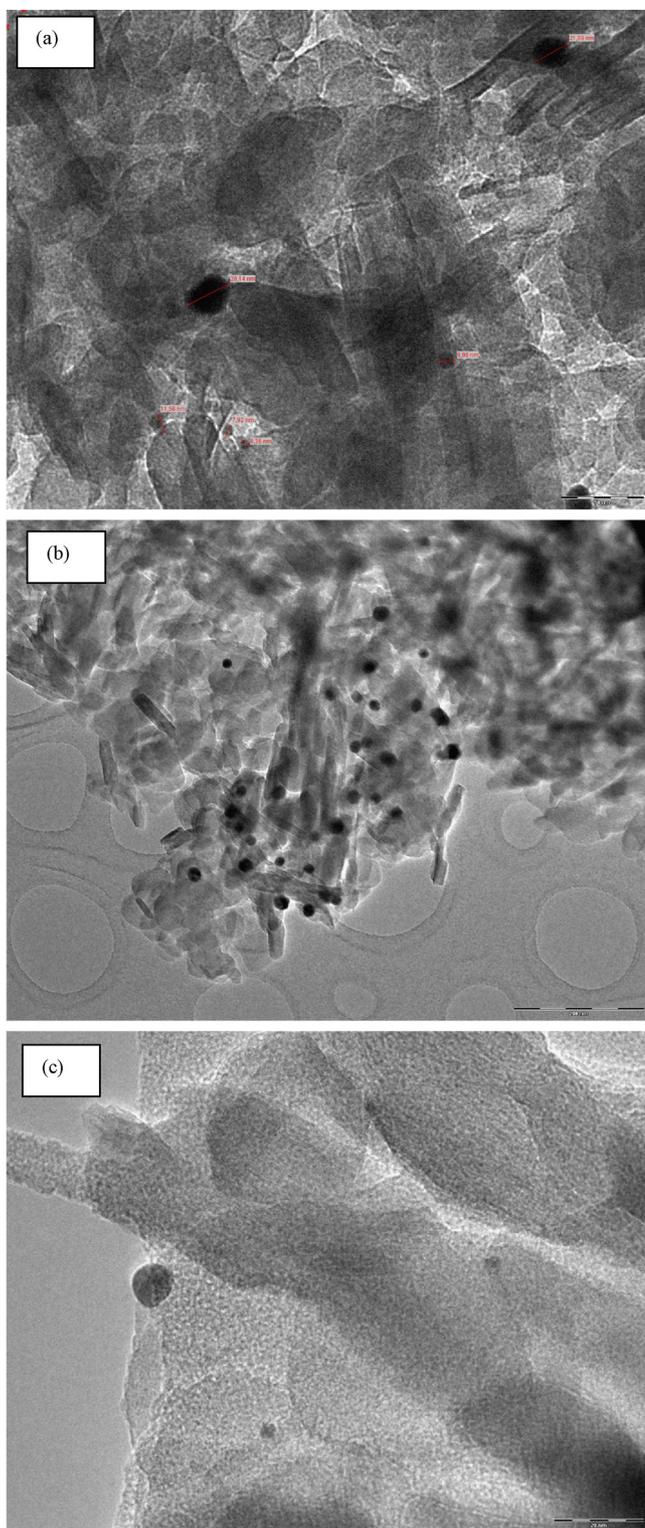


Fig. 14. TEM images for 0.5% Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 catalyst prepared with various concentrations of the H₂AuCl₄ solution: (a) 10⁻³ M, (b) 10⁻⁴ M and (c) 10⁻⁵ M.

a better dispersion of Au nanoparticles is thus observed for the catalysts prepared with the high Au concentration.

