

Chapitre 1 : Revue de littérature

Introduction

Récemment, le domaine des nanoparticules (NPs) a suscité beaucoup d'intérêt comme étant un axe majeur de recherche dans notre société moderne, résultant d'un effort continu visant à miniaturiser les matériaux jusqu'à l'échelle nanométrique en utilisant des procédés appropriés. À cette fin, il est bien admis que l'approche ascendante (dite bottom-up) devrait maintenant remplacer l'approche classique descendante (dite top-down) [1].

Des démarches stratégiques ont contribué à rendre les nanoparticules utilisables dans plusieurs domaines des nanosciences, notamment la photonique, l'électronique, la détection, la santé et de la catalyse. La découverte de l'utilisation des NPs est sûrement l'une des démarches clés pour favoriser innombrables réactions chimiques dans des conditions très favorables et à la température la moins élevée possible grâce à leur avantage d'utilisation à l'échelle nanométrique dans le milieu réactionnel.

Au cours du XXe siècle, les chimistes ont fait des progrès importants en catalyse hétérogène [2], alors que la catalyse homogène [3] a progressé après la seconde guerre mondiale (réaction d'hydroformylation) et surtout depuis les années 1970 (réaction d'hydrogénation). Les derniers développements relatifs aux NPs et leur application en catalyse ont été favorisés par l'invention de nouveaux puissants outils de caractérisation et d'analyse très approfondies tels que le microscope à force atomique (AFM), le microscope à effet tunnel (STM), et le microscope électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM). De plus les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes physiques intervenant à l'échelle nanométrique ont grandement contribué à l'essor du domaine des nanotechnologies.

1. 1 Propriétés des nanoparticules

La question dimensionnelle des nanomatériaux est capitale vu que les caractéristiques des nanostructures sont absolument dépendantes de celles des molécules plutôt que de celles du matériau en vrac. En fait, ce sont des propriétés des

NPs aux dimensions nanométriques sont remarquables, dont on peut en citer: une conductivité électrique programmable, une force exceptionnelle, un pouvoir catalytique très important, des propriétés optiques extraordinaires, etc.[4]. Pour cette configuration, même les lois de la physique fondamentale ainsi que la chimie classique des matériaux solides doivent être modifiées et remplacées par les approches quantiques. De ce fait, les contacts et les interactions entre les atomes et les molécules affectent énormément les paramètres liés au comportement global du système comme l'équilibre, l'arrangement, la flexibilité et la fonction des nanostructures [5]. Dans la suite, on présente quelques principales propriétés relatives aux NPs.

1.1.1 Évolution de la structure électronique des nanoparticules

Dans la situation d'un atome seul isolé, la configuration électronique montre des états d'énergie discrets. Dès que quelques dizaines d'atomes sont regroupés pour constituer un petit agrégat, les niveaux électroniques se multiplient tout en se mélangeant si bien qu'un quasi-continuum d'états apparaît (comme le montre la Figure 1-1). Enfin, pour les cas des NPs relativement volumineux (au-delà de 5 nm), les bandes d'énergies apparaissent clairement avec une densité d'état continue [6].

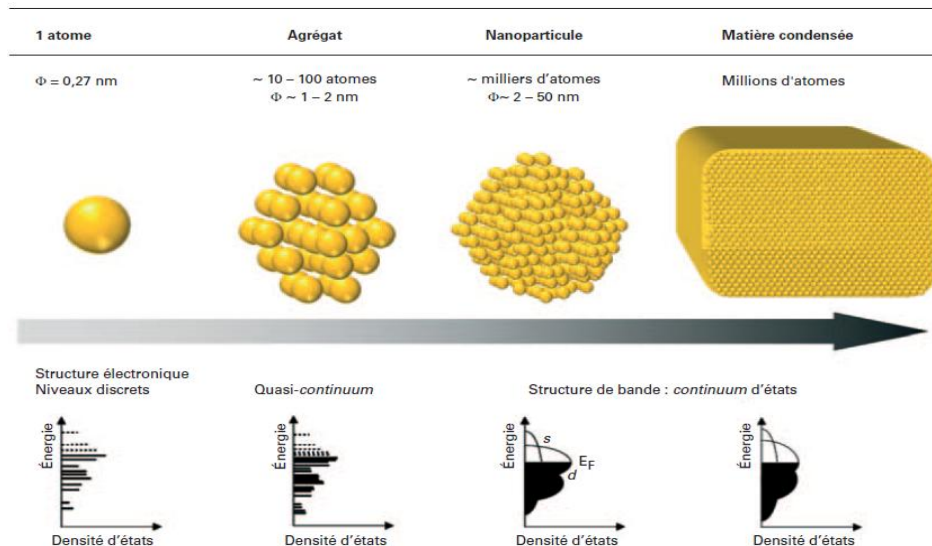


Figure 1-1. Structure électronique en fonction de l'échelle d'observation [7]

1.1.2 Réactivité chimique des nanoparticules

La réactivité des NPs est étroitement liée au rayon de courbure de la surface. Supposons qu'on prend un atome de surface d'un solide infiniment plat et que l'on transfère à une particule solide sphérique de rayon R. Le résultat de ce transfert se traduit par un changement de volume particulier (dV) et qui sera lui-même égal au produit à la fois le du volume atomique (Ω) et avec le transfert du nombre d'atomes (dn) comme la montre l'équation 1 suivante :

$$dV = 4\pi R^2 dR = \Omega dn \quad (\text{équation1})$$

Le travail transféré par atome ($\Delta\mu$) égale à la variation de potentiel chimique ($\mu_c - \mu_\infty$) qui est lui-même est égal à l'énergie de surface (γ) fois le changement de la surface (dA) par la variation du nombre d'atomes de transfert:

$$\Delta\mu = \mu_c - \mu_\infty = \gamma dA/dn = \gamma 8\pi R dR \Omega/dv \quad (\text{équation2})$$

À partir des équations précédentes on peut déduire l'équation 3 suivante :

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega/R \quad (\text{équation3})$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de Young-Laplace qui décrit le potentiel chimique d'un atome dans une surface sphérique par rapport à une surface de référence plane. Plus le rayon de la particule diminue, plus il y aura une augmentation du potentiel chimique, ce qui conduit à une surface encore plus réactive [8]. C'est l'une des principalement raisons pour lesquelles les nanomatériaux se diffèrent des matériaux vrac. En effet, la réactivité chimique d'une particule dépend de sa surface [9]. Par exemple, le rapport surface/volume augmente d'un facteur de 10 lorsque la dimension des particules est divisée par 10 [10] ; rapport du nombre d'atomes ou de molécules en surface par rapport au nombre total d'atomes ou de molécules augmente considérablement pour le même rapport. Donc on peut en déduire que plus la dimension est petite, plus la réactive des particules est importante pour une concentration massique bien déterminée [11].

1.2 Procédés de fabrication des nanoparticules

1.2.1 Procédés par voie physique

1.2.1.1 Ablation laser

L'ablation laser est un procédé physique utilisé dont le but est de générer des nanoparticules de haute pureté permettant ainsi leur fonctionnement avec les biomolécules et les polymères [11] ce qui rend leur utilisation très intéressante surtout dans le domaine de la médecine [12]. Cette méthode implique l'utilisation de faisceau laser pulsé émettant des courtes impulsions focalisant sur une cible disposée dans un solvant. Après que la cible absorbe l'énergie émise par l'impulsion laser, elle se vaporise et se condense dans le solvant pour favoriser la formation des nanoparticules [13]. Par ce fait, il s'établit un film substrat qui peut prendre la forme d'un réseau amorphe, polycristallin ou épitaxial selon plusieurs facteurs tels que les énergies des espèces, la température et la nature du substrat [14]. L'inconvénient majeur de cette méthode de synthèse est qu'elle ne permet que la manipulation des échantillons de petite taille, ce qui rend son application restreinte. En plus, l'utilisation d'un laser avec des impulsions de l'ordre de femtosecondes et avec une grande puissance est requise.

1.2.1.2 Implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé physique qui permet de créer des NPs implantés dans une matrice. Le bombardement d'un matériau avec des ions accélérés, en choisissant convenablement les paramètres comme l'énergie et le niveau de saturation de la matrice, provoque l'apparition des NPs à la surface du matériau [15]. La taille, la position et la densité des NPs ainsi formés peuvent être bien définies en choisissant soigneusement les paramètres d'implantation tels que la température de la matrice, la dose, le courant et l'énergie. Cette technique permet de mélanger des éléments de différentes tailles et comportements thermodynamiques contrairement à la méthode par l'ablation laser. Par exemple, à l'aide de ce processus, différents matériaux tels que (Si, Co, Ni et Zn) peuvent être enterrés dans une matrice de verre ou de silice [16]. Les élaborations des NPs d'argent intégrés dans une matrice de verre, de polyuréthane, de silicone, de polyéthylène et de polyméthacrylate de méthyle ont été aussi démontrées en

utilisant cette méthode[17]. Le désavantage de cette technique est la possibilité que la cible soit endommagée voire même détruite car le ralentissement des ions peut déformer les propriétés chimiques et structurales de la cible.

1.2.1.3 Pyrolyse laser

La pyrolyse laser est un processus polyvalent pour la production de particules nanométriques impliquant une croissance rapide et des taux de chauffage très élevés (de l'ordre d'environ 100 C°/s) dans la zone de réaction définie par l'interaction d'un gaz ou un liquide réactif avec un puissant faisceau laser infrarouge de CO₂ [18]. Donc, cette augmentation de température dans le milieu permet de dissocier les précurseurs, pouvant être gazeux ou liquides, et permet l'apparition d'une flamme où des NPs sont formées sans aucun contact avec les parois du réacteur. Grâce à cette technique, plusieurs types de particules nanocristallines peuvent être synthétisées telles que les phases de α -Fe, Fe₃ et Fe₇C₃ [19], les NPs de métaux précieux (comme l'argent [20] et l'or [21]) ainsi que des semi-conducteurs tels TiO₂ [22], GaN [23] et ZnS [24]. Le désavantage de la technique de pyrolyselaser réside dans les contraintes imposées pour les choix des précurseurs [25]: Les éléments désirés doivent être présents en phase vapeur et au moins un réactif doit absorber le rayonnement dans la bande infrarouge pour un couplage efficace de l'énergie avec le faisceau laser.