In order to check the influence of the concentration on the reducibility of these materials, TPR measurements were carried out and the profiles of reduction are plotted in Fig. 15. The hydrogen uptake results are presented in Table 5. There are 2 reduction peaks in the range of 400–700 °C. The first one at ca. 470 °C is associated

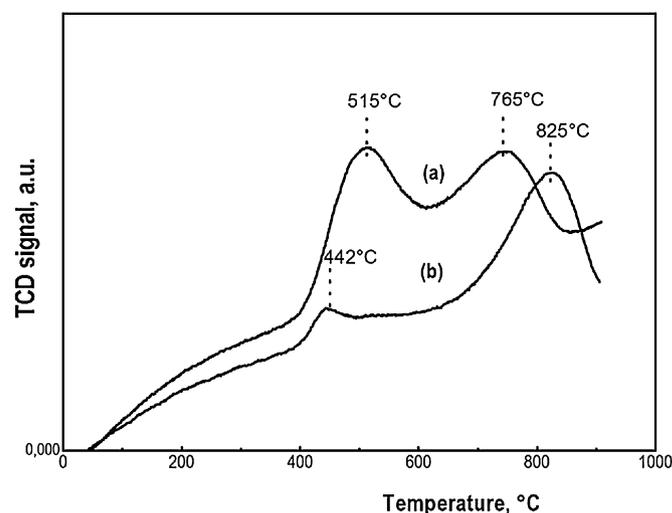


Fig. 15. H₂ TPR profiles of AuNi_{0.1}Mg_{0.9}-HT prepared with different concentrations of Au solution (a) 10⁻³ M and (b) 10⁻⁴ M.

with the reduction of bulk NiO having less interaction with the support and the second at ca. 560 °C is related to NiO with a greater interaction with the support. The reduction of Au³⁺ is not detected underlying either that the concentration of Au is too small to lead to detection or that all of the gold is already in a reduced state before TPR due to the well-known phenomenon of gold auto-reduction [54].

3.2.3. Effect of gold loadings

Appropriate loading of an active component may provide more active sites, which are obviously favourable for the CO reaction. For this purpose, the influence of gold loading (0.5, 1 and 2 wt%) for Au-containing catalysts using the initial gold concentration of 10⁻³ M was investigated. The results obtained for CO oxidation are presented in Fig. 16; the bare support was also included for the sake of comparison. The results of the elemental analysis in Table 6, show that in all cases, the real gold loadings are lower than the theoretical ones. The percentage of gold deposition increases with the gold content from 0.31 (62%) to 1.62 (81%) for a target of 0.5 and 2% in weight of gold respectively. Depending strongly upon the Au loading; an improvement of the catalytic activity is obtained from with an increase of the gold content.

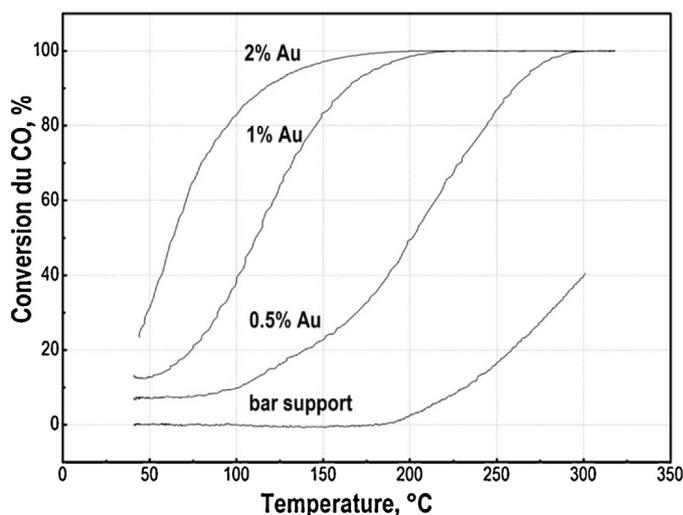


Fig. 16. Influence of gold loading in CO conversion for AuNi_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 catalysts.