1.2.2 Procédés par voie chimique

Les techniques de synthèse qui sont largement utilisées par la voie chimique sont :

1.2.2.1 Voie Sol-gel

Le procédé sol-gel, également connu sous le nom de dépôt en solution chimique, est une technique chimique par voie humide qui se fait à basse température offrant la possibilité de synthétiser des oxydes avec diverses formes telles que des monolithes, des films minces, des fibres ou encore des poudres [26]. Ce procédé est principalement utilisé pour l'élaboration des nanomatériaux à partir d'une solution chimique (appelée sol) qui agit en tant que précurseur (généralement des alcoxydes métalliques où des chlorures métalliques sont utilisés) pour obtenir un réseau intégré (ou gel) suite à la polymérisation [27]. Ce procédé se réalise principalement à l'aide d'une série des réactions chimiques telles que l'hydrolyse et la condensation où une solution à base de précurseurs en phase

liquide se transforme en solide, généralement à une température ambiante, pour former soit un réseau solide élastique ou une suspension colloïdale (dispersion). Cependant, ce procédé nécessite un temps de processus très long et une maîtrise parfaite des différents critères chimiques tels que les quantités de l'eau et du solvant qui régissent la composition structurale des NPs. En plus l'utilisation de précurseurs est très coûteuse, ce qui rend son utilisation très limitée.

1.2.2.2 Systèmes micellaires

Un tensioactif ou molécule amphiphile est une molécule ayant deux parties d'affinités chimiques opposées : l'une est la queue apolaire à caractère hydrophobe (soluble dans l'huile) et l'autre est la tête polaire à caractère hydrophile (soluble dans l'eau). Ces molécules dans un mélange eau-huile vont s'auto-associer pour favoriser la formation de micelles ou colloïdes selon différentes tailles et morphologies [28]. La méthode chimique de la microémulsion a été démontrée comme une méthode très polyvalente et reproductible qui permet de contrôler plus la taille des NPs et de fournir une distribution étroite de taille. Ce contrôle se réalise en jouant sur le paramètre $w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$, qui représente le rapport entre la concentration en eau et en tensioactif, où AOT est un type de tensioactif [29]. Toutefois, cette méthode souffre d'une instabilité à cause de la variation des différents paramètres intérieurs et extérieurs du système.

1.2.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Les méthodes par dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) offrent la possibilité de réaliser des dépôts, qui atteignent des épaisseurs nanométriques, à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat avec les caractéristiques voulues. Généralement, la CVD est utilisée pour synthétiser des matériaux solides de haute performance et qui ont une grande pureté. Les applications de cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de NPs de différentes morphologies, tels que les nanofils de SiO_2 [30], GeO_2 [31], Ga_2O_3 [32], des bâtonnets de ZnO [33] et aussi de réaliser le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [34] ou soit à basse pression [35]. Les inconvénients de cette technique

sont la contamination du dépôt par les résidus des précurseurs et la température de réaction souvent très élevée qui peut déformer le substrat et changer ses caractéristiques.

1.2.2.4 Méthodes solvothermiques

Ce sont des méthodes chimiques de synthèse se déroulant dans un récipient fermé, en présence d'un solvant et de la température au-dessus de la température d'ébullition du solvant utilisé. Différents solvants sont utilisés comme le méthanol, le toluène et l'eau [36]. La synthèse des NPs par la méthode solvothermale pour avoir des tailles et des morphologies bien définies dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de solvant chimique utilisé, la nature de précurseur et les conditions expérimentales comme la température et le temps de réaction et la pression. Cette méthode a permis l'élaboration des nanocristaux métalliques et d'oxydes métalliques. Néanmoins, l'inconvénient est l'inégalité en taille et en forme des NPs formés par cette méthode à cause du temps long est nécessaire pour élever la température de la solution et à la difficulté de séparer l'étape de nucléation de l'étape de croissance cristalline [37].

1.3 Catalyseurs à base d'or supportés

1.3.1 Propriétés physiques et chimiques de l'or massif et nanométrique

L'or, qui est le métal le plus noble, de symbole chimique (Au) et de dimension nanométrique n'a pas les mêmes caractéristiques physiques et chimiques que l'or à l'état massif. Cette originalité, qui était non reconnue à l'époque, est utilisée pour découvrir des nouvelles propriétés qui sont fortement liées et influencées par la taille et la forme des NPs ainsi que par la nature du milieu réactionnel. Ainsi, l'or massif a été compté comme un catalyseur complètement inactif. Avant le découvert des avantages catalytiques des NPs d'or, le platine (Pt) et l'argent (Ag) sont connus comme des catalyseurs qu'on utilisait largement dans les laboratoires et dans des utilisations commerciales (pot catalytique...). Parmi les propriétés physiques de l'or massif, comme il est mentionné dans le tableau 1.1, qu'il est un métal mou et possède un certain nombre de propriétés physiques intéressantes telles que la malléabilité et la ductilité. L'or est un métal lourd (densité $19,3 \text{ g cm}^{-3}$) et c'est le matériau le plus électronégatif et qui a une

valeur du potentiel redox du couple Au^+/Au^0 élevée (1,691V) [38]. En se basant sur cette valeur de potentiel, la calcination des précurseurs d'or ou l'utilisation des réducteurs d'or telle que NaBH_4 [39] permettent facilement la production d'or métallique Au^0 .

Tableau 1-1. Propriétés physiques de l'or [40, 41, 42,43]

Propriétés physiques	Au
Numéro atomique	79
Masse atomique (u)	196,9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structure cristalline	CFC
Paramètre de maille (nm)	0.408
Rayon atomique (nm)	0.14420
Densité (g cm^{-3})	19,32
Température de Tamman ($^{\circ}\text{C}$)	420
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1064
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2808
Enthalpie de sublimation (KJ mol^{-1})	343 ± 11
Premier énergie d'ionisation (KJ mol^{-1})	890

L'or peut se décomposer facilement dans l'acide chlorhydrique en présence d'un fort agent oxydant tel que l'ion nitrate pour former de l'acide tétrachloroaurique, HAuCl_4 [44]. Les caractéristiques chimiques et physiques de l'or massif ne sont pas les mêmes que lorsqu'il est dispersé sur un support sous forme de NPs. En effet, pour les NPs d'or la température de Tamman, température à laquelle les atomes de surface commencent à être mobiles, et la température de fusion s'abaissent [45,46]. L'or, qui se trouve principalement sous forme métallique et possède deux degrés d'oxydation +1 et +3, à dimension nanométrique a des propriétés physiques et chimiques uniques. Toutes les NPs, indépendamment de leurs constituants chimiques, ont une surface spécifique très élevés. Ainsi, la plupart des propriétés physiques des NPs telles que la solubilité et la stabilité sont dominées par la nature de la surface des nanoparticules. Grâce à leur grande surface spécifique, les NPs d'or sont utilisés comme des catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques [47]. La surface d'une nanoparticule d'or peut être utilisée pour

l'oxydation sélective, par exemple pour oxyder le méthane, ou pour des réactions de réduction. Les NPs d'or sont aussi utilisés dans les applications de piles à combustible [48].

1.3.2 Méthodes adoptées pour la préparation des catalyseurs à base d'or supportés

L'or nanométrique a été considéré comme un nanocatalyseur actif uniquement lorsque des techniques de préparation appropriées seront prises en considération pour avoir une dispersion du métal élevée [49]. En 1987, l'équipe de Haruta a réussi à synthétiser des NPs d'or (~5 nm) supportées sur des oxydes métalliques (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , et NiO)[50]. Les NPs d'or sont efficaces pour plusieurs réactions chimiques telles que l'oxydation du CO à basse température (des températures environ jusqu'à -70°C) [51,52], l'oxydation préférentielle du CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX) [53], la réaction de déplacement du gaz à l'eau [54], l'oxydation sélective des hydrocarbures [55] et des molécules contenant de l'oxygène (comme les aldéhydes, l'alcool, le sucre) [56,57], l'hydrogénation sélective (par exemple les hydrocarbures, les aldéhydes et les cétones insaturés et les molécules aromatiques...)[58,59], les réactions d'élimination des polluants (comme la réduction des NO_x [60], la combustion des composés organiques volatils [61], le traitement de l'eau [62]),etc... Le point clé de cette particularité est l'obtention de NPs d'or dispersées finement sur un support généralement de type oxyde métallique. Pour réussir une dispersion parfaite, il faut choisir la méthode de préparation des catalyseurs la plus adéquate. Un résumé des méthodes de synthèse des catalyseurs à base d'or supportés proposées dans la littérature est présenté dans ce qui suit.

1.3.2.1 Imprégnation

Dans ce procédé, le support est mis en contact avec une solution de précurseur métallique, puis vieilli, séché et calciné. En fonction du volume de la solution par rapport à celui du support, deux types d'imprégnation peuvent être distingués: si le volume de la solution est plus grand que le volume mouillable du support moins volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support, on parle d'imprégnation en phase liquide; inversement, si le volume de la solution du précurseur est égal au volume

mouillable, on parle alors d'imprégnation à sec. Les caractéristiques obtenues du nanocatalyseur dépendent étroitement des conditions de synthèse comme la concentration, la vitesse de chauffage, le temps, la température, l'atmosphère finale, etc. Pour les NPs d'or, le précurseur qui est largement utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [63,64]. Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl_3) [65], l'acétate d'or ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) [66], l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) [67,68], le 2-éthylhexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$) [69] et le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$) [70]. Dans cette méthode, les NPs d'or sont déposées sur des supports généralement des oxydes métalliques comme la silice (SiO_2) [71], l'oxyde de magnésium (MgO) [72], l'alumine γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [73], l'oxyde de titane (TiO_2) [74], l'alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [75], l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [76]. L'élaboration des NPs par la méthode d'imprégnation permet d'avoir un taux de dépôt quasi total mais conduit à la formation des NPs d'or de grosses taille (de 10 à 35 nm) possédant en général des activités catalytiques moins importantes.

1.3.2.2 Dépôt-précipitation

Cette technique consiste à la précipitation d'un hydroxyde de métal ou de carbonate sur les particules d'un support en poudre par l'intermédiaire d'une réaction entre le précurseur du métal et une base. Ce procédé est efficace pour produire des NPs d'or hautement actives et infiniment dispersées sur le support [77]. La méthode de dépôt-précipitation dépend de plusieurs paramètres influençant la formation des NPs tels que la valeur du pH, la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur, le temps de contact, la concentration des réactifs chimiques mis en jeu [78]. La méthode mentionnée se base sur la préparation d'une solution aqueuse d' HAuCl_4 , laquelle on ajuste son pH à une valeur comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , urée, ect...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Ce mélange de supports/précurseurs est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit. Cette technique est favorable lorsque le pH au point de charge nulle (pHPCN) des supports utilisés est supérieur à 5 tels que les supports des oxydes métalliques comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO et Al_2O_3 . Cependant, cette manière de

préparation est inefficace dans les cas des supports de SiO₂ (pHPCN=2) ou des charbons actifs [79].