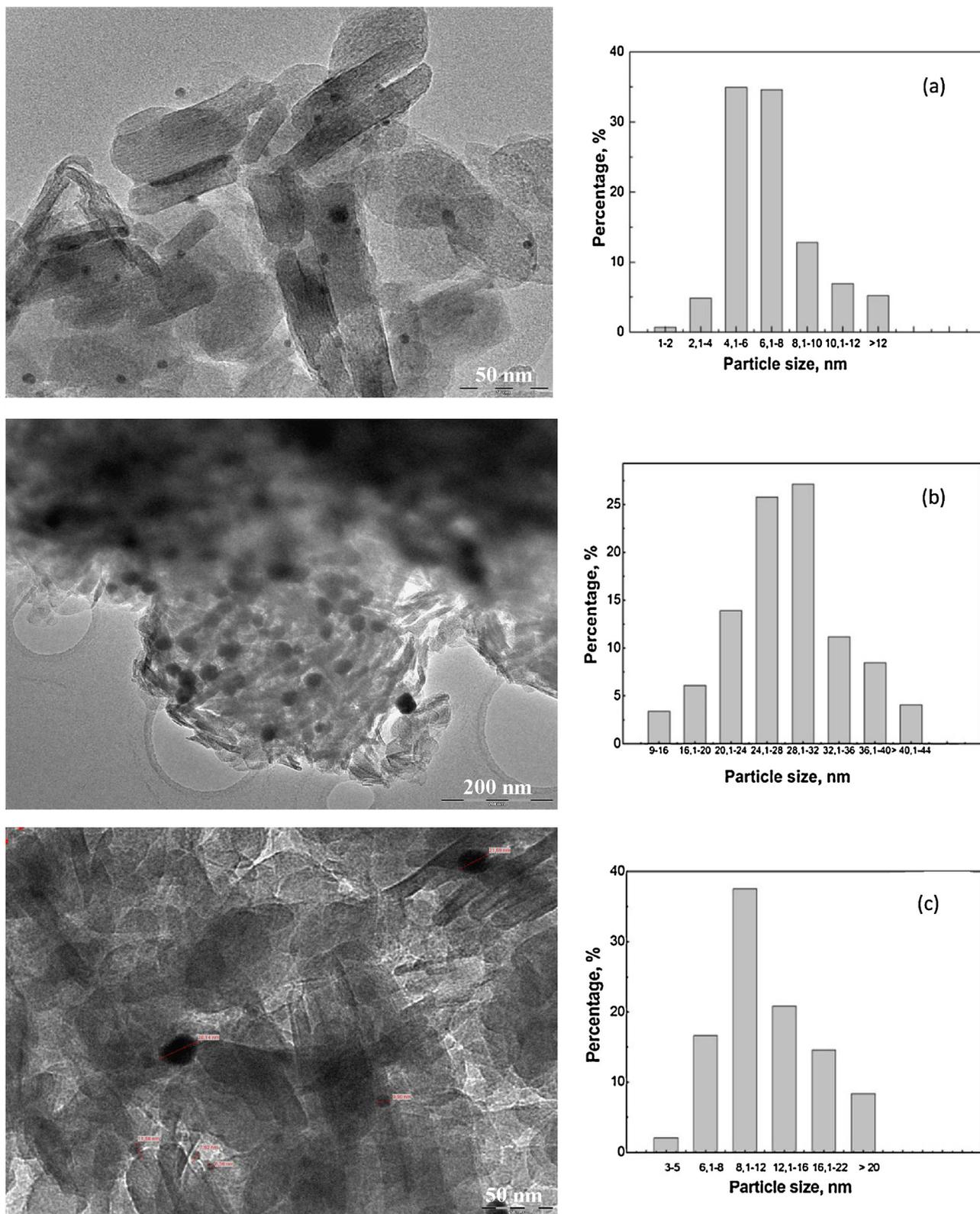


Fig. 17. TEM images and particle size distributions for Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300. Effect of gold loading: (a) 2%Au, (b) 1% Au and (c) 0.5% Au.

To understand the unique dependence of catalytic performances on Au loadings, further TEM measurements were performed for the samples with various Au loadings as presented in Fig. 17. The results indicate that an increase in the metal content does not lead to an increase of the gold particle size. Therefore, the increase of

CO conversion is surely related with the increase of the number of active sites. The 2% Au catalyst contains small particles with a mean size of 5.6 nm. The mean size of Au particles was calculated to be 12 nm for the 0.5 wt% Au/HT catalyst, while a very large Au particle size was estimated for the 1 wt% Au/HT catalyst, with an average

Table 6
Effect of gold loadings on T_{50} , H_2 consumption, mean size, dispersion and loading of Au in Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT.

Theor. Au loading (wt%)	Effective Au loading (wt%)	Part size (nm)	T_{50}^a (°C)	H_2 consump. ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		
				Peak 1 (T°)	Peak 2 (T°)	Total
0.5	0.31	12 ^a	144	625	1776	2401
1	0.67	28	110	635	1891	2526
2	1.62	5.6	62	–	–	–

^a See previous remark in TEM estimation in Table 5.

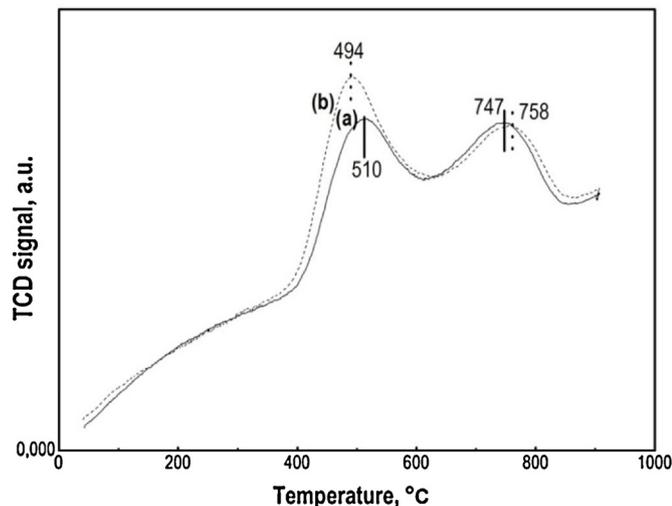


Fig. 18. H_2 TPR profiles of Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT with various Au loadings: (a) 0.5 and (b) 1 wt%.

value of 28 nm, indicating the aggregation of Au nanoparticles for this sample. We are still unable to provide an interpretation of this phenomenon.

To further explore the relationship between the amount of gold deposited and the inherent catalytic properties, H_2 -TPR experiments were carried out on the Au/Ni_{0.1}Mg_{0.9}-HT300 catalysts with Au loadings of 0.5 and 1%. The H_2 -TPR profiles are presented in Fig. 18 and the quantitative results are presented in Table 6. There are two reduction peaks in the temperature range 400–850 °C. No obvious difference in the two profiles of reduction can be observed but it is interesting to note that the surface of the first peak, related with the reduction of Ni²⁺ grows with the increase in Au loading indicating the existence of a higher reduction of the species in this region which favours the catalytic activity for CO oxidation. This result suggests that gold has a secondary effect on the Ni-containing support (Fig. 11) although the majority of H_2 consumption is attributed to the reduction of the Ni species.

4. Conclusions

Binary and ternary layered double hydroxides containing Mg–Al, Ni–Al, and Ni–Mg–Al were synthesized by the co-precipitation method (CP) with CO₃²⁻ as compensating anion and then used as supports for Au nanoparticle deposition. The main goal of the present study was to investigate the influence of the catalyst's composition and especially the effect of varying the Ni/(Ni + Mg) molar ratio during the co-precipitation of HT on the physico-chemical characteristics (such as thermal stability, texture and reducibility) and on the catalytic properties in the CO/O₂ reaction. Furthermore, we attempted to understand the effect of some parameters of preparation such as reduction pre-treatment, HAuCl₄ concentration in the initial solution and gold loadings on CO conversion. The results can be summarized as follows:

The XRD results showed that all supports are well crystallized and contain only pure phases typical of hydrotalcite, where Ni cations substitute isomorphically some Mg cations within the brucite-like layers. The shape of the nitrogen physisorption isotherms indicates a predominantly mesoporous material, the catalysts and corresponding supports revealed similar textural properties. There is no change in the structure of the support following the introduction of gold indicating that the layered structure of support remains intact during the Au loading process. The XPS spectra, the elemental results and the TEM analysis prove that the intercalation of Au particles occurred in the external surface and within the gallery spaces of the supports. TPR analysis shows NiO in different chemical environments. The H_2 consumption was influenced by the Ni content indicating that this parameter influenced the nature and the strength of the interactions between Ni species and support. The reduction of nickel was not complete for all samples, which could be an important property for the future use of these materials as bi-functional catalysts with both hydrogenating and basic properties.