1.3.2.3 Coprécipitation

L'élaboration des NPs d'or dispersé sur un support par la technique de coprécipitation consiste à réunir dans une même solution aqueuse les éléments, le précurseur d'or et le support afin qu'ils réagissent entre eux pour créer le produit final [80]. Avec cette méthode de synthèse, les précurseurs des supports peuvent être utilisés sous forme des solutions de nitrate des métaux de transition (comme le fer, le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt) et aussi les métaux comme l'aluminium, le magnésium, le zinc, l'étain et le cérium sont les précurseurs du support les plus utilisés. Le carbonate de sodium et le carbonate ou l'hydroxyde d'ammonium ou encore la soude sont les agents basiques les plus utilisées pour faire augmenter le pH durant la précipitation [81].

1.3.2.4 Adsorption ionique

Les zéolithes, où les protons ou d'autres ions déposés sur la surface ou dans la structure du support sont remplacées par ceux de la phase active, sont les matériaux les plus synthétisés par la méthode d'adsorption ionique [82]. Pour synthétiser des NPs d'or à travers la méthode d'adsorption ionique, qui est rarement utilisée dans la préparation du catalyseur supporté, on utilise des éléments d'échanges de type cationique et de type anionique. En effet, pour favoriser l'échange cationique, on utilise le complexe éthylène diamine d'or $[Au (NH_3)_2]_3^+$ et pour favoriser l'échange anionique, l'anion $AuCl_4^-$ est utilisé.

1.3.2.4.1 Adsorption cationique

Cette technique, traite le cas où la solution possède un ph supérieur au pHPCN du support [83,84, 85]. Pour cette technique, la solution qui contient le précurseur d'or est mise en contact avec le support. Dans la solution de précurseur d'or, il existe un complexe chargé positivement qui peut interagir avec les espèces chargées négativement à la surface du support d'oxyde métallique ou d'autres pour augmenter les capacités nécessaires de l'adsorption cationique. Le complexe cationique le plus utilisé dans cette

synthèse est le complexe de l'or avec l'éthylène diamine + ([Au (H₂N-CH₂-CH₂NH₂)₂]³⁺).

1.3.2.4.2 Adsorption anionique

Dans l'adsorption anionique, la solution qui contient le précurseur d'or à un pH inférieur au pHPCN du support [86]. Le précurseur d'or se représente sous la forme d'un complexe chargé négativement qui peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support et le complexe le plus utilisé souvent est AuCl₄ [87].

1.3.2.5 Voie colloïdale

La voie colloïdale consiste à synthétiser une suspension de NPs d'or stabilisé dans un milieu fluide qui peut être un gel ou de l'eau [88]. La synthèse d'une solution d'or colloïdal est principalement préparée en présence d'un réducteur de sels d'or, généralement l'acide chloraurique (HAuCl₄) et un stabilisant pour protéger les NPs d'or élaborées [89]. Pour ce type de synthèse, l'agent réducteur utilisé peut être le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) ou l'hydrogène [90]. L'agent protecteur (stabilisant), dont le rôle est de limiter l'agglomération des NPs, peut être un polymère comme le poly vinyle-alcool (PVA) [91], le citrate [92] ou le NaBH₄ [93].

1.4 Contrôle de morphologie des nanoparticules

L'investigation sur le rôle des défauts sur la morphologie et le contrôle de la morphologie des NPs est une importance capitale pour exploiter leurs propriétés pour leur utilisation dans plusieurs technologies émergentes comme dans les domaines d'optique, de la catalyse, de biomédical, de l'électronique, des biocapteurs. En effet, les NPs possèdent une variété de formes, et leurs noms sont caractérisés par leurs différentes formes. Par exemple, il y a des NPs de formes nanosphères qui sont sphériques, nanocubes, nanobâtes, nanopolyèdres, nanocylindres, nanodisques, nanotriangles, nanoclusters, etc. Ces formes ou morphologies des NPs parfois surviennent spontanément comme un effet ou une conséquence de création de modèles durant la phase de synthèse, par exemple, à partir des modèles de croissance cristallographique innée des matériaux eux-mêmes selon les conditions de synthèse dans un milieu aqueux ou organique. La compréhension des effets et des caractéristiques de la morphologie des NPs peut

expliquer les différences d'activité catalytique observées et peut optimiser une propriété recherchée avec une maîtrise d'une dispersion.

1.5 Oxydation du monoxyde du carbone

1.5.1 Oxydation complète du CO

Les NPs d'or peuvent jouer le rôle d'un nanocatalyseur pour la réaction d'oxydation du CO. Ces nanocatalyseurs oxydent le CO en CO₂ très efficacement à des températures basses (entre - 70 et + 25 °C) [94]. L'activité catalytique dépend non seulement de la taille des NPs d'or, mais aussi sur la nature du support et du procédé de préparation des nanocatalyseurs [95]. Pour avoir une oxydation du CO à basse température, les NPs d'or doivent posséder des dimensions inférieures à 5 nm et les nanocatalyseurs sont beaucoup plus actifs si l'or est dispersé sur un support oxyde réductible (TiO₂, CeO₂, ZrO₂, Fe₂O₃), plutôt que non réductible (SiO₂, Al₂O₃) [96].

L'apparition du couple NPs d'or-support oxyde métallique semble être efficace s'il y a des mécanismes qui contribuent favorablement à la réaction d'oxydation du CO. En premier lieu, il faut que le CO soit capable de s'adsorber sur les sites de basse coordination des NPs d'or, et ce qui défavorable pour la molécule d'oxygène. Dans la littérature, on retrouve trois principaux types de mécanismes. La réaction pourrait avoir lieu si:

- 1- L'effet quantique de taille favorise l'adsorption/dissociation de l'O₂ à la surface des NPs d'or est, où la dimension des particules d'or métallique est très petite (≤ 2 nm). Dans cette configuration le support ne jouerait qu'un rôle de stabilisateur des NPs.
- 2- L'O₂ serait activé via la formation d'ions superoxydes O₂⁻ sur un support d'oxyde métallique réductible. Par contre le CO s'adsorberait au niveau du périmètre interfacial entre les particules d'or métalliques.
- 3- Au niveau des sites cationiques d'or à l'interface Au-support d'oxyde métallique, tels que Au⁺¹-OH ; il n'y aurait pas une nécessité d'un support réductible pour que la réaction d'oxydation du CO puisse avoir lieu.

Les calculs développés pour l'interaction entre le support d'oxyde métallique et les clusters d'or, prouvent que les deux premiers mécanismes pour la réaction d'oxydation du CO, coexisteraient lorsque le support est réductible mais que le deuxième serait favorisé [97,98].

1.5.2 Oxydation sélective du CO en présence d'hydrogène (CO-PROX)

Le processus d'oxydation préférentielle (PROX) est une méthode importante et efficace utilisée pour éliminer les traces du CO dans un milieu riche en H₂. Donc, CO-PROX est une réaction de conversion du CO avec une consommation minimale de H₂. Par conséquent, le processus d'oxydation préférentielle est une étape indispensable pour réduire la concentration du CO à 10 ppm dans un niveau de processus de génération de H₂ [99]. L'organigramme de la purification de l'hydrogène par CO-PROX est indiqué sur la figure suivante.

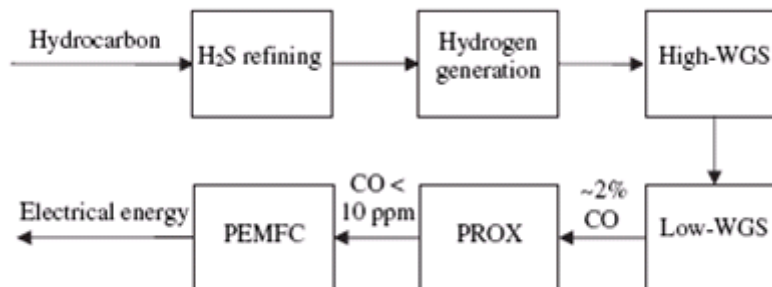


Figure1-2 Diagramme de purification de flux d'hydrogène par CO-PROX [100]

Les réactions suivantes (1-2) pouvant se produire dans le Système CO-PROX sont :



Pour la première réaction (équation 4), en présence d'un excès d'oxygène, aux alentours d'un facteur de deux, d'environ 90% du CO est transformé. Dans la deuxième étape, un excès d'oxygène sensiblement plus élevé est utilisé, à un facteur d'environ 4, qui est

ensuite traité avec le CO restants, afin de réduire la concentration en CO pour qu'il soit inférieur à 10 ppm. L'équation (5) est hautement indésirable dû à la consommation de l'hydrogène ainsi que la sélectivité du CO qui n'est pas possible à 100%, l'oxydation de H₂ s'effectue et le H₂O est formé, ce qui réduit l'activité de catalyseur CO-PROX. L'inconvénient de ce processus est sa nature fortement exothermique donc il vaut mieux exploiter et favoriser cette réaction dans un intervalle de température entre 80 °C et 177 °C, ce qui donne une perte de vapeur d'environ un pour cent [101], un refroidissement efficace dans le réacteur est donc requis.

Les nanocatalyseurs à base d'or supportés (le système Au/MnO_x) sont utilisés pour l'oxydation du CO en présence d'un excès d'hydrogène. Les NPs d'or montrent une conversion à 100% du CO à 0°C. Au-delà de cette température l'oxydation d'H₂commence [102]. La différence entre les températures d'oxydation des deux gaz (CO et H₂) a été attribuée à la nature des sites actifs et les nanocatalyseurs d'or qui sont très stables même en présence du CO₂ et de l'eau dans le mélange réactionnel. Les nanocatalyseurs à base d'or supporté sur différents oxydes de métaux (Al₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, Co₃O₄ et SnO₂) offrent des performances d'activité, de sélectivité et de stabilité pour la réaction CO-PROX [103]. Ces performances dépendent fortement de la nature du support utilisé. Bien entendu, les nanocatalyseurs supportés sur des oxydes réductibles sont plus actifs et plus sélectifs.

1.6 Nature du nanosupport

L'or nanométrique peut être supporté sur différents nanosupports, ayant généralement une surface spécifique plus importante pour activer la réaction catalytique d'oxydation du CO à basse température. Parmi ces nanosupports, on trouve les oxydes métalliques qui sont couramment utilisés [104]. Ces nanosupports, sont distingués par deux vastes catégories d'oxydes métalliques: les nanosupports actifs et les nanosupports inertes. Les nanocatalyseurs utilisant des supports d'oxydes basiques et irréductibles comme Al₂O₃[105] , MgO[106] et SiO₂ [107], sont beaucoup moins actifs que ceux employant des oxydes réductibles comme CeO₂ [108], Fe₂O₃ [109] , TiO₂ [110], NiO_x[111], CoO_x[112] ou ZrO₂ [113]]. La capacité à l'adsorption, la production et la performance d'activité de ces types de supports diffèrent d'un support à un autre [114].

Les supports d'oxydes métalliques peuvent participer directement non seulement à la réaction mais aussi influencer l'activité des catalyseurs par leur forme, leur taille, leur structure et leur type d'interaction avec le site actif [115].

1.6.1 Généralités sur la structure de l'oxyde de cérium

La cérine, ou l'oxyde de cérium, de symbole CeO_2 , possède une structure cristalline de type fluorite (CaF_2 , groupe d'espace cubique $\text{Fm}3\text{m}$) où un cation est entouré de huit anions d'oxygène O^{2-} et un anion est entouré de quatre cations Ce^{4+} [116]. Dans cette structure de cérine, les anions O^{2-} constituent un réseau cubique simple dont les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques [117]. La maille relative aux anions et celle de la maille relative aux cations sont à peu près identiques [118]. On peut considérer une autre approche de structure équivalente qui consiste à inverser les rôles des anions et des cations, et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un arrangement cubique à faces centrées et les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques comme l'indique la figure de la structure de fluorite suivante [119] (Figure 1-3).

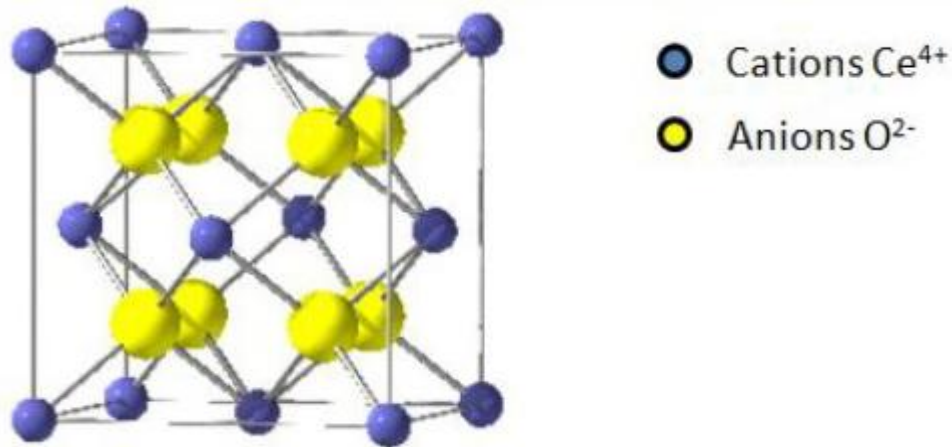
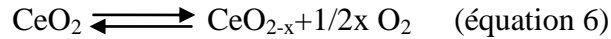


Figure 1-3. Structure fluorite de la cérine [120]

Le choix d'un support d'oxyde métallique comme la cérine a été justifié par ses propriétés redox qui est l'une des caractéristiques de base de la cérine, dû à une très bonne capacité de stockage d'oxygène (OSC, Oxygen Storage Capacity) [121]. Par

conséquent, la cérine est capable de changer l'oxygène dans un milieu oxydant de manière réversible et avec une grande mobilité. Ce qui fait, l'oxyde de cérium peut capter l'oxygène en milieu oxydant et le réduire en milieu réducteur. Dans l'équation suivante, on représente ce processus [122].



1.6.2 Oxydes mixtes de cérine-zircone

Expérimentalement, il a été établi que le taux de réduction des cations Ce^{4+} et Ce^{3+} est fortement augmentée lorsqu'une quantité de x d'oxyde de zirconium ou la zircone, ZrO_2 , est mélangée avec de la cérine, CeO_2 , pour former une solution solide d'oxyde mixte cérine-zircone de composition $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ [123-124] qui correspond aux structures monocliniques et tétraogonales de la baddeleyite (fiche JCPDS : 37-1484), dont un exemple de structure est présenté à la figure 1-4.

Dans la maille de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, la substitution partielle des cations Ce^{4+} par Zr^{4+} de tailles plus petites (0,97 et 0,84 Å respectivement, dans une coordination cubique), augmente la capacité de stockage d'une quantité d'oxygène du matériau et diminue l'énergie nécessaire à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} , et en favorisant l'apparition des lacunes d'oxygène. [125]. Par conséquent, il y a une amélioration de la résistance thermique du matériau par le moyen de cette substitution [126]. C'est pour ces avantages mentionnés, que les oxydes mixtes du types cérine-zircone font le sujet de diverses applications et notamment dans le domaine de la dépollution automobile (par exemple les pots catalytiques 'trois voies' pour les moteurs à essence) [127-128].

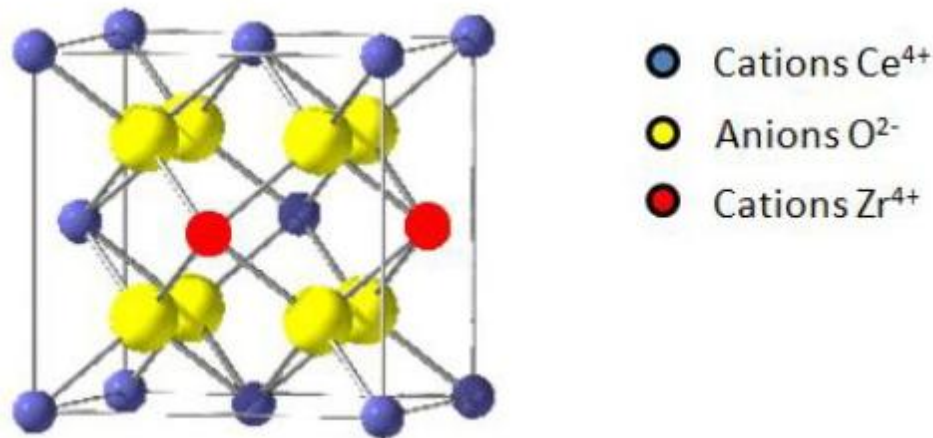
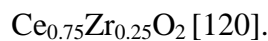


Figure1-4. Exemple de structure de type cérine-zircone de composition



Certains cations Ce^{3+} se traduisent suite à une réduction de Ce^{4+} dès qu'il ya une réduction d'oxyde mixte $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$. Alors, pour compenser cette modification d'état au niveau électronique et pour stabiliser la structure, des lacunes d'oxygène se forment et apparaissent (via le départ d'un anion O^{2-}) [129].

1.6.3 Applications de l'oxyde mixte cérine-zircone en catalyse

Dans le domaine de catalyse, les nanocatalyseurs à base d'oxyde cérine-zircone montrent des propriétés exceptionnelles qui peuvent être très intéressantes. En effet, les propriétés d'OSC de l'oxyde mixte confèrent au catalyseur la possibilité de relier directement la formation de CO_2 (milieu oxydant) avec la réduction de NO_x en N_2 (en milieu réducteur) [130]. Aussi la contribution de ce type d'oxyde métallique se manifeste dans la production de gaz de synthèse dans des réactions de reformage ou la production de l'hydrogène [131], et dans l'oxydation partielle d'hydrocarbures et de composés oxygénés (principalement l'alcool et le méthane) [132]. L'oxyde cérine-zircone contribue, dans la réaction de reformage du méthane, à la formation de carbone par décomposition du méthane et/ou par la réaction de Boudouard à la surface du catalyseur qui entraîne sa désactivation. L'utilisation d'un oxyde doté tel que la cérine-zircone permet de limiter ce dépôt de carbone en l'oxydant en CO_2 et d'améliorer la stabilité thermique des catalyseurs utilisés [133].

1.7 Objectifs du travail

L'objectif principal de ce projet de recherche consiste à synthétiser et caractériser des nanocatalyseurs à base d'or nanométrique supporté, compétitifs en matière de performance et de coût de production. Ces NPs d'or sont supportées sur différents supports d'oxyde simples tels que l'oxyde de cérium ou l'oxyde mixte cérium-zircone. Les NPs d'or supportés sont utilisées pour catalyser efficacement la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Pour ce faire, nous allons focaliser ce projet sur la synthèse des nanocatalyseurs de différentes morphologies en utilisant des oxydes de cérium simples ou mixtes. Pour avoir des nanocatalyseurs de haute performance et de différentes morphologies, il faut choisir convenablement les conditions de synthèse. En premier lieu, la synthèse consiste à élaborer des nanosupports de cérium à trois morphologies : cube, barre et polyèdre. Puis, par la méthode de dépôt-précipitation, on déposera les NPs d'or, avec deux teneurs (0,5 et 3% Au), sur les nanosupports de CeO_2 .

L'objectif principal de la première partie vise à caractériser (par la méthode optique de la microscopie électronique de transmission, MET et par la mesure de surface spécifique, BET) et à tester catalytiquement les nanocatalyseurs vis-à-vis la réaction d'oxydation du CO. En deuxième lieu, en utilisant la même méthode de synthèse, des nanosupports d'oxyde mixte à différents rapports ($R = \text{Zr}/(\text{Zr} + \text{Ce})$; $R = 10, 30, \text{ et } 60\%$) seront produits, pour chaque morphologie de CeO_2 . Ensuite, le cluster d'or à deux teneurs (0,5 et 3% Au) sera déposé par la même manière. Après l'étape de préparation de ces nanocatalyseurs d'oxyde mixte $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, ils seront caractérisés (en utilisant les méthodes de MET et BET) et on les testés catalytiquement. Puis, on étudie l'effet de la morphologie des nanoparticules de CeO_2 et $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ sur l'activité catalytique dans l'oxydation du CO. Un autre objectif à atteindre est de corréler les résultats obtenus avec le calcul des énergies d'activations de ces nanocatalyseurs.