Gold supported on HT had excellent catalytic properties and demonstrated high activity for the CO oxidation. In all cases, the deposition of gold had a beneficial effect on the activity and a reduction at 300 °C improved the activity in relation with the creation of new active site implying the participation of some Ni species; but the most important factor remains the ratio of gold states (Au³⁺/Au⁰) on the catalyst. A correlation between the gold states (Au³⁺/Au⁰) and the activity of these prepared catalysts was studied. Increasing the Au³⁺/Au⁰ ratio promotes the activity. This investigation confirms that not only gold loading or particle size are important but the ratio of the gold states (Au³⁺/Au⁰) is also critical in determining the activity of the catalyst for CO oxidation. Equally, the results show that the Ni percentage on the Ni_xMg_{1-x}-HT support significantly affects the catalytic performances of the Au catalysts for CO reaction. It confirms that the activity of the gold catalyst not only depends upon the gold deposition but equally strongly upon the composition of the support. The HAuCl₄ concentration in the initial solution affected the pH of the final solution, which dominated the equilibrium among gold complex species and determined the actual gold loading of the resulting catalyst. The increase of the initial concentration of the gold solution led to a catalyst with greater activity. Eventually, a significant increase in CO conversion with the increase of gold loading was observed.

The Au/Ni_{0.5}Mg_{0.95}-HT catalyst reduced at 300 °C under H_2 with an appropriate Ni/(Ni + Mg) atomic ratio equal 0.06, prepared with the highest Au concentration (10⁻³ M) without adjusting pH in the initial solution, with Au loading of 2% was the optimal catalyst to obtain the best catalytic properties in CO reaction. This is attributed to an improved reducibility and a high dispersion of Au particles with an average size of 4 nm. Finally, our work suggests that the properties of the support and the size of Au nanoparticles are two key factors controlling the catalytic performance of the hydrotalcite-derived catalysts.

References

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 16 (1987) 405–408.

- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301–309.
- [3] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [4] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *J. Catal.* 256 (2008) 338–344.
- [5] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319–388.
- [6] S.H. Kim, C.-H. Jung, N. Sahu, D. Park, J.Y. Yun, H. Ha, J.Y. Park, *Appl. Catal. A* 454 (2013) 53–58.
- [7] T.V.W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B.S. Clausen, *J. Catal.* 240 (2006) 108–113.
- [8] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175–192.
- [9] J. Guzman, B.C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2672–2673.
- [10] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 191–201.
- [11] C.-T. Chang, B.-J. Liaw, C.-T. Huang, Y.-Z. Chen, *Appl. Catal. A* 332 (2007) 216–224.
- [12] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62–72.
- [13] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 229 (2005) 154–162.
- [14] Y. Azizi, V. Pitchon, C. Petit, *Appl. Catal. A* 385 (2010) 170–177.
- [15] M. Comotti, W.C. Li, B. Spliethoff, F. Schuth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917–924.
- [16] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J.M. Rynkowski, *J. Mol. Catal. A* 234 (2005) 187–197.
- [17] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A.V. Dorsselaer, E. Leize, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 203–210.
- [18] M. Gasior, B. Grzybowska, K. Samson, M. Ruszel, J. Haber, *Catal. Today* 91–92 (2004) 131–135.
- [19] Y.M. Wang, Z.Y. Wu, H.J. Wang, J.H. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2374–2386.
- [20] R.M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 168 (1997) 125–127.
- [21] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161–191.
- [22] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51–57.
- [23] L. Wang, J. Zhang, X. Meng, D. Zheng, F.-S. Xiao, *Catal. Today* 175 (2011) 404–410.
- [24] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173–301.
- [25] S. Miyata, *Clay Miner.* 28 (1980) 50–55.
- [26] H. Z-Boudiafa, M. Boutahala, C. Tiar, L. Arab, F. Garin, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 36–41.
- [27] Y.Y. Shu, L.E. Murillo, J.P. Bosco, W. Huang, A.I. Frenkel, J.G. Chen, *Appl. Catal. A* 339 (2008) 169–179.
- [28] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352–359.
- [29] K. Jiratova, P. Cuba, F. Kovanda, L. Hilaire, V. Pitchon, *Catal. Today* 76 (2002) 43–49.
- [30] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920–3935.
- [31] C.-Tu Chang, B.-J. Liaw, Y.-P. Chen, Y.-Z. Chen, *J. Mol. Catal. A* 300 (2009) 80–88.
- [32] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [33] K.S. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [34] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [35] V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61–120.
- [36] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, T. Hirotsu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4905–4908.
- [37] J.T. Feng, X. Ma, Y. He, D.G. Evans, D.Q. Li, *Appl. Catal. A* 413–414 (2012) 10–20.
- [38] D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, *J. Catal.* 211 (2002) 511–520.
- [39] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Bass, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.* 37 (1975) 424–431.
- [40] F. Trifiro, A. Vaccari, O. Clause, *Catal. Today* 21 (1994) 185–196.
- [41] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *Appl. Catal. A* 97 (1997) 185–205.
- [42] Y. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 335–347.
- [43] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Mamman, *J. Catal.* 172 (1997) 281–293.
- [44] O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 61–71.
- [45] Y. Zhan, D. Li, K. Nishida, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 151–152.
- [46] Lu Zhang, Feng Li, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 64–72.
- [47] A. Wolf, F. Schuth, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 1–13.
- [48] P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 148–158.
- [49] N.A. Hodge, C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.H. Hutchings, Q.A. Pankhurst, P.E. Wanger, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* 72 (2002) 133–144.
- [50] O. Saber, H. Tagaya, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 449–455.
- [51] B. Meshesha, N. Barrabés, K. Föttinger, R.J. Chimentao, J. Llorca, F. Medina, G. Rupprechter, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B* 117–118 (2012) 238–239.
- [52] L. Li, Q. Chen, Q. Zhanga, J. Shi, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, *Catal. Commun.* 26 (2012) 15–18.
- [53] J.T. Klopogge, R.L. Frost, in: V. Rives (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, New York, 2001, p. 139.
- [54] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *J. Molec. Catal. A* 256 (2006) 278–283.

Propriétés adsorbantes et catalytiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré au développement de catalyseurs à base d'or supporté sur une matrice basique dérivé d'Hydroxydes Doubles Lamellaires à morphologies contrôlées, pour des applications catalytiques en oxydation de CO, ainsi pour de futures applications en catalyse. La stratégie adoptée est fondée sur l'utilisation du procédé d'échange anionique directe, dite EAD, comme méthode de synthèse. Dans un premier temps, une partie des travaux très succincte s'intéresse essentiellement à l'étude de l'optimisation de certaines conditions opératoires lors de l'étape de préparation des HT. Suite à ces résultats, cette partie a été donc complétée par l'étude de la composition de la structure lamellaire avec différents métaux divalent insérés au sein du feuillet, dans le but d'obtenir le matériau le plus proche possible du matériau cible. La sélection des supports cibles sera faite à partir de leurs propriétés physiques (en particulier de leur cristallinité et de surface spécifique), et de leur activité améliorée en oxydation de CO. L'obtention de NPs d'or très bien dispersées nécessite le contrôle de nombreux paramètres opératoires qui seront ensuite optimisées (teneur en zinc ou nickel, pré-réduction, teneur en Au, concentration en or, solvant de lavage ...). Le but est alors de contrôler le mieux possible la morphologie (taille, dispersion) des NPs sur le support, dans lequel nous détaillerons les caractérisations envisagées et leurs réponses en oxydation.

Au cours de ce présent travail, nous avons démontré, grâce à la méthode de préparation choisie ; *EDA*, qu'il était possible de doper avec succès des espèces d'or actives en oxydation sur une phase basique ; connu d'être moins actif et défavorable pour y déposer l'or. La réussite de dépôt des NPs d'or obtenues sur cette famille de solides s'est appuyée sur l'optimisation de différents paramètres opératoires ainsi du choix positif de cette stratégie de synthèse. Les résultats obtenus sont très promoteurs. Au terme de ce mémoire, le dopage et la stabilisation de NPs de taille nanométrique ont été réalisés avec succès et l'objectif visé est atteint ; résultat satisfaisant.

Mots clés :

Catalyseur à base d'or ; Nanoparticules d'or ; Échange anionique directe ; Oxydation de CO ; Hydroxydes Doubles Lamellaires.

Adsorptive and catalytic properties of layered double hydroxides (LDH)

Abstract:

This thesis is devoted to the development of gold catalysts supported on a basic matrix derived from Layered Double Hydroxides in controlled morphologies for catalytic applications in oxidation of CO and for future applications in catalysis. The strategy is based on using the direct anionic exchange process, called DAE, as a synthesis method. More generally, this study illustrates the need to adapt the operating conditions the method envisaged in order to obtain an active catalyst. Initially, some of the very succinct work is primarily concerned with the study of the optimization of certain operating conditions at the HT preparation step. Following these results, this part was therefore complemented by the study of the composition of the lamellar structure with various divalent metal inserted in the sheet in order to get as close to the target material. The selection of target support will be made from their physical properties (particularly their crystallinity and surface area), and their enhanced activity in CO oxidation. Obtaining gold NPs very well dispersed requires control of many operating parameters, which are then, optimized (zinc or nickel content, pre-reduction, content of Au, gold concentration, solvent washing ...). The goal is then to control the best morphology (size, dispersion) of NPs on the support in which we will detail the proposed characterizations and their oxidation activities.

In summary, we have demonstrated through the chosen preparation method; DAE, it was possible to boost successfully active in oxidation gold species on a basic phase; known to be less active and unfavorable to deposit gold. The deposition of gold NPs success obtained on this solid family and is supported on the optimization of various operating parameters and the positive selection of this synthetic strategy. The results are very promoters. After this study, doping and stabilization of NPs nanoscale were successfully achieved and the goal is reached; satisfactory result.

Keywords:

Gold catalyst ; Gold nanoparticles ; Direct anionic exchange ; CO oxidation ; Layered Double Hydroxides.

خصائص امتزاز والحفازة من هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات (LDH)

ملخص:

يخص هذا البحث إلى تطوير محفزات الذهب المدعمة على مواد قاعدية مشتقة من تركيبة هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات أو الطين الانيوني المعروفة بأنها أقل نشاطا وغير مناسبة لإنتاج جزيئات الذهب المدعمة بحجم نانومتري. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة يكمن في تشكيل وإنتاج جزيئات الذهب المدعمة بحجم صغير، نانومتر، على هذا النوع من التركيبات، ناشطة وفعالة في تطبيقات الحفازة في أكسدة أول أكسيد الكربون والتطبيقات المستقبلية في الحفز. وتقوم الاستراتيجية على استخدام عملية التبادل الأيونية المباشرة (DAE)، كوسيلة لتحضير هذه المحفزات. وتوضح هذه الدراسة الحاجة إلى التكيف مع الشروط والاختيار المناسب لظروف التحضير مثل طبيعة المعدن المستبدل في المركب TH، كميته، تركيز محلول الذهب، مدة التحضير... الخ. كل هذه العوامل لها آثار جد مهمة على طبيعة الناتج وعلى خصائصه (حجم وفعالية جزيئات الذهب الناتجة). النتائج المتحصّل عليها جدّ مشجّعة باختصار لقد أثبتنا من خلال الاختيار الأمثل لطريقة التحضير (DAE) والتّحسين من بعض الشّروط لهذه الاستراتيجية من الممكن إنتاج محفّز من الذهب ذو خصائص هامّة جدّا، يحتوي على جزيئات ذهب جدّ صغيرة، نشطة جدّا في أكسدة أول أكسيد الكربون.

الكلمات المفتاحية:

محفّز الذهب، الجزيئات النانوية من الذهب، التبادل الأنيوني المباشر، أكسدة ثاني أكسيد الكربون، تركيبة هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات.