

Faculté des bioingénieurs

Synthèse de catalyseurs supportés M/MO_x par plasma glidarc à air humide

Auteur : Martin BEN HADDOU

Promoteurs : Pr. Eric GAIGNEAUX (UCL/IMCN/MOST)
Ing. Fanny HANON (UCL/IMCN/MOST)

Lecteurs : Pr. Damien DEBECKER (UCL/IMCN/MOST)
Dr. Sebastián Antonio GÁMEZ RIVERA (UCL/IMCN/MOST)

Année académique 2023-2024

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur : Chimie et Bio-industries

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. Eric Gaigneaux pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de réaliser ma recherche dans son laboratoire, pour les conseils et aiguillages bien utiles à la direction que j'ai prise au fil de l'année, ainsi que pour sa disponibilité lors des relectures (quelques fois tardives) du travail écrit.

Je tiens également à remercier particulièrement Fanny Hanon, qui a accepté de me prendre sous son aile pour la réalisation de cette recherche. Merci pour ta présence en première ligne pour m'aider tout au long de l'année, en m'initiant à la recherche scientifique en laboratoire et en m'accompagnant continuellement lors de celle-ci. Merci pour ta disponibilité permanente (en labo ou par mail/SMS), pour tes conseils et apprentissages, ainsi que pour ta bonne humeur constante qui est encourageante.

Je remercie le Pr. Damien Debecker et le Dr. Sebastián Antonio Gámez Rivera d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire, et pour leur temps accordé à la lecture et la défense de celui-ci.

Merci à tous les membres du laboratoire qui font tout pour garder une bonne ambiance hebdomadaire et qui sont toujours disponibles pour aider les autres en cas de soucis. Merci plus particulièrement à François Devred et à Pierre Eloy, pour leurs écolages et conseils lors des interprétations. Merci également à Alixandre pour ses quelques conseils avisés qui m'ont orienté dans la recherche bibliographique.

Merci aux autres mémorants du laboratoire pour les échanges de rires et/ou de galère dans le bureau.

J'adresse un remerciement plus personnel à mes parents pour la relecture de ce mémoire à toute heure, ainsi que pour leurs encouragements constants et leur écoute. Merci également à mon groupe de proches (co-kotteurs et amis) pour leur accompagnement toute l'année ainsi que pendant ma rédaction, en bibliothèque ou à la maison.

Abstract

La catalyse hétérogène est un acteur fondamental de la société actuelle. En effet, elle permet de répondre aux besoins économiques et énergétique dans de nombreuses applications chimiques, qui fait de celle-ci un élément essentiel utilisé en masse dans le monde de l'industrie. Aussi bien dans la valorisation de la biomasse, réduction des émissions de polluants, traitements des eaux usées, dépollution de l'air, les catalyseurs hétérogènes sont essentiels pour relever les défis environnementaux actuels. Dès lors, le développement et l'optimisation des méthodes de synthèse constituent des axes de recherche incontournables pour rendre, tant bien les catalyseurs en eux-mêmes que leur synthèse, plus efficace, économique et respectueuse de l'environnement.

Parmi les méthodes de synthèse de catalyseurs utilisées actuellement en industries, la préparation par plasma glidarc (PG) à air humide apparaît comme étant potentiellement plus durable. Celle-ci a déjà prouvé son efficacité dans la synthèse de catalyseurs massiques de type oxydes métalliques et de type oxydes métalliques supportés sur oxydes métalliques. Dans ce mémoire, la capacité de cette méthode à synthétiser des catalyseurs de type métal supporté sur oxyde métallique est étudiée. L'évaluation porte en particulier sur la synthèse de nanoparticules (NP) d'or sur des supports de type TiO_2 et de SnO_2 , dans le but d'obtenir des catalyseurs présentant une activité catalytique significative pour la réaction de combustion totale du benzène, tout en utilisant des conditions de synthèse avantageuses.

Dans un premier temps, des catalyseurs Au/TiO_2 ont été synthétisés à partir de mélanges aqueux de précurseur d'or HAuCl_4 et de support P25 ayant été exposés, ou non, au PG durant différents temps de contact support-précurseur d'or. Les caractérisations des solides formés ont montré que de l'or avait été déposé sur le support TiO_2 , avec ou sans exposition au PG, et augmente avec le temps de contact support-précurseur. En revanche, l'exposition au PG semble augmenter la taille des NP d'or déposées sur le support, réduisant leur activité catalytique.

Ensuite, des catalyseurs Au/SnO_2 , au support préalablement synthétisé par PG, ont également été synthétisés. Deux méthodes ont été explorées. La première consistait à d'abord synthétiser le support seul par exposition d'une solution de son précurseur (SnSO_4) au PG, avant de le remettre en suspension contenant le précurseur d'or et de réexposer (ou non) celle-ci au PG. La seconde consistait à mélanger directement les deux précurseurs (support + supporté) en solution aqueuse et à les exposer ensemble au PG, suivant donc une préparation « One-Pot ». Concernant la première méthode de synthèse, les mêmes conclusions que celles obtenues pour les catalyseurs Au/TiO_2 sont attestées, l'activité des catalyseurs exposés au PG étant plus faible que celle des catalyseurs non-exposés. Pour la seconde méthode, aucun or n'est détecté à la surface des échantillons, développant, en outre, une surface spécifique plus faible que les autres catalyseurs Au/SnO_2 . De ce fait, les catalyseurs « One-Pot » sont les catalyseurs synthétisés les moins actifs.

En conclusion, la déposition de l'or sur un support oxyde métallique par exposition au PG ne semble pas être une bonne alternative aux techniques de déposition déjà existantes pour la synthèse de catalyseurs d'or supportés.

Abréviations

BET	Brunauer, Emmett et Teller
DRX	Diffraction de rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
MO _x	Oxyde(s) métallique(s)
NP	Nanoparticule(s)
PG	Plasma glidarc
pH _i	Point isoélectrique
SE	Sans exposition
SEM	Microscopie électronique à balayage
TEM	Microscopie électronique en transmission
UV-Vis	Spectroscopie Ultraviolet-Visible
XPS	Spectroscopie photoélectronique à rayons X

Table des matières

1.	INTRODUCTION : CONTEXTE DE RECHERCHE	1
1.1.	Historique et définition de la catalyse	1
1.2.	La catalyse hétérogène	2
1.3.	Types de catalyseurs hétérogènes	2
1.4.	Principales méthodes de synthèse de catalyseurs hétérogènes supportés	3
1.4.1.	Imprégnation sans interaction	3
1.4.2.	Imprégnation avec interaction	4
1.4.3.	Avantages et inconvénients des méthodes présentées.....	6
1.5.	La synthèse de catalyseurs par exposition au plasma glidarc à air humide	7
1.5.1.	La chimie du plasma	7
1.5.2.	Qu'est-ce que le plasma glidarc ?	7
1.5.3.	Synthèse de catalyseurs par exposition au plasma glidarc	9
1.6.	Catalyse hétérogène à base d'or	10
1.6.1.	Contexte	10
1.6.2.	Méthodes de synthèses classiques des catalyseurs à base d'or	10
1.6.3.	Facteur influençant l'activité catalytique d'un catalyseur à base d'or	11
1.7.	Objectifs.....	12
1.8.	Stratégie.....	13
2.	MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	14
2.1.	Réactifs	14
2.2.	Réacteur de synthèse.....	14
2.3.	Méthode de synthèse des catalyseurs	15
2.3.1.	Catalyseurs Au/TiO ₂	15
2.3.2.	Catalyseurs Au/SnO ₂	17
2.4.	Méthodes de caractérisation.....	19
2.4.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	19
2.4.2.	Physisorption d'azote	21
2.4.3.	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	22
2.4.4.	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)	23
2.4.5.	Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	24
2.4.6.	Microscopie électronique à balayage (SEM)/Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	24
2.5.	Test catalytique	25

2.5.1.	Réaction chimique exploitée	25
2.5.2.	Instrumentation et paramètres du test	26
3.	RÉSULTATS	27
3.1.	Au/TiO₂	27
3.1.1.	Masses synthétisées et pH mesurés	27
3.1.2.	DRX	28
3.1.3.	Physisorption d'azote	30
3.1.4.	XPS	32
3.1.5.	ICP	33
3.1.6.	UV-Vis	34
3.1.7.	SEM/EDX	34
3.1.8.	Tests catalytiques	35
3.2.	Au/SnO₂	36
3.2.1.	Masses synthétisées et pH mesurés	36
3.2.2.	DRX	38
3.2.3.	Physisorption d'azote	40
3.2.4.	XPS	41
3.2.5.	UV-Vis	42
3.2.6.	SEM/EDX	44
3.2.7.	Tests catalytiques	45
4.	DISCUSSION	46
4.1.	Au/TiO₂	46
4.1.1.	Discussion sur la taille des NP d'or et sur la quantité d'or déposée	46
4.1.2.	Influence du temps d'exposition et de l'exposition au PG sur les échantillons	48
4.1.3.	Discussion sur l'état de l'or déposé	54
4.1.4.	Lien avec l'activité catalytique	55
4.2.	Au/SnO₂	56
4.2.1.	Échantillons SA et SAH	56
4.2.2.	Cas des échantillons « One-Pot »	62
4.3.	Comparaison des échantillons Au/TiO₂ et Au/SnO₂	64
5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	66
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
7.	ANNEXES	77
7.1.	Isothermes d'adsorption/désorption des échantillons TA15 (SE), TA 30 (SE) et TA7 SE ...	77

7.2.	Pics XPS Au4f pour les échantillons Au/TiO ₂	78
7.3.	Détails des mesures UV-Vis pour les échantillons Au/TiO ₂	79
7.4.	Image SEM obtenues pour les échantillons TA7 et TA7 SE	80
7.5.	Chromatogrammes obtenus lors des tests catalytiques effectués sur les échantillons TA30, TA7 et TA7 SE.....	81
7.6.	Isothermes d'adsorption/désorption et t-plot des échantillons SA15, SAH15, SAH7, SAH7 SE b et Sn (+ t-plot SA7).....	83
7.7.	Droite de calibration de du précurseur HAuCl ₄ par UV-Vis.....	85
7.8.	Image SEM obtenues pour l'échantillon SAH7 SE	86
7.9.	Chromatogrammes obtenus lors des tests catalytiques effectués sur les échantillons SA7, SAH7 et SAH7 SE b	87
7.10.	Diffractogramme du solide obtenu en exposant une solution contenant uniquement le précurseur HAuCl ₄	89

1. INTRODUCTION : CONTEXTE DE RECHERCHE

1.1. Historique et définition de la catalyse

Historiquement, le terme « catalyse » a en premier lieu été utilisé par Berzelius en 1835, qui voulait rationaliser des observations expérimentales bien connues telles que la transformation de l'amidon en sucre par les acides ou la décomposition de H_2O_2 par les métaux [1–5]. Une soixantaine d'années après Berzelius, Ostwald décrit les catalyseurs d'une manière plus scientifique comme « une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître elle-même dans les produits » [2,6]. Aujourd'hui, le rôle du catalyseur est défini plus précisément comme « une substance qui accélère la cinétique d'une réaction chimique, sans être altérée par celle-ci, en baissant l'énergie nécessaire pour franchir la barrière d'activation de cette réaction, appelée énergie d'activation » [7]. Plus cette énergie d'activation sera basse, plus la réaction sera rapide. La thermodynamique de la réaction, elle, restant inchangée [1,7].

De manière générale, les catalyseurs abaissent l'énergie d'activation d'une réaction chimique en décomposant celle-ci en trois étapes distinctes, ayant chacune leur propre énergie d'activation : 1) l'adsorption d'un ou de plusieurs réactifs ; 2) la réaction des réactifs en produit(s) ; 3) la libération du ou des produits [2,5,8]. Ce processus est représenté sur la Figure 1.

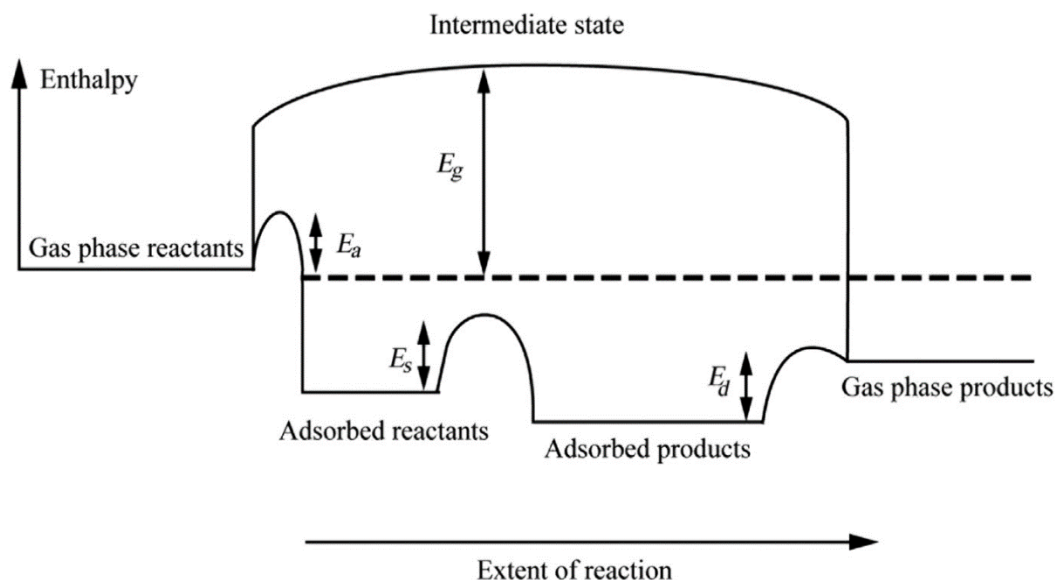


Figure 1 : Représentation schématique de l'effet d'un catalyseur sur les énergies d'activation. E_g représente l'énergie d'activation de la réaction en l'absence du catalyseur, alors que E_a , E_s et E_d représentent respectivement les énergies d'activation de l'adsorption des réactifs, de la réaction et de la désorption des produits en présence du catalyseur (repris de [2])

Depuis de nombreuses années, la catalyse joue un rôle central dans l'industrie de la chimie moderne. Aujourd'hui, on sait que près de 90% des procédés de l'industrie chimique impliquent au moins une étape catalytique [1,4,9,10]. La capacité de la catalyse à améliorer la vitesse et la sélectivité des

réactions rend possible la fabrication de nombreux produits de consommation courante, tout en réduisant leur empreinte environnementale et économique. Cela explique pourquoi la catalyse fait l'objet de recherches scientifiques intensives à l'heure actuelle. Souvent, les caractéristiques de base recherchées pour un catalyseur sont une haute activité, une grande conversion des réactifs et une haute sélectivité pour les produits désirés [1,2,5,8].

La catalyse est souvent séparée en trois catégories distinctes : la catalyse hétérogène, la catalyse homogène et la biocatalyse (ou catalyse enzymatique) [5,8]. Parmi celles-ci, seule la catalyse hétérogène est concernée par les recherches effectuées dans ce mémoire. Les autres catégories ne seront dès lors pas développées ci-après.

1.2. La catalyse hétérogène

Par opposition à la catalyse homogène, on parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs/produits se trouvent dans des phases différentes lors de la réaction [5,11]. Dans la grande majorité des cas, les catalyseurs hétérogènes sont en phase solide, et les réactifs et produits sont en phase liquide ou en phase gaz.

Ce type de catalyseur tire justement son plus gros avantage de cette hétérogénéité de phase. En effet, celle-ci facilite grandement la séparation des produits et du catalyseur après réaction, ce qui simplifie les étapes de purification et de récupération des produits par la suite [5,8,12]. De plus, dans la majorité des cas, les catalyseurs hétérogènes peuvent être réutilisés à plusieurs reprises sans perte significative d'activité catalytique, ce qui permet leur utilisation dans des procédés industriels continus, augmentant l'efficacité de la production. Cet aspect de recyclage réduit donc également l'impact écologique de ce type de catalyse, en le rendant intéressant par rapport à la catalyse homogène.

Historiquement, la catalyse hétérogène a trouvé ses applications dans la chimie lourde (synthèse de produits chimiques de base, pétrochimie, ...). Néanmoins, depuis plus de cinquante ans, de nombreuses nouvelles applications ont été développées pour répondre aux besoins de la société contemporaine en matière de défis environnementaux [6,10,13]. En effet, en plus de proposer une opportunité majeure de réduire la consommation d'énergie et l'impact sur l'environnement de diverses réactions chimiques, la catalyse hétérogène peut être appliquée à des processus directement centrés sur les défis environnementaux. Ses applications sont diverses : valorisation de la biomasse, réduction des émissions de polluants, traitements des eaux usées, dépollution de l'air, ou encore production de biocarburants et d'hydrogène « vert » [13–17].

1.3. Types de catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes sont souvent divisés en deux catégories: les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés [5]. Les catalyseurs massiques ne sont composés que de phase active, alors que les catalyseurs supportés sont composés à minima de deux phases : un support et une phase active [8,12,18]. Dans ce travail, notre regard se portera sur les catalyseurs supportés, qui seront le seul type de catalyseurs hétérogènes synthétisés.

La phase active des catalyseurs hétérogènes supportés est typiquement composée de métaux, d'oxydes métalliques (MO_x), ou de sulfures métalliques [18,19]. Elle est présente sous forme de nanoparticules (NP) déposées à la surface du support, d'une taille généralement entre un et une dizaine de nanomètres [8,18,19]. Le support, quant à lui, peut être composé d'un ou plusieurs MO_x , ou de charbons actifs, qui sont souvent inertes par rapport à la réaction d'intérêt [12,20]. Les supports sont souvent choisis pour leur texture, leur stabilité, ou leur capacité à garder la phase catalytique stable et bien dispersée [18,21]. Parfois, le support peut également influencer la spécificité et la sélectivité du catalyseur [8].

Les catalyseurs supportés sont le type de catalyseurs hétérogènes le plus largement représentés dans l'industrie [12]. Ils présentent de nombreux avantages :

- Ils demandent des quantités réduites de phases actives, qui sont souvent les composants les plus coûteux des catalyseurs ;
- La très haute dispersion de la phase active sur le support optimise également la surface active développée par le catalyseur, et donc l'efficacité de celui-ci ;
- En choisissant des supports spécifiques et en contrôlant la distribution et la taille des NP actives, il est possible d'orienter la spécificité et la sélectivité du catalyseur pour effectuer une réaction d'intérêt en particulier.

1.4. Principales méthodes de synthèse de catalyseurs hétérogènes supportés

La synthèse des catalyseurs supportés se fait via la déposition de la phase active sur un support choisi [18]. Depuis des années, de nombreuses méthodes pour effectuer cette déposition ont été développées. Le choix de la technique de synthèse dépend souvent des spécificités de l'application visée et des propriétés souhaitées du catalyseur final [22,23]. De manière générale, la déposition de la phase active se fait via l'imprégnation du support solide dans une solution contenant un précurseur de la phase active. Cependant, dans des procédés comme le procédé sol-gel ou la coprécipitation, il est également possible de mélanger directement le précurseur du support et celui de la phase active, pour synthétiser les deux conjointement. Ces procédés ne seront pas plus développés dans ce travail, qui décrira uniquement les méthodes de synthèse par imprégnation.

Deux types d'imprégnations peuvent être distinguées : les imprégnations sans interaction directe entre le support et la phase active, et les imprégnations avec interaction [8,24]. Dans cette section, seules les méthodes de synthèses les plus connues et utilisées seront présentées. Ensuite, les avantages et inconvénients de chaque méthode seront énoncés.

1.4.1. Imprégnation sans interaction

Pour ces types de synthèses, un certain volume de solution contenant le précurseur de la phase active est mis en contact avec le support solide. Ce dernier est ensuite séché pour éliminer le solvant imbibé et déposer le précurseur sur le support [8,21,23–25]. L'imprégnation sans interaction est

généralement utilisée lorsque l'on veut introduire la phase active dans la porosité du support. Il est donc crucial que le précurseur en solution soit inerte par rapport au support. Le temps de contact support-précurseur et la vitesse de séchage sont des paramètres clés qui décideront de la forme qu'aura le catalyseur final [18,21,24].

Deux méthodes d'imprégnation sans interaction peuvent être distinguées, différenciées par le volume de solution de précurseur utilisé : l'imprégnation diffusionnelle et l'imprégnation capillaire [8,18,21,23–25].

1.4.1.1. Imprégnation diffusionnelle

L'imprégnation diffusionnelle (ou *wet impregnation*) requiert un volume de solution de précurseur excédant le volume poreux développé par le support. Le support est alors immergé dans la solution, et la phase active pénètre dans les pores par diffusion dans le solvant. Lorsqu'un équilibre est atteint, il existe deux méthodes possibles d'évacuation du solvant. La première méthode consiste à faire évaporer le solvant directement après que la diffusion de la phase active a eu lieu, donnant lieu à une distribution de la phase active aussi bien à la surface des pores que sur la surface externe du support. La seconde méthode consiste à filtrer/centrifuger le support avant évaporation, évacuant ainsi le solvant contenant les restes de précurseur et ne laissant la phase active qu'à l'intérieur des pores.

1.4.1.2. Imprégnation capillaire

La seconde méthode d'imprégnation sans interaction est l'imprégnation capillaire (*dry impregnation*). Pour celle-ci, on engage un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux du support, qui est mis en contact avec ce support. La solution pénètre alors dans les pores du support (initialement vides de solvant) par capillarité, puis le solvant présent dans les pores est évaporé de sorte à laisser uniquement l'espèce active dans les pores du support.

1.4.2. Imprégnation avec interaction

Les imprégnations avec interaction tirent parti de l'affinité physique ou chimique du précurseur de phase active avec le support [8,24]. Les trois types d'interactions les plus exploités pour la déposition de la phase active seront présentés dans cette section : l'échange ionique, la déposition-précipitation et le greffage/ancrage.

1.4.2.1. Échange ionique

L'échange ionique, parfois appelé « adsorption » dans la littérature, tire parti de l'interaction électrostatique entre un ion précurseur de phase active et la surface chargée du support [8,18,23,25]. Le support utilisé doit donc pouvoir jouer le rôle d'échangeur ionique, en chargeant sa surface. Les MO_x en sont un bon exemple : ils sont amphotères et peuvent aussi bien jouer le rôle d'échangeur cationique que d'échangeur anionique [8]. Cela est possible grâce aux fonctions hydroxyles ($-\text{OH}$) présentes à leur surface pouvant se charger positivement ($-\text{OH}_2^+$) ou négativement ($-\text{O}^-$). La capacité d'échange des MO_x dépend en fait de leur point isoélectrique (pH_i) et du pH de la solution. Si le pH de

la solution est inférieur à leur pH_i , leurs fonctions hydroxyles de surface seront chargées positivement et joueront le rôle d'échangeurs anioniques, et inversement [8,18,23,25].

Dès lors, la synthèse de catalyseurs par échange ionique nécessite une connaissance précise des ions de précurseur de phase active en solution en fonction du pH, et du pH_i des supports utilisés. En ajoutant des ions compétiteurs, il est également possible d'améliorer la dispersion et/ou de jouer sur la répartition de la phase active sur le support (eggshell, eggolk, eggwhite, répartition homogène) [8,18,24].

1.4.2.2. Dépôt-précipitation

La dépôt-précipitation commence, comme les techniques précédentes, par une imprégnation du support dans une solution du précurseur de phase active. La solution contient une quantité de précurseur correspondant au ratio de phase active voulue sur le support. Un agent est ensuite ajouté à la solution, dans le but de faire précipiter le précurseur à la surface du support [8,18,23,25–29]. Pour ce type de dépôt, un contrôle précis de la concentration en précurseur, une interaction forte de celui-ci avec le support et une bonne gestion de la quantité d'agent ajoutée à la solution sont des éléments cruciaux, dans le but d'éviter une précipitation spontanée du précurseur dans la solution et non sur le support. Il y a plusieurs types d'agents qui peuvent être utilisés : des agents précipitants, des bases ou encore des agents réducteurs [26].

Dans beaucoup de cas, l'agent précipitant est une base (NaOH ou urée chauffée progressivement). Une bonne gestion du pH est alors importante : l'objectif étant de ne pas trop alcaliniser la solution, pour que les complexes hydroxydes se forment préférentiellement à la surface du support, et que le précurseur précipite sous forme d'hydroxyde métallique en formant un complexe O-M-OH avec les fonctions hydroxyles de la surface du support [8,18,23,25–29].

1.4.2.3. Greffage/ancrage

Le terme greffage (ou ancrage) fait référence à la fixation d'un atome de métal central d'un complexe sur un support solide [8,18,30,31]. Le métal greffé est souvent un métal de transition [18]. Le greffage est une adsorption spécifique et équilibrée, qui se fait via la formation d'une liaison covalente entre le complexe métallique et certains groupes de surface du support, par exemple des groupes hydroxyles. La liaison peut se faire directement entre le métal et le support (greffage), ou par échange de ligand du complexe métallique avec un groupe fonctionnel à la surface du support, pour former un complexe de surface (ancrage) [8]. Le tout est ensuite réduit ou oxydé par traitement thermique, en fonction de la phase active visée (métal ou MO_x).

1.4.3. Avantages et inconvénients des méthodes présentées

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse de catalyseurs hétérogènes supportés présentées [8,26,32]

Méthode de synthèse	Avantages	Désavantages
Imprégnation diffusionnelle	Simple	- Difficile à passer à l'échelle industrielle - Temps de synthèse long - Taille et dispersion des NP non-contrôlées - Uniquement pour des loadings bas - Loading non-fixe (à mesurer) - Interaction forte phase active–support non garantie
Imprégnation capillaire	- Simple - Bonne adaptation à l'échelle industrielle - Peu de gaspillage de solvant - Possible pour de gros loadings - Loading fixe	- Taille et dispersion des NP non-contrôlées - Interaction forte phase active–support non garantie - Problèmes d'exothermicité
Échange ionique	- Assez bon contrôle de la taille et de la dispersion des NP - Bonne adaptation à l'échelle industrielle - Adsorption en monocouche - Interaction phase active–support forte	Complexe et nécessite une bonne maîtrise de beaucoup de paramètres (pH, stabilité des espèces en solution, connaissance du support, ...)
Déposition-précipitation	- Possible pour de gros loadings - Dispersion acceptable	- Complexe (bonne gestion de la précipitation du précurseur) - Nécessite des composés chimiques extérieurs - Difficulté pour contrôler la répartition macroscopique dans le grain
Greffage/Ancrage	- Interaction phase active–support forte - Adsorption en monocouche - Bon contrôle de la taille et de la dispersion des NP	- Limite d'application à certains systèmes spécifiques (nécessité de groupement fonctionnels disponibles à la surface du support) - Souvent, nécessité de fonctionnalisation du support via un traitement préliminaire

1.5. La synthèse de catalyseurs par exposition au plasma glidarc à air humide

La catalyse hétérogène étant d'un intérêt central dans notre société, elle est activement étudiée dans la littérature. Les méthodes de synthèses existantes sont constamment améliorées, toujours dans le but d'optimiser les catalyseurs en termes de coût, de facilité de production et d'efficacité [23]. Cependant, celles-ci présentent toujours certains défauts, ce qui fait qu'il est intéressant soit de continuer de les améliorer, soit de développer de nouvelles méthodes de synthèse. Parmi ces nouvelles méthodes, la synthèse de catalyseurs par exposition au plasma glidarc (PG) à air humide semble prometteuse, et a déjà été prouvée comme intéressante lors de nombreuses recherches [33–40]. Cette forme de synthèse, qui fera l'objet de ce mémoire, sera appliqué à la synthèse de catalyseurs métalliques supportés sur des MO_x .

1.5.1. La chimie du plasma

Le plasma est un état de la matière souvent comparé au gaz, à la différence qu'il est composé d'un mélange d'ions, d'électrons, de radicaux libres, de photons ou encore d'atomes non-ionisés, le tout présentant une charge nette neutre [38,41–43]. Dans un plasma, les électrons sont toujours présents à très haute température (entre 10000°C et 100000°C). Les plasmas sont donc souvent classés en deux groupes, en fonction de la température des ions et des atomes de gaz (espèces lourdes) qui les composent : les plasmas haute-température (chauds), lorsque la température du gaz est proche de celle des électrons ($> 5000^\circ\text{C}$) et les plasmas basse-température (froids), lorsque la température du gaz est plus faible ($< 5000^\circ\text{C}$) voire parfois à température ambiante [38,42–44]. Pour la synthèse de catalyseurs, les plasmas froids (appelés également plasmas non-thermiques) sont souvent préférés, avec des températures de gaz dépendant du temps d'exposition, de la pression, de l'apport ou du retrait de chaleur extérieur etc. [38]. Dans le plasma non-thermique, la majorité de l'énergie est utilisée pour chauffer et exciter les électrons, qui provoquent la dissociation, l'ionisation et l'excitation des espèces lourdes [42].

Un plasma non-thermique artificiel peut être obtenu de nombreuses manières, via des décharges électriques. Il y a quatre types majeurs de décharges: la décharge luminescente, la décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique et la décharge à arc glissant (menant au PG). En réalité, malgré qu'il soit souvent classé parmi les plasmas froids, le PG possède à la fois certaines propriétés des plasmas chaud et des plasmas froids. Cela sera détaillé dans la section suivante.

1.5.2. Qu'est-ce que le plasma glidarc ?

Le PG est un type de plasma non-stationnaire, qui évolue entre un état quasi-stable et un état fortement instable, en suivant un phénomène d'oscillations périodiques. Il peut être obtenu à température extérieure ambiante et à pression atmosphérique. Il se forme via une décharge « glissant » entre (minimum) deux électrodes, souvent en forme de demi-lunes divergentes. Cette décharge est poussée par un gaz injecté entre celles-ci [37,41,45–47]. Un exemple d'arc glissant entre deux électrodes est présenté sur la Figure 2.

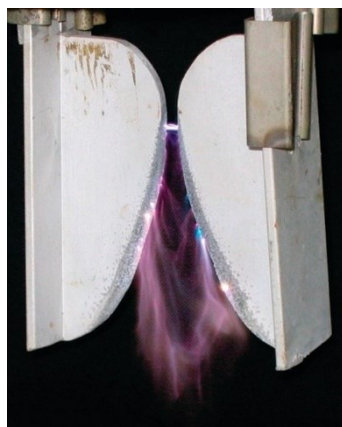


Figure 2 : Plasma d'arc glissant formé entre deux électrodes en forme de demi-lunes divergentes

La décharge se forme initialement dans l'espace le plus proche entre les électrodes et est poussée à glisser le long des électrodes par le gaz injecté. Elle grandit avec la distance inter-électrodes jusqu'à une distance critique, déterminée par la puissance fournie [41,46]. À ce moment, la décharge s'éteint et se rallume instantanément dans l'espace le plus proche entre les électrodes. Le cycle recommence alors, formant ce que l'on appelle « le plumeau ».

Le PG est un phénomène reliant plasma chaud et plasma froid, mais est souvent considéré comme un plasma non-thermique (froid). En effet, à la formation de la décharge, la température du gaz peut monter jusqu'à 4000-5000°C, avec une température des électrons à 6000°C. Très vite, lors du glissement de l'arc, la température des espèces lourdes redescend en dessous de 1000°C [41,46,47].

Dans le cadre de ce mémoire, le gaz injecté entre les électrodes est de l'air humide (humidité relative proche de 100%). Pour ce type de gaz injecté, les espèces formées ont des propriétés plutôt acidifiantes et oxydantes [39]. Les espèces formées par le PG sont donc des dérivés d'espèces présentes dans cet air humide, et peuvent être classées en deux catégories : les espèces primaires et les espèces secondaires [39,48–50]. Généralement, les espèces primaires ont une durée de vie assez éphémère et tendent vite à se différencier en espèces secondaires, plus stables et qui peuvent perdurer plus longtemps dans le milieu. La majorité des espèces potentiellement synthétisées par le PG à air humide est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principales espèces présentes dans un plasma de type glidarc à air humide [39,48]

Type d'espèces	Espèces majoritaires
Parents	N_2 , O_2 , H_2O
Primaires	OH° , NO° , H° , O° , N° , ...
Secondaires	NO° , OH° , HNO_3 , HNO_2 , NO_2 , H^+ , NO_x , H_xO_y , ...

Le PG est déjà utilisé dans de nombreuses applications, comme les traitements de dépollution des eaux et de l'air, la production d' H_2 , l'oxydation et la conversion d'hydrocarbures ou encore la modification des propriétés de surfaces solides [37,41,51]. Il est actuellement activement étudié dans le but de synthétiser des catalyseurs [34–37,39,40,52].

1.5.3. Synthèse de catalyseurs par exposition au plasma glidarc

La synthèse de catalyseurs par exposition au PG se fait généralement via une réaction d'oxydo-réduction entre les espèces actives générées par le plasma (appelées « espèces plasma » par la suite) et un précurseur métallique présent dans une solution exposée au PG [33–37,39,40,52]. Cette réaction d'oxydo-réduction induit la précipitation des précurseurs métalliques, souvent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. Ces hydroxydes métalliques sont ensuite récupérés et transformés en MO_x par déshydratation lors d'un traitement thermique.

Cette méthode de synthèse présente de nombreux avantages en comparaison aux autres méthodes de préparation de catalyseurs [37,38,43,53,54]. C'est une méthode rapide et facile d'utilisation. De plus, elle est réalisée à pression atmosphérique et à température ambiante, ce qui réduit le coût de l'installation et sa consommation d'énergie. Cette méthode de synthèse ne requiert pas non plus un apport de composés chimiques extérieurs, comme des agents précipitants et/ou des acides/bases. Elle n'a donc pas d'impact environnemental significatif car elle n'utilise que de l'air, de l'eau et de l'électricité (si on considère cette dernière comme provenant de sources d'énergie verte). De plus, le nombre d'espèces primaires formées par unité de temps (et donc la vitesse de réaction) dépend de la quantité d'énergie utilisée pour former la décharge, ce qui en fait un paramètre facilement ajustable. La méthode présente néanmoins quelques défauts [37,53], comme la nécessité de travailler à haut voltage, ce qui augmente le coût énergétique et constitue un danger lors des manipulations.

Cette méthode a déjà été utilisée avec succès pour la synthèse de catalyseurs massiques de type MO_x . On peut citer par exemple des catalyseurs massiques tels que α -, β - et γ - MnO_2 , FeO_x , TiO_2 , SnO_2 , ou WO_3 , ceux-ci ayant tous été synthétisés à partir de l'exposition au PG de solutions contenant les précurseurs des espèces métalliques [33–37,48,52,55]. Ce type de synthèse a également prouvé son efficacité pour la synthèse de catalyseurs de type MO_x supporté sur MO_x , par exemple pour la synthèse de catalyseurs FeO_x /kaolinite et TiO_2 / SnO_2 [36]. Tous ces exemples ne représentent qu'un faible nombre de catalyseurs potentiellement synthétisables, et il serait donc intéressant d'appliquer la technique à d'autres types de catalyseurs pour développer son intérêt.

Cependant, malgré l'intérêt que représente cette méthode de synthèse, les réactions entre les espèces plasma et les précurseurs ainsi que les mécanismes impliqués dans la précipitation de ces derniers sont encore incertains.

Ce mémoire consistera en l'évaluation de la capacité de la méthode PG à synthétiser des catalyseurs de type métal supporté sur MO_x . Les objectifs principaux visés sont donc la déposition de précurseurs métalliques sur des supports MO_x via la réaction des précurseurs avec les espèces plasma, et la compréhension des réactions et des mécanismes de déposition impliqués.

Dans ce mémoire, l'or sera pris comme exemple de métal à déposer sur des supports MO_x (TiO_2 et SnO_2). Ce métal noble a été synthétisé de manière massique en laboratoire via l'exposition d'une

solution de son précurseur au PG [56], ce qui en fait donc un candidat potentiel pour être déposé sur un support.

1.6. Catalyse hétérogène à base d'or

1.6.1. Contexte

Historiquement, l'or en catalyse hétérogène a longtemps été considéré comme trop noble pour être actif, en raison de ses propriétés inertes par rapport à des molécules réactives comme l'O₂ ou l'H₂ [57–59]. Entre 1987 et 1989, Haruta *et al.* [57,60] ont découvert la haute activité catalytique des NP d'or pour l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température (jusqu'à -80°C). Depuis, la catalyse à l'or attire de plus en plus l'intérêt de la recherche et de l'industrie, et s'est développée avec une croissance exponentielle [57,58,61]. En effet, de nombreuses applications de l'or en catalyse hétérogène ont été découvertes, comme l'hydrogénation du CO et du CO₂, l'hydrogénation et l'oxydation sélective des hydrocarbures, l'époxydation des alcènes ou encore l'oxydation totale des composés organiques volatiles ou des composés azotés [58,59,62–64].

L'oxydation des composés organiques volatiles est l'application qui sera utilisée dans ce mémoire, afin de tester l'activité catalytique des catalyseurs synthétisés avec le PG. Plus précisément, la réaction testée sera l'oxydation totale du benzène.

1.6.2. Méthodes de synthèses classiques des catalyseurs à base d'or

Depuis la découverte de l'efficacité de l'or en catalyse, de nombreuses méthodes de synthèse de catalyseurs d'or ont été développées. L'or étant un métal noble assez onéreux, les catalyseurs hétérogènes d'or supportés sont préférés. Mais ce n'est pas la raison principale du choix de catalyseur supporté pour ce métal noble. En effet, l'or n'est actif catalytiquement qu'à des tailles de NP en dessous de 5 nm [57,59,65–71]. Tout le défi de la préparation de catalyseurs d'or réside dans la capacité de la méthode de synthèse à déposer des NP d'or assez petites et dispersées sur le support, afin d'avoir la meilleure activité catalytique possible. À cela s'ajoutent les propriétés intrinsèques de l'or, qui compliquent la dispersion des NP à la surface du support. En effet, son point de fusion bas par rapport aux autres métaux nobles ainsi que le faible lien qu'il forme avec les oxydes impactent sa stabilité, celui-ci frittant assez facilement lors des étapes de calcination ou à température plus élevée dans les réacteurs lors des réactions catalytiques [72]. Une dernière complication intervenant dans la synthèse de catalyseurs d'or est que le précurseur d'or couramment utilisé est l'acide tetrachloroaurique(III) (HAuCl₄). Or, l'utilisation de ce précurseur implique la présence potentielle de chlore résiduel sur le catalyseur, qui peut jouer un rôle d'empoisonnement du catalyseurs dans de nombreuses réactions [59,71,73,74].

Les principales méthodes de synthèses de catalyseurs d'or supportés évoquées dans la littérature sont la déposition-précipitation, la coprécipitation et la déposition-réduction [57,59,65–67,71]. Les techniques de synthèses par imprégnation sans interaction ne sont pas applicables aux catalyseurs

d'or supportés, à cause de la trop grande propension de l'or à fritter à la surface du support s'il n'y est pas solidement attaché [59].

La déposition-précipitation est la méthode la plus largement utilisée dans la littérature, étant celle qui permet la déposition de plus petites NP d'or [65,59,57]. Cette méthode de déposition a déjà été décrite dans la section 1.4.2.2. La précipitation du précurseur d'or à la surface du support se fait par l'ajout de bases à la solution, jusqu'à un pH de 7-8. À ces types de pH, le précurseur forme alors les espèces $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ et $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ par échange de ligands, et précipitent à la surface du support pour former des complexes $\text{Au}(\text{OH})_3$ [65,59,57]. Les bases généralement utilisées sont le NaOH ou l'urée. Cette méthode est particulièrement efficace pour la déposition d'or sur des supports MO_x basiques, car les charges de surface positives de ceux-ci dans la gamme de pH décrite jouent un rôle dans la dispersion de l'or [59,71].

Concernant la coprécipitation, celle-ci se fait en préparant un mélange du précurseur du support sous forme d'hydroxyde ou de carbonate avec le précurseur d'or. Ensuite, un agent précipitant est ajouté à la solution et les deux précurseurs précipitent conjointement sous forme d'hydroxyde [59,65,71]. Lors d'un traitement thermique, l'hydroxyde d'or se réduit en or métallique, et le support qui se déshydrate en MO_x . On obtient alors un catalyseur composé d'un mélange solide d'or métallique et de son support MO_x .

Pour finir, la déposition-réduction consiste à réduire l'or présent en solution sous forme d'un complexe ionique choisi, proche du support [59,65]. Cette méthode est surtout efficace pour déposer des NP d'or sur des supports en polymères ou sur des charbons actifs. Le complexe d'or est choisi pour interagir avec le support : par exemple, un complexe positif qui interagit électrostatiquement avec la surface d'un charbon actif chargé négativement [59]. Une fois l'interaction effectuée, un agent réducteur est ajouté et l'or est réduit et déposé à la surface du support.

1.6.3. Facteur influençant l'activité catalytique d'un catalyseur à base d'or

Comme expliqué précédemment, le facteur majeur déterminant l'activité catalytique de l'or est la taille des NP présentes sur le support [62,65,68–70,75–78]. En effet, les sites les plus actifs pour l'adsorption de réactifs sur le catalyseur se trouvent à l'interface entre le support et les NP d'or [70]. De ce fait, la diminution de la taille des NP d'or augmente la proportion d'interface par rapport au nombre d'atomes composant une NP. De plus, une plus petite taille de NP augmente le nombre de défauts atomiques présents en surface de celle-ci, défauts qui augmentent également l'activité catalytique [68]. Il a été déterminé que la taille des NP pour avoir une activité catalytique optimale se trouve entre 2 et 5 nm [65,75]. Dans certains cas, les clusters d'atomes (3 à 10 atomes) sont encore plus réactifs que des NP nanométriques [62,75].

L'activité catalytique des NP d'or dépendrait aussi de leur forme [65,68,79]. Par exemple, Bamwenda *et al.* [79] ont démontré que des NP hémisphériques étaient plus actives que des particules sphériques pour effectuer l'oxydation du CO. Pour la réaction de réduction du p-nitrophénol, Alshammari *et al.* [65] ont rapporté que des nanotubes d'or étaient plus actifs que des NP sphériques.

Il a également été démontré que la structure et la nature du support avaient un impact sur l'activité catalytique des catalyseurs d'or supportés. Premièrement, il a été observé qu'une bonne cristallinité

du support augmentait l'activité catalytique des catalyseurs d'or [80]. Ensuite, la nature du support peut également jouer un rôle dans la stabilité des NP à sa surface [12,65,68,76,78]. Cette stabilisation peut s'avérer primordiale afin d'empêcher le frittage des NP d'or, ayant une grande propension à fritter dû à leurs caractéristiques intrinsèques (cf. section 1.6.2.). Overbury *et al.* [78] ont en effet démontré que pour des NP d'or de même taille supportées par SiO_2 et TiO_2 , l'activité catalytique des catalyseurs Au/TiO_2 était plus élevée que celle des Au/SiO_2 , dû à une interaction plus forte entre le métal et le support.

1.7. Objectifs

La catalyse hétérogène est un des axes principaux de l'avancée technologique dans le domaine de l'industrie chimique. Par conséquent, le développement et l'optimisation des méthodes de synthèse de catalyseurs hétérogènes sont des points centraux de la recherche dans ce domaine. Afin de développer des catalyseurs aux caractéristiques toujours plus intéressantes, et pour pallier les défauts des méthodes de synthèses classiques décrites dans la littérature, de nombreuses nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs émergent et sont optimisées. Parmi celles-ci, la synthèse de catalyseurs au moyen de la technologie PG à air humide montre un intérêt grandissant, et a déjà prouvé son efficacité pour la synthèse de catalyseurs massiques de type MO_x , ainsi que pour la synthèse de catalyseurs de type MO_x/MO_x .

Comme évoqué dans la section 1.5.3., l'objectif principal de ce mémoire consiste en l'évaluation de la capacité de la méthode PG à synthétiser des catalyseurs de type métal supporté sur MO_x . La viabilité de ce type de synthèse proposerait une belle alternative pour pallier les défauts des méthodes déjà existantes, par exemple, pour pallier la nécessité d'utilisation d'espèces chimiques supplémentaires lors de la déposition-précipitation (bases, agents précipitants).

Plus précisément, la capacité de la technique à déposer des NP d'or sur des supports de TiO_2 et de SnO_2 sera évaluée, de manière à obtenir des catalyseurs présentant une activité catalytique significative pour la réaction de combustion totale du benzène. Cela implique donc, notamment, la déposition de NP d'or de taille inférieure à 5 nm (cf. section 1.6.3.).

La réalisation de cet objectif a déjà été entamée par Van Hecke [54] dans un mémoire précédent. Ce mémoire-ci s'inscrit donc dans la continuité du précédent, avec un ajustement des paramètres de synthèse à partir des observations effectuées précédemment, et un élargissement des méthodes de caractérisation des échantillons, nécessaires pour tirer une conclusion complète sur la capacité de la méthode PG à synthétiser des catalyseurs métalliques supportés sur MO_x .

Le support TiO_2 a été choisi car déjà établi comme un support conventionnel pour l'or dans la littérature, et est étudié depuis plusieurs dizaines d'années [59,66,67,79]. Dans ce mémoire, il est donc le premier support testé pour la déposition de l'or, de sorte à optimiser les conditions de déposition et les paramètres de l'exposition au PG, sans devoir jouer sur les paramètres influençant également le précurseur.

En revanche, le SnO_2 n'est pas un support conventionnel pour l'or, mais trouve son intérêt dans sa facilité à être synthétisé avec la méthode PG. Dans cette recherche, il est donc utilisé dans un second

temps, pour évaluer la capacité de la méthode PG à déposer l'or sur un support MO_x lui-même synthétisé par PG. Dans un troisième temps, la synthèse du SnO_2 et la déposition de l'or sont testées lors de la même exposition au PG, dans l'idée d'effectuer une synthèse « One-Pot », comparable à une méthode de coprécipitation, qui pourrait se montrer plus avantageuse en termes de temps de préparation et de facilité d'exécution.

Il est tout de même utile de se demander pourquoi le TiO_2 n'est pas synthétisé lui-même avec la méthode PG, étant donné que cet oxyde a déjà été synthétisé par PG, comme décrit dans la section 1.5.3. La synthèse de TiO_2 n'a pas été possible du fait de l'indisponibilité sur le marché de son précurseur TiCl_3 sous forme solide. En effet, le TiCl_3 étant instable, celui-ci est vendu uniquement en solution aqueuse concentrée en HCl , à concentration trop basse par rapport aux solutions de TiCl_3 utilisées précédemment dans la littérature pour synthétiser TiO_2 par PG [36,55]. Cette possibilité a donc été écartée, car le processus de concentration de la solution de précurseur nécessaire à l'obtention d'une solution à la bonne concentration ajoutait trop de manipulations superflues.

1.8. Stratégie

La stratégie pour l'exécution de l'objectif fixé consiste en l'exposition de mélanges aqueux au PG, en faisant varier le temps d'exposition. Les mélanges aqueux contiennent le support déjà synthétisé ou son précurseur, avec ou sans ajout du précurseur d'or. Ensuite, certains catalyseurs obtenus sont caractérisés par diffractométrie de rayons X (DRX), spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), physisorption d'azote, spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et par microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDX). De plus, la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est utilisée afin d'analyser le surnageant après exposition au PG et centrifugation dans le but de quantifier le précurseur d'or resté en solution. Pour finir, l'activité catalytique des catalyseurs obtenus est testée pour la combustion du benzène.

Par rapport aux paramètres utilisés par Van Hecke dans son mémoire [54], le temps d'exposition a été réduit, passant d'une gamme de 15-60 minutes à une gamme de 7-15 minutes, car les meilleures activités catalytiques étaient observées pour les échantillons exposés 15 minutes au PG. Le ratio massique or/support a également été augmenté, passant de 1% à 3%, pour essayer de mieux détecter l'or par XPS, qui n'était pas toujours visible sur les échantillons synthétisés précédemment.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Dans cette section, les réactifs utilisés pour cette recherche seront décrits. Le setup et les méthodes de synthèse des catalyseurs seront expliqués ainsi que les méthodes de caractérisation des échantillons et les instruments associés. Pour finir, les paramètres utilisés lors des tests catalytiques seront décrits.

2.1. Réactifs

De l'eau distillée provenant du laboratoire est utilisée comme solvant pour toutes les suspensions et les solutions réalisées pour ce mémoire.

Le précurseur utilisé pour chacune des synthèses de catalyseurs à base d'or est l'acide tetrachloroaurique(III) tri hydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureté $\geq 99.9\%$, 393.83 g/mol). Le support utilisé pour les synthèses de catalyseurs Au/TiO_2 est l'oxyde de titane (TiO_2 P25 Degussa, 79.89 g/mol). Pour les catalyseurs Au/SnO_2 , le précurseur SnSO_4 (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 95\%$, 214.77 g/mol) est précipité par exposition au PG en SnO_2 , qui sert ensuite de support pour l'or.

2.2. Réacteur de synthèse

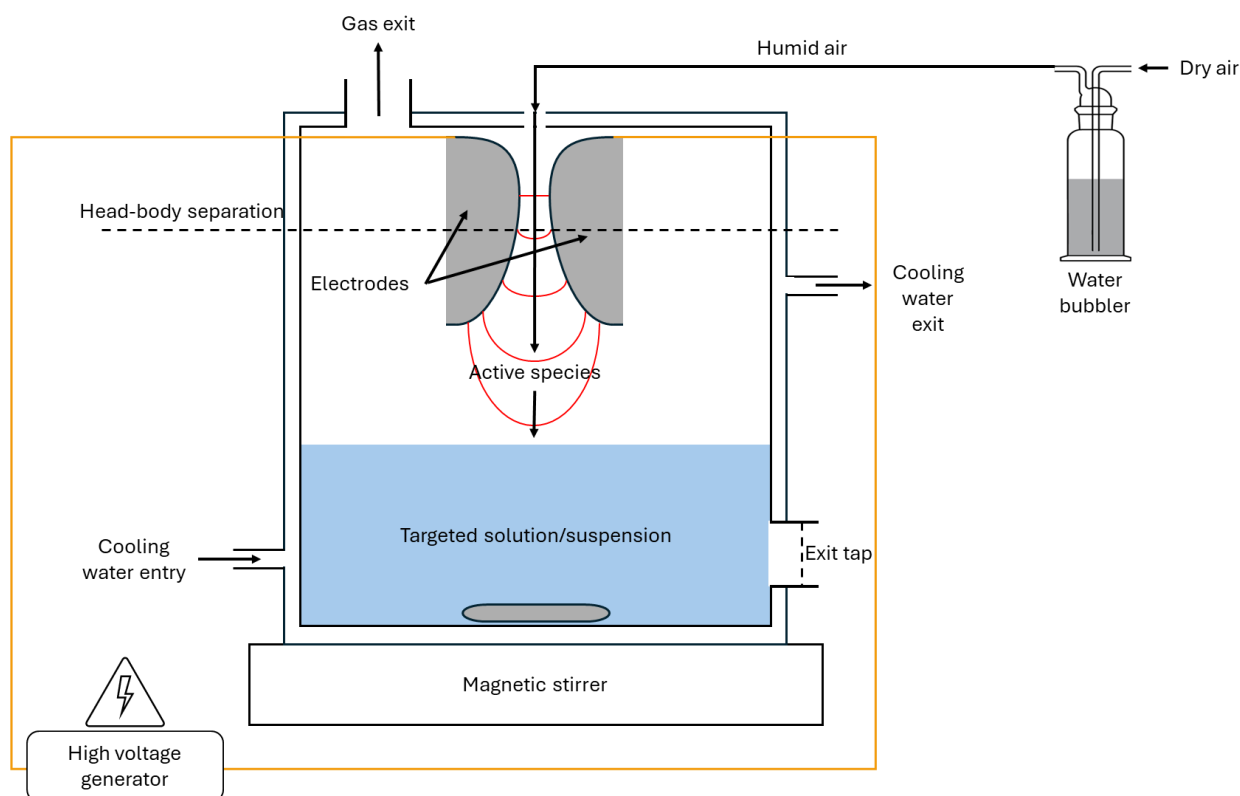


Figure 3 : Schéma du réacteur à PG utilisé dans ce mémoire

Le dispositif utilisé pour la synthèse des catalyseurs est un réacteur à PG. Il est divisé en deux parties : le corps et la tête, toutes deux en verre. Le corps est la partie qui contient le mélange à exposer. Il est équipé d'un robinet de sortie, pour récupérer le mélange après exposition. Le mélange est constamment agité par un barreau magnétique pendant l'exposition. Le corps est aussi composé d'une double paroi servant à refroidir le système en y injectant de l'eau. La tête est fixée au corps du réacteur après ajout de mélange dans ce dernier. Elle contient deux électrodes en acier inoxydable, en forme de demi-lunes divergentes et espacées de ~2 mm maximum, qui elles-mêmes sont reliées à un générateur à haute tension qui produit l'arc électrique. Le sommet de la tête est relié à un tuyau servant à injecter, via une fine buse, l'air humide directement dans l'arc électrique entre les électrodes pour former le PG. Une ouverture servant d'échappatoire pour les gaz est aussi présente sur un côté de la tête, maintenant la pression atmosphérique dans le réacteur. L'air humide injecté dans le réacteur est synthétisé aux moyens d'un barboteur, dans lequel de l'air sec provenant du réseau du laboratoire est injecté. Toutes ces composantes sont représentées sur le schéma de la Figure 3.

Les phases d'exposition se déroulent à chaque fois en suivant des paramètres identiques. Une haute tension de 9000 V est générée par le générateur haute tension avec un ampérage de 100/130 mA. Le débit d'air humide dans le réacteur est de 7.5 L/min et le mélange est agité à environ 120 rpm. Le réacteur permet d'accueillir des solutions ou suspensions de 400 mL pour maintenir une distance d'environ 1.5 cm avec les électrodes. Chaque exposition est effectuée à la température de l'eau de refroidissement (double paroi), en la considérant constante tout au long de l'exposition.

2.3. Méthode de synthèse des catalyseurs

Pour chaque échantillon, une solution/suspension de 500 mL est préparée avec les précurseurs et supports associés au type de catalyseur à synthétiser. 400 mL de ce mélange sont exposés au PG, et 100 mL sont agités sans exposition pour servir de comparaison avec le mélange exposé.

Comme expliqué dans les objectifs et la stratégie adoptés pour cette recherche, deux supports différents ont été testés pour la synthèse de catalyseurs d'or supportés. D'abord, le TiO_2 est utilisé, car il est déjà établi comme un bon support pour l'or dans la littérature [66,81–83]. Ensuite, le SnO_2 est utilisé comme support car, bien que moins connu que le TiO_2 en tant que support pour l'or, il a l'avantage d'être également synthétisable par exposition au PG [40], ce qui ajoute une plus-value à cette technique de synthèse de catalyseur.

2.3.1. Catalyseurs Au/ TiO_2

D'abord, trois suspensions de TiO_2 ont été préparées en ajoutant 1.7390 g de TiO_2 P25 Degussa dans un ballon jaugé de 500 mL. Ensuite, 0.1043 g de précurseur d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés à la suspension, de sorte à atteindre un ratio massique Au/ TiO_2 de 3%. Chaque pesée a été effectuée en acceptant une erreur de ± 0.0005 g. 400 mL de chaque suspension ont ensuite été introduits dans le réacteur à PG, et trois temps d'exposition différents ont été testés : 30, 15 et 7 minutes. Après chaque exposition, le système a été laissé 15 minutes au repos en maintenant l'agitation, pour laisser refroidir les électrodes et la tête du réacteur. Les 100 mL restants de chaque solution ont été agités dans un

berlin pendant la même durée sans exposition au plasma, à température ambiante. Le pH de chaque suspension a été mesuré avant et après exposition (ou non-exposition). Les suspensions ont ensuite été récupérées dans des tubes à essai et centrifugées 30 minutes à 22830 g et 25°C. Les surnageants ont été jetés, et les culots ont été lavés en les resuspendant dans de l'eau déminéralisée, et ensuite ont été recentrifugés. Cette opération est répétée deux fois (deux lavages). A cause d'un manque de place dans la centrifugeuse, les échantillons non-exposés et exposés ont été centrifugés alternativement, c'est-à-dire qu'une fois resuspendus, les culots sont restés 30 minutes dans les tubes à essai le temps que la centrifugation des échantillons conjugués soit terminée. Après que les derniers surnageants aient été jetés, les culots ont été récupérés dans deux creusets (échantillons exposés et non-exposés) et séchés dans une étuve pendant 24±5 heures à 120°C. Les poudres récupérées ont ensuite été broyées dans un mortier en agate et stockées dans des tubes en verre entourés d'aluminium pour éviter le contact avec la lumière, qui est connue pour endommager les échantillons contenant de l'or [66]. Les six échantillons alors synthétisés ont été nommés TA30, TA15, TA7, TA30 SE, TA15 SE et TA7 SE (Tableau 3), le nombre étant le temps d'exposition et la mention « SE » étant ajoutée pour les échantillons synthétisés sans exposition.

Après la synthèse de ces échantillons, il s'est montré intéressant de quantifier le précurseur d'or restant en solution après (non-) exposition, et qui n'a donc pas réagi. Il s'est avéré que l'UV-Vis pouvait être utilisée pour effectuer cette quantification [73,84,85]. Un échantillon test a donc été resynthétisé en suivant le même protocole que les précédents, la seule exception étant que le premier surnageant n'a pas été jeté mais gardé pour analyse en UV-Vis. Le temps d'exposition au PG choisi pour la suspension fut 7 minutes, dû au fait que ce temps d'exposition a donné les échantillons les plus actifs catalytiquement parmi les trois types d'échantillons synthétisés (voir résultats et discussion). Les deux échantillons destinés à ce test ont été nommés TA7 UV et TA7 UV SE (Tableau 3).

Tableau 3 : Nomenclature des échantillons de catalyseurs Au/TiO₂ synthétisés et concentrations des solutions de synthèse

Nom de l'échantillon	Temps d'exposition [min]	Concentration en TiO ₂ [g/L - mol/L]	Concentration en H _{Au} Cl ₄ .3H ₂ O [g/L - mol/L]
TA30	30	3.4780 - 4.353*10 ⁻²	0.2086 - 5.297*10 ⁻⁴
TA30 SE			
TA15	15		
TA15 SE			
TA7	7		
TA7 SE			
TA7 UV			
TA7 UV SE			

2.3.2. Catalyseurs Au/SnO₂

La synthèse des catalyseurs Au/SnO₂ a suivi le même protocole que celle des échantillons Au/TiO₂. Cependant, dans ce cas, le support SnO₂ a aussi été synthétisé par exposition au PG d'une solution du précurseur SnSO₄, ce qui a permis de faire varier les moments d'ajout du précurseur d'or par rapport à la synthèse du support.

Une étude précédente du laboratoire [40] a prouvé qu'une solution 0.01 mol/L de SnSO₄ était complètement convertie en une suspension de SnO₂ après deux heures d'exposition au PG. Trois solutions aqueuses de SnSO₄ 0.01 mol/L ont été réalisées en ajoutant 1.0739 g de SnSO₄ dans un ballon jaugé de 500 mL. 400 mL de ces solutions ont ensuite été exposés deux heures dans le réacteur à PG, alors que les 100 mL restants n'ont pas été exposés mais agités dans un berlin à température ambiante pendant la même durée. Comme 400 mL de SnSO₄ 0.01 mol/L sont exposés, il est attendu que la masse de SnO₂ théorique obtenue en considérant 100% de précipitation soit de 0.6028 g par batch. Il est à noter que chaque exposition de deux heures effectuée dans ce mémoire a été divisée en deux expositions d'une heure, laissant 15 minutes de repos entre les deux pour éviter une surchauffe des électrodes ou de la tête du réacteur. Les suspensions obtenues ont ensuite subi les mêmes étapes de lavage, séchage et broyage que les échantillons de catalyseurs Au/TiO₂ synthétisés dans la section précédente. Deux des échantillons obtenus ont été nommés Sn – échantillons exposé – et Sn SE – échantillon non-exposé – (Tableau 4), et les deux échantillons restants issus des suspensions exposées ont ensuite été utilisés comme support pour y déposer de l'or.

Les deux échantillons évoqués ci-dessus ont ensuite été pesés et resuspendus dans des ballons jaugés de 500 mL avec de l'eau distillée. Le précurseur d'or HAuCl₄.3H₂O a ensuite été ajouté dans les ballons jaugés, en respectant un ratio massique Au/SnO₂ de 3% par rapport aux masses de SnO₂ resuspendues. Pour l'échantillon prédestiné à être exposé 15 minutes, 0.6064 g de SnO₂ ont été resuspendus, donc une masse de 0.0364 g ($1.85 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de précurseur d'or a été ajoutée dans la suspension de SnO₂ de 500 mL. Le fait que la masse obtenue de SnO₂ soit supérieure à la masse théorique obtenue est sûrement dû à une mauvaise homogénéisation de la suspension lors de la séparation de la solution mère en 400+100 mL. Pour l'échantillon prédestiné à être exposé 7 minutes, 0.5698 g de SnO₂ ont été resuspendus, donc une masse de 0.0341 g ($1.73 \cdot 10^{-4}$ mol/L) de précurseur d'or a été ajoutée dans la suspension de SnO₂ de 500 mL. Après ajout du précurseur d'or, 400 mL des deux suspensions ont été exposés au PG pendant 15 et 7 minutes respectivement, et les 100 mL restants ont été agités dans un berlin sans exposition à température ambiante pendant les mêmes durées. Les échantillons ont ensuite subi les mêmes étapes de lavage, séchage et broyage que les échantillons précédents. Les quatre catalyseurs ainsi synthétisés ont été nommés SA15 (SE) et SA7 (SE) (Tableau 4).

Deux autres suspensions de SnO₂ ont ensuite été synthétisées en suivant le même protocole que pour la synthèse de l'échantillon Sn, mais, après l'étape de lavage, le culot de SnO₂ humide a été directement resuspendu dans un ballon jaugé de 500 mL avec 0.0340 g du précurseur d'or ($1.73 \cdot 10^{-4}$ mol/L), en évitant donc l'étape de séchage du support seul. La masse d'HAuCl₄.3H₂O introduite a été calculée en considérant la masse sèche de SnO₂ potentiellement obtenue comme la moyenne des masses de SnO₂ sec obtenue pour les échantillons Sn, SA7, SA15 et d'un quatrième échantillon synthétisé dans les mêmes conditions, tout en gardant un ratio massique Au/SnO₂ de 3%. La masse estimée de SnO₂ récupéré après les lavages est de 0.5673 g. Après ajout du précurseur d'or, 400 mL

des deux suspensions ont été exposés au PG pendant 15 et 7 minutes respectivement, et les 100 mL restants ont été agités dans un berlin à température ambiante sans exposition pendant les mêmes durées. Les étapes de lavage, séchage et broyage ont été réalisées de manière identique que précédemment et les quatre échantillons ont été nommés SAH15 (SE) et SAH7 (SE) (Tableau 4).

Pour finir, quatre échantillons « One Pot » ont été réalisés en réalisant deux co-solutions contenant à la fois les deux précurseurs (SnSO_4 and $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et en l'exposant au PG. 1.0739 g de SnSO_4 (0.01 mol/L) et 0.0452 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2.30 \cdot 10^{-4}$ mol/L) ont été solubilisés dans de l'eau distillée dans un ballon jaugé de 500 mL. La masse de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ introduite a été calculée en considérant la masse théorique de SnO_2 obtenue avec une précipitation totale du précurseur SnSO_4 initialement en solution et avec un ratio massique Au/SnO_2 de 3%. Le temps d'exposition du précurseur SnSO_4 n'étant pas de deux heures, il est assez probable que le ratio massique Au/SnO_2 maximum atteignable des échantillons résultants ne soit pas de 3% mais plus élevé, car la conversion du SnSO_4 ne sera pas totale, alors que le précurseur d'or, lui, est exposé pendant la même durée que les échantillons précédents. Les solutions de précurseurs ont été exposées 15 et 7 minutes, puis ont suivi les mêmes étapes de lavage, séchage et broyage que les échantillons précédents. Les échantillons « One Pot » ainsi synthétisés ont été nommés SOP15 (SE) et SOP7 (SE) (Tableau 4).

Les catalyseurs Au/SnO_2 SE n'ont pas été récupérés en quantité suffisante pour effectuer un test catalytique ou une analyse de physisorption d'azote et n'ont donc été analysés que par DRX et par XPS. Pour avoir une comparaison d'activité catalytique entre les échantillons exposés et non-exposés, l'équivalent sans exposition du catalyseur exposé le plus performant (SAH7) a été resynthétisé et nommé SAH7 SE b (Tableau 4). Pour ce faire, une suspension de support SnO_2 a donc été synthétisée en suivant le même protocole que pour l'échantillon Sn, et le culot obtenu après lavage a été remis en suspension dans un ballon jaugé de 500 mL. 0.0340 g de précurseur d'or ont ensuite été ajoutés à la suspension et celle-ci a été agitée dans un berlin sans exposition à température ambiante pendant 7 minutes. La suspension obtenue a ensuite suivi le même protocole de lavage/séchage/broyage que précédemment.

Pour chacun des échantillons exposés et non-exposés, le premier surnageant a été analysé en UV-Vis après la première centrifugation pour quantifier le précurseur d'or restant en solution après (non-) exposition.

Tableau 4 : Nomenclature des échantillons de catalyseurs Au/SnO₂ synthétisés, concentration en précurseur SnSO₄ des solutions de synthèse et ratio massique Au/SnO₂ introduit

Nom de l'échantillon	Temps d'exposition [min]	Concentration en SnSO ₄ [g/L - mol/L]	Ratio massique Au/SnO ₂ introduit [%]	
Sn	120	2.1478 - 10 ⁻²	/	
Sn SE				
SA15	120 + 15		3	
SA15 SE				
SA7	120 + 7			~ 3
SA7 SE				
SAH15	120 + 15		?	
SAH15 SE				
SAH7	120 + 7			
SAH7 SE				
SAH7 SE b				
SOP15	15			
SOP15 SE				
SOP7	7			
SOP7 SE				

2.4. Méthodes de caractérisation

2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique largement utilisée pour caractériser les structures cristallines de solides à partir de l'arrangement périodique de leurs atomes en plans réguliers et régulièrement espacés. La technique de caractérisation est basée sur la captation des interférences constructives produites entre des rayons X incidents monochromatiques et ceux réfléchis sur les différentes couches cristallines de l'échantillon [86–88].

Comme illustré sur la Figure 4, les rayons X sont dirigés vers l'échantillon cristallin où ils entrent en contact avec la surface avec un angle d'incidence θ . Ces rayons X sont réfléchis par les plans atomiques du cristal avec le même angle. Ces plans atomiques sont à une distance d les uns des autres. Lorsque

les rayons X réfléchis sur deux plans différents interfèrent de manière constructive, la variation d'amplitude associée est captée par le détecteur et un pic apparaît sur le diffractogramme. En général, la mesure couvre un angle d'incidence d'environ $2\theta = 5-10^\circ$ à environ $2\theta = 90-100^\circ$.

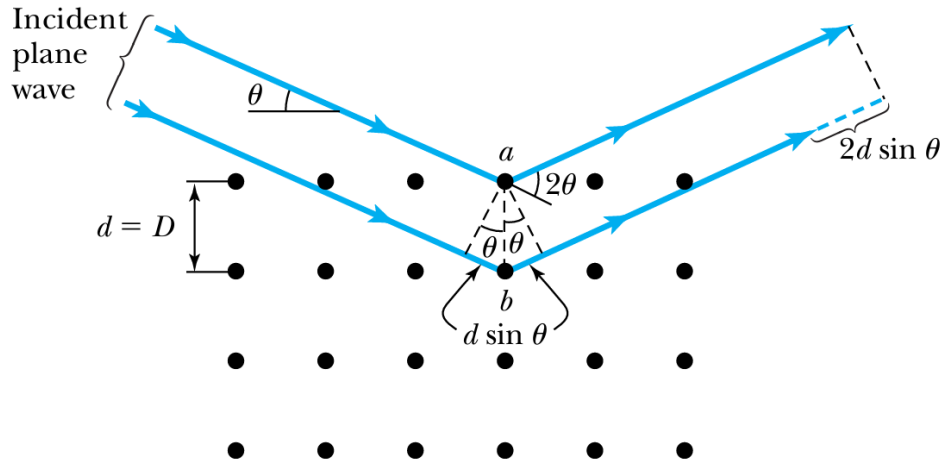


Figure 4 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X [86]

Pour créer une interférence constructive, la différence de chemin optique parcourue par les rayonnements entre deux plans cristallins doit être égale à un multiple n de la longueur d'onde des rayons X monochromatiques envoyés, comme expliqué par la loi de Bragg :

$$2d * \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

d est la distance entre les deux couches cristallines, θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents et n est un nombre entier. Grâce au pattern d'interférences reçues par le détecteur sur la gamme d'angles analysée, la structure cristalline de l'échantillon peut être définie. Si plusieurs phases cristallines différentes composent l'échantillon, le diffractogramme obtenu sera une superposition des différents diffractogrammes associés à chacune de ces phases.

La DRX permet aussi de déterminer la taille des cristaux identifiés sur l'échantillon à partir de l'équation de Scherrer [89]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

où D est la taille des particules, K est la constante de Scherrer ($= 0.9$ [4]), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, β est la largeur à mi-hauteur d'un pic (ou $FWHM$ = Full Width at Half Maximum) et θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X correspondant à ce dernier pic. Cette technique est toutefois limitée aux cristaux de taille nanométrique [90].

Dans cette recherche, la DRX sera essentiellement utilisée pour identifier les phases cristallines composant les échantillons, en comparant le réseau cristallin de l'échantillon avec la base de données ICDD-PDF2-2004. Un échantillon broyé est placé sur un support d'échantillon monocristallin en Si poli recouvert d'une fine couche de crème Nivea. Le diffractomètre à rayons X utilisé est un Bruker-D8

Advance utilisant une géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X monochromatiques envoyés sur la surface sont générés par une anode en cuivre ($K_{\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$). La détection est effectuée à l'aide d'un détecteur LynxEye XE-T Technology. La gamme d'angles analysés est de 2θ [5-100]° avec un incrément de 0.0503° et un temps d'intégration de 1.5 seconde.

2.4.2. Physisorption d'azote

La physisorption de l'azote (N_2) est une méthode largement utilisée pour déterminer la surface spécifique, la taille des pores et leur distribution, ainsi que la forme des pores d'un matériau. Elle consiste en l'adsorption physique de molécules d'azote à la surface d'un solide, poreux ou non. La physisorption se produit à -196°C et augmente avec la pression partielle de N_2 dans l'analyseur. En dessous de -173°C , l'interaction entre les molécules de gaz et les surfaces solides est régie par les forces de Van der Waals avec une chaleur d'adsorption inférieure à 4 kJ.mol^{-1} . Ces forces conduisent à la physisorption réversible des molécules de gaz sur la surface des matériaux en couches multiples [91]. L'utilisation de N_2 est préférée de par sa nature non réactive, qui évite l'adsorption chimique susceptible de fausser l'analyse [92,93]. L'argon peut également être utilisé comme gaz pour la physisorption et est adsorbé à -186°C [94]. Le krypton peut également être utilisé, mais il est réservé à des surfaces spécifiques plus faibles car il permet une plus grande précision grâce à sa pression de saturation beaucoup plus faible [93,94]. Cependant, l'azote est moins cher que les gaz rares et suffit pour une grande partie des caractérisations par physisorption de gaz.

L'isotherme de physisorption est obtenue grâce à la physisorption de N_2 et est un bon outil utilisé pour caractériser la texture des matériaux analysés. Il s'agit d'un graphe représentant la quantité de N_2 adsorbée en fonction de la pression partielle de N_2 , à -196°C . Il existe cinq types spécifiques d'isothermes, qui dépendent principalement de la présence de pores dans l'échantillon et de leur taille [93,94].

Dans ce mémoire, le principal modèle qui sera utilisé pour quantifier la surface spécifique des catalyseurs est la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET). La gamme de pression partielle considérée pour utiliser la méthode BET est $\frac{P}{P_0} = [0.05-0.3]$, afin de tenir compte des limites du modèle. Dans cette plage, le modèle peut être linéarisé de cette manière [91,93] :

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{c n_m} + \left(\frac{c-1}{c n_m}\right)x \quad (3)$$

où $x = \frac{P}{P_0}$ avec P et P_0 les pressions de vapeur réelle et saturée de l'adsorbat, n est la quantité de gaz adsorbé, n_m est la quantité nécessaire de gaz adsorbé pour compléter une monocouche sur l'échantillon et c est une constante exprimant l'affinité entre le gaz adsorbé et l'échantillon. n_m peut être facilement trouvé par résolution graphique grâce à l'équation de linéarisation, et l'aire spécifique peut alors être calculée avec :

$$A = n_m \sigma N_A \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (4)$$

où A est l'aire spécifique, σ est le packing du gaz adsorbé et N_A est le nombre d'Avogadro.

Malgré sa grande célébrité, le modèle BET n'est pas le seul à pouvoir fournir des informations texturales grâce à la physisorption de N₂. Ce n'est qu'un des nombreux outils qui existent avec cette technique, comme l'étude des hystérèses, apparaissant entre la courbe d'adsorption et la courbe de désorption, et qui peut offrir des informations sur la forme des pores [91,93]. Le modèle Dubinin-Radushkevich permet lui de quantifier le volume microporeux [93], et la méthode Barrett, Joyner, et Halenda (BJH) permet d'estimer la distribution de la taille des pores [91].

En pratique, environ 100 mg de catalyseur sont chargés dans un tube de physisorption en verre et sont dégazés pendant 8-12 heures à 120°C jusqu'à environ 0.1 mbar dans un dégazeur Vacprep 061 de Micrometrics. Ensuite, le tube est introduit dans un analyseur d'aire spécifique et de porosité Micrometrics Tristar 3000. La température d'analyse (-196°C) est atteinte par immersion du tube dans l'azote liquide. L'analyse est réalisée dans une gamme de pressions relatives de 0.01 à 0.99. Un manchon permet de garder la température cryogénique constante tout au long de l'analyse.

2.4.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique de caractérisation qui permet d'identifier et de quantifier les atomes composant les dix premiers nanomètres de la surface d'un matériau. Cette technique est intéressante car elle permet de détecter tous les types d'atomes – excepté l'hydrogène et l'hélium – et de fournir des informations sur leurs environnements chimiques et les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins [95].

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique, qui est l'interaction entre des photons (ici des rayons X monochromatiques) et un électron de cœur d'un atome à la surface d'un matériau, ce qui provoque l'éjection de cet électron avec une certaine énergie cinétique [95,96]. L'énergie du photon étant supérieure à celle de l'électron de l'orbitale atomique, ce dernier est éjecté selon cette relation :

$$E_k = h\nu - E_b \quad (5)$$

où E_k est l'énergie cinétique de l'électron éjecté, $h\nu$ est l'énergie du photon (avec h la constante de Planck et ν la fréquence des rayons X), et E_b est l'énergie de liaison de l'électron [95]. L'énergie de liaison mesurée par le spectromètre photoélectronique utilise la même relation mais en tenant compte de deux termes supplémentaires : Φ_{sp} qui est la fonction de travail du spectromètre (considérée comme constante et dépendante du spectromètre utilisé), et E_c qui est l'énergie ajoutée ou retirée à l'électron en raison de la charge de la surface analysée. L'équation devient donc [97] :

$$E'_k = h\nu - E_b - \Phi_{sp} - E_c \quad (6)$$

E_c est généralement corrigée ou stabilisée par un équipement supplémentaire, par exemple par un flood gun, qui sature la surface de charges négatives de manière uniforme grâce à une grille de nickel [97]. La charge de la surface est donc chargée négativement de manière constante et uniforme, et un simple ajustement de E_c est appliqué pour corriger le décalage d'énergie cinétique de l'électron mesurée par le spectromètre.

Comme l'énergie de liaison d'un électron de l'orbitale atomique est spécifique à l'atome qui lui est associé, la composition élémentaire de la surface et la proportion de chaque élément peuvent être mesurées par XPS. Chaque pic du spectre peut ainsi être associé à un électron de l'orbitale atomique

d'un élément. De plus, l'état atomique peut également être déduit des pics car l'énergie de liaison d'un électron dépend de son environnement [97]. Le nombre de pics associés à un électron de l'orbitale atomique dépend du niveau du noyau de l'électron : les orbitales s donneront des pics simples tandis que les autres donneront des pics doubles.

En pratique, les échantillons broyés sont placés sur un porte-échantillon en acier inoxydable de 4 mm de diamètre à l'aide d'un autocollant double face. Les porte-échantillons sont ensuite placés sur un carrousel en aluminium et introduits dans le spectromètre. Les échantillons sont d'abord dégazés sous Ultra Haut Vide (UHV) à 10^{-5} Pa pendant 12 heures. Ensuite, les échantillons sont transférés de la chambre de dégazage à la chambre d'analyse, où le vide est plus élevé, de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} Pa. Le vide est utilisé pour éviter toute interaction qui pourrait se produire entre les électrons des échantillons éjectés par les rayons X et les molécules de gaz qui pourraient se trouver dans la chambre d'analyse. La machine utilisée pour l'analyse est un spectromètre photoélectronique à rayons X SSX 100/206 de Surface Science instruments (USA). Le faisceau monochromatique de rayons X est produit par une source monochromatique micro focalisée Al RX alimentée à 20 mA et 10kV (Al K_{α} = 1486.6 eV) et l'angle d'analyse est de 55°. Un flood gun de 8 eV et une grille de nickel (placée à 3 mm au-dessus du carrousel) sont utilisés pour stabiliser la charge de surface des échantillons. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel CasaXPS de Casa Software Ltd (UK). Un spectre spécifique de C1s est collecté au début et à la fin de l'analyse pour certifier que les conditions sont homogènes tout au long de l'analyse et qu'il n'y a pas de dégradation de l'échantillon. L'énergie de liaison de chaque élément est calibrée à l'aide de la composante C1s C-(C,H), fixée à 284.8 eV. Des lignes de base « Shirley » sont utilisées pour les quantifications, hormis pour la quantification du pic d'Au4f pour les échantillons Au/SnO₂, pour lesquels une ligne de base « Smooth » est utilisée pour tenir compte du pic Sn4p qui intervient à la même énergie de liaison que l'Au4f. Les composantes utilisées pour la décomposition des pics sont des gaussiennes. La largeur à mi-hauteur de chaque composante est fixée constante pour un même pic. Les positions et aires des composantes sont contraintes selon les indications du site XPSfitting [98].

Les pourcentages atomiques de chaque élément sont recalculés en éliminant les contaminations de carbone dues à l'exposition des échantillons à l'air ambiant et à un petit retour d'huile des pompes dans la chambre d'analyse. Du pourcentage obtenu pour le pic 1s de l'O, la quantité d'atomes O liés au carbone est déduite, en tenant compte de 3 types de liaisons carbone-oxygène : O-C=O ; O-C-O et C=O ; C-O. Les pourcentages restants sont alors rapportés à 100%.

2.4.4. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) est une technique de caractérisation permettant de déterminer la concentration élémentaire d'un échantillon. Elle est applicable aux échantillons solide et liquide, mais les échantillons solides doivent préalablement être mis en solution à l'aide d'un solvant (souvent un acide). La limite de détection des éléments en solution est de l'ordre du ppb [99,100].

Le principe est d'ioniser les échantillons (sous forme d'aérosol) dans un plasma d'argon, à une température entre 6000 et 10000 °C [99,100]. En retombant à leur état fondamental, les électrons

excités émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristique de chaque élément. Le spectromètre couplé à l'ICP sépare ensuite les différentes longueurs d'onde émises par les échantillons, afin d'identifier les éléments présents dans l'échantillon. Leur quantification se fait à l'aide d'une droite de calibration effectuée à l'aide d'étalons contenant les éléments à analyser en concentrations connues.

2.4.5. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) est considérée comme l'une des spectroscopies les plus utilisées; elle mesure l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques à différentes longueurs d'onde, entre 10-400 nm (UV) et 400-800 nm (visible). L'analyte absorbe la lumière à des longueurs d'onde spécifiques et ces absorptions sont mesurées par le spectromètre [101,102]. Dans la région ultraviolet-visible, l'absorption des radiations dépend de la configuration électronique des espèces absorbantes telles que les atomes, les molécules, les ions ou les complexes. La quantité de radiations absorbées par un échantillon (absorbance) mesurée par le spectrophotomètre est tracée en fonction des longueurs d'onde analysées pour obtenir un spectrogramme.

Une relation, appelée loi de Beer-Lambert, relie linéairement l'absorbance et la concentration de l'analyte dans un échantillon [101,103]. Connaissant cette corrélation, un analyte en solution peut facilement être quantifié en établissant une courbe d'étalonnage. Cette relation est citée ci-dessous [103] :

$$A = \varepsilon * l * c \quad (7)$$

où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'extinction molaire, l est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu d'analyse et c est la concentration en analyte de la solution.

En pratique, l'échantillon est placé dans une cuvette en quartz de qualité optique (environ 3 mL) qui n'absorbe pas dans la gamme de longueur d'onde d'intérêt. L'analyse est ensuite effectuée avec un spectromètre Shimadzu UV-3600 Plus series. Le logiciel Shimadzu UVProbe 2.62 est utilisé. La plage d'analyse est de [200-800] nm avec un incrément de 0.5 nm. Un blanc est établi avec de l'eau distillée et l'échantillon est ensuite analysé. Si nécessaire, des dilutions sont effectuées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de saturation. La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'absorbance de cinq échantillons de concentration connue.

2.4.6. Microscopie électronique à balayage (SEM)/Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique de caractérisation basée sur les interactions entre un faisceau d'électrons et le matériau analysé, qui offre une imagerie à haute résolution de la topographie d'un échantillon (SEM) et fournit des informations sur la composition de l'échantillon (EDX).

Le SEM est un microscope électronique qui utilise un faisceau d'électrons focalisé qui interagit avec l'échantillon pour produire une image topologique de celui-ci. L'interaction du faisceau d'électrons

avec l'échantillon éjecte des électrons appelés électrons secondaires (SE), électrons rétrodiffusés (BSE) et dégage également des rayons X, qui sont analysés par un détecteur spécifique. Les électrons secondaires de faible énergie fournissent des informations sur la surface et en particulier sur la topographie de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont plus énergétiques et apportent des informations significatives concernant les structures sous la surface des échantillons [104]. Dans cette recherche, nous utilisons le mode SE, dans lequel les SE éjectés de l'échantillon sont capturés et accélérés par un champ électrique pour amplifier leur signal avant d'arriver au détecteur. Le SEM fournit des images à une échelle grossie atteignant x300000 ou même x1000000 avec des modèles récents [105].

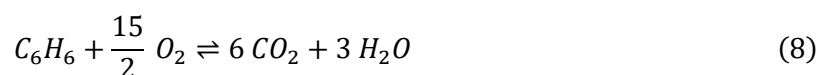
L'EDX détermine la composition élémentaire d'une zone de l'échantillon analysé pour les éléments de numéro atomique ≥ 5 – ce qui correspond aux éléments après le bore – et ces éléments peuvent être détectés avec une concentration atomique minimale de 0.1% [104,106,107]. La technologie est basée sur l'émission d'énergie sous forme de rayons X lorsqu'un électron du faisceau entre dans le champ de coulomb d'un échantillon et décélère. Chaque élément du tableau périodique possède une configuration atomique unique qui émet un rayonnement X caractéristique [108]. L'intensité des rayons X émis permet de quantifier les éléments de l'échantillon.

En pratique, le catalyseur broyé est placé sur un film de carbone adhésif qui est lui-même déposé sur un support en aluminium. Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL 7600F fonctionnant à 2kV, Gentle beam high (GBH) resolution pour les images et fonctionnant à 15kV pour les analyses EDX. Quatre fenêtres ont été analysées par échantillon pour les analyses EDX, et les pourcentages atomiques de chaque élément ont été recalculés en éliminant les contaminations de carbone (contamination) et d'aluminium (porte-échantillon). Pour chaque fenêtre d'analyse, les pourcentages restants ont été ramenés à 100%, et une moyenne a été prise pour estimer le pourcentage de chaque élément dans l'échantillon.

2.5. Test catalytique

2.5.1. Réaction chimique exploitée

L'activité catalytique des catalyseurs synthétisés à base d'or a été testée par la réaction d'oxydation totale du benzène en phase gazeuse. Cette réaction a été choisie comme modèle pour les applications de dépollution de l'air, le benzène représentant ici les composés organiques volatils classiques visés par les processus de dépollution de l'air [58]. La réaction d'oxydation totale du benzène est représentée par l'Equation 8 :



2.5.2. Instrumentation et paramètres du test

Le test catalytique réalisé au cours de ce mémoire pour les catalyseurs à base d'or a suivi approximativement le même protocole et les mêmes conditions que celui réalisé par Bertinchamps et al [109]. Tout d'abord, le catalyseur est tamisé pour obtenir une fraction granulométrique de [200-315] μm . Ensuite, 400 mg de sphères de verre de diamètre [355-500] μm sont ajoutés à 100 mg de catalyseur tamisé, afin d'assurer une bonne répartition thermique du catalyseur. Le tout est ajouté dans le tube du réacteur entre deux couches de laine de quartz, immobilisant le mélange.

Le gaz de réaction est envoyé dans le réacteur avec un débit de 100 mL/min et est composé de 200 ppm de benzène et de 10% vol d'oxygène, ces derniers étant transportés par de l'hélium servant de gaz diluant. La conversion du benzène a été mesurée à différentes températures, en commençant par une température de 50°C et en augmentant par incrément de 50°C jusqu'à ce qu'elle atteigne 400°C. Entre cinq et neuf injections (d'une durée d'approximativement 15 min chacune) ont été effectuées à chaque niveau de température.

À la sortie du réacteur, le flux gazeux est envoyé dans un chromatographe en phase gaz Varian CP-3800 équipé d'une colonne CP-sil 8CB et de deux détecteurs (un détecteur à conductivité thermique (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID)). Le gaz vecteur est l'hélium et la température est de 80°C tout au long de l'analyse. Ces détecteurs sont utilisés pour quantifier le benzène et pour observer la présence d'O₂, de CO₂ et d'autres hydrocarbures.

La conversion du benzène a été calculée à partir de la moyenne des surfaces des pics de benzène pour chaque injection à la même température. Les injections réalisées lors des changements de température n'ont pas été prises en compte, afin de s'assurer que les pics considérés soient ceux mesurés dans des conditions stables. La conversion du benzène à 50°C est considérée être de 0% et la surface moyenne des pics à cette température est utilisée pour l'étalonnage. La conversion du benzène en fonction de la température peut donc être calculée comme suit :

$$\frac{\text{Moyenne des aires}_{50^{\circ}\text{C}} - \text{Moyenne des aires}_{\text{Température d'analyse}}}{\text{Moyenne des aires}_{50^{\circ}\text{C}}} * 100\% \quad (9)$$

3. RÉSULTATS

3.1. Au/TiO₂

Cette partie traitera des six échantillons de catalyseurs à base d'or supportés sur de l'oxyde de titane. Pour rappel, les échantillons sont nommés TA« X », où « X » représente le temps d'exposition au PG. Le terme « SE » est ajouté pour les échantillons « témoins » non-exposés au PG.

3.1.1. Masses synthétisées et pH mesurés

Pour chacun des échantillons, les masses de TiO₂ et d'Au engagées sont respectivement de 1.7390 g et 0.0522 g. Le Tableau 5 reprend les masses expérimentales récupérées après chacune des synthèses, ainsi que les pH des suspensions mesurés avant exposition et après exposition (ou non-exposition pour les échantillons témoins). Normalement, il est attendu que le ratio des masses récupérées exposé:non-exposé soit de 4:1 pour chaque temps d'exposition, car la suspension initiale de synthèse de 500mL a été divisée en 400:100 mL pour synthétiser les échantillons.

Tableau 5 :Masses synthétisées et pH mesurés avant et après (non-)exposition des suspensions au PG

Echantillon	Masse récupérée [g]	pH avant exposition	pH après (non-)exposition
TA30	1.2411	3.1	2.8
TA30 SE	0.2596	3.1	3.0
TA15	1.2409	2.8	2.8
TA15 SE	0.2994	2.8	3.0
TA7	0.8997	3.3	2.6
TA7 SE	0.6754	3.3	3.0

De manière générale, le pH diminue avec le temps de (non-)exposition, la seule exception à cette règle étant pour l'échantillon TA15 SE, probablement due à une erreur de mesure. L'exposition des suspensions au PG a généralement pour effet de baisser de manière plus significative le pH de la suspension. Le ratio de masse attendu de 4:1 est obtenu pour les échantillons TA30 et TA15, mais pas pour TA7. Cela est sûrement dû à un problème d'homogénéisation de la suspension initiale lors de la séparation de celle-ci en deux, car aucune différence avec les autres échantillons n'a été observée durant la manipulation.

3.1.2. DRX

Les six échantillons synthétisés ont été analysés par DRX pour définir leur identité cristalline. La Figure 5 reprend les six diffractogrammes complets ($2\theta = [20-80]^\circ$). Les diffractogrammes de cette section ont été normalisés par rapport au pic à $2\theta = 25.38^\circ$ du diffractogramme de l'échantillon TA30, en les multipliant par un facteur x de sorte que chaque diffractogramme ait un pic à $2\theta = 25.38^\circ$ à la même hauteur. Cette normalisation a été effectuée dans le but d'effacer les différences de hauteur de pic dues à la quantité d'échantillon engagée sur le porte-échantillon.

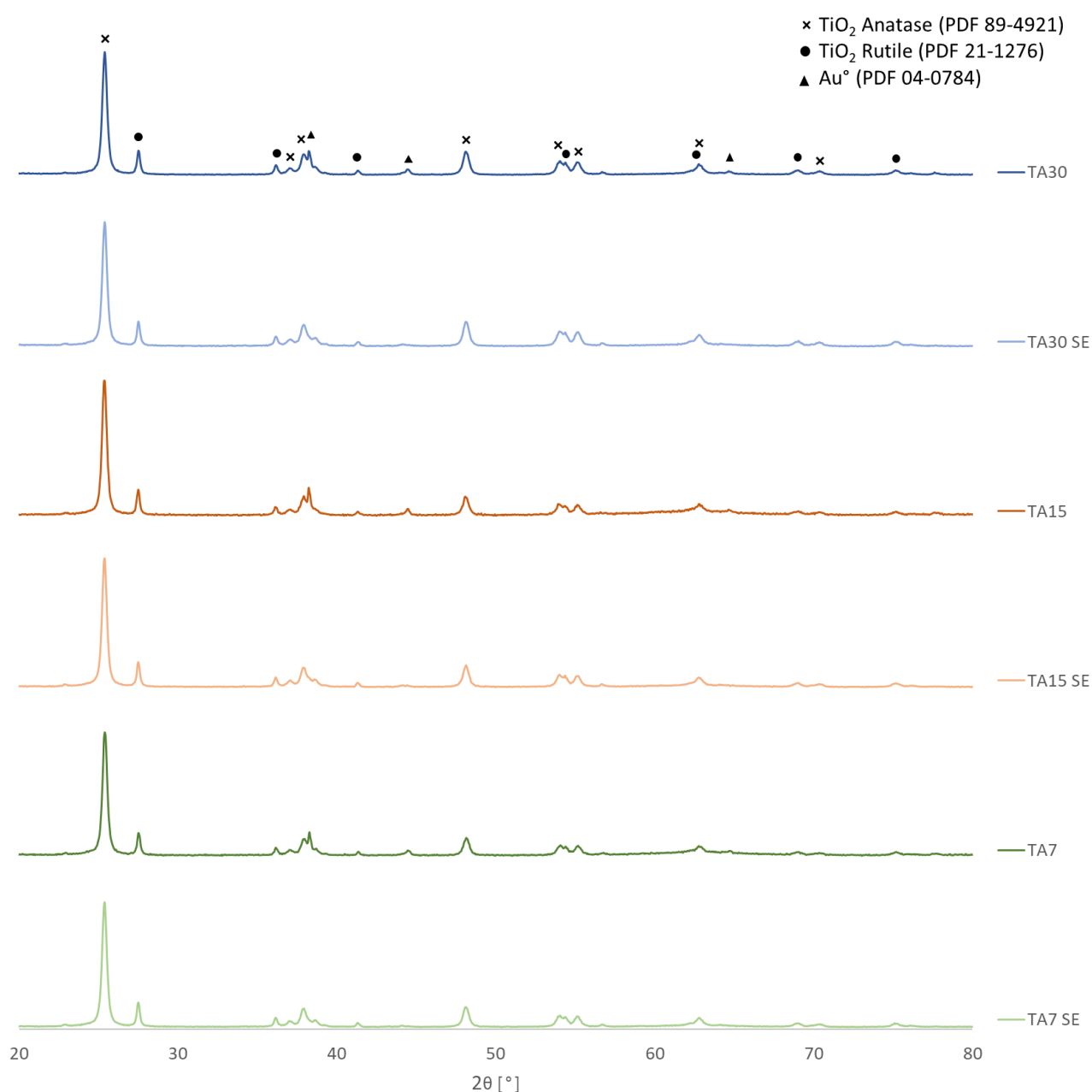


Figure 5 : Diffractogrammes ($2\theta = [20-80]^\circ$) des échantillons Au/ TiO_2

Sur les diffractogrammes complets (Figure 5), les deux phases cristallines présentes dans le P25 peuvent être identifiées par les sigles × (anatase) et ● (rutile). En effet, le TiO₂ P25 Degussa est connu pour être composé d'un peu plus de 70% d'anatase, le reste étant constitué en majorité de rutile, avec un peu de phase amorphe [110]. Certains pics correspondant à de l'or métallique (▲) semblent être présents sur certains diffractogrammes, mais une analyse rapprochée de ces pics est nécessaire pour l'affirmer (Figure 5).

La Figure 6 reprenant les mêmes diffractogrammes que la Figure 5 mais dans la gamme $2\theta = [35-45]^\circ$ permet d'affirmer la présence de cristaux d'or métalliques dans certains des échantillons. En effet, les pics à $2\theta = 38.2^\circ$ et $2\theta = 44.4^\circ$ correspondant à des pics d'or métalliques sont identifiables sur chacun des échantillons ayant été exposés au PG. Il est cependant difficile d'estimer la taille des cristaux d'or métallique obtenus par la formule de Scherrer, car les pics les plus visibles correspondants se superposent avec des pics des phases cristalline du P25.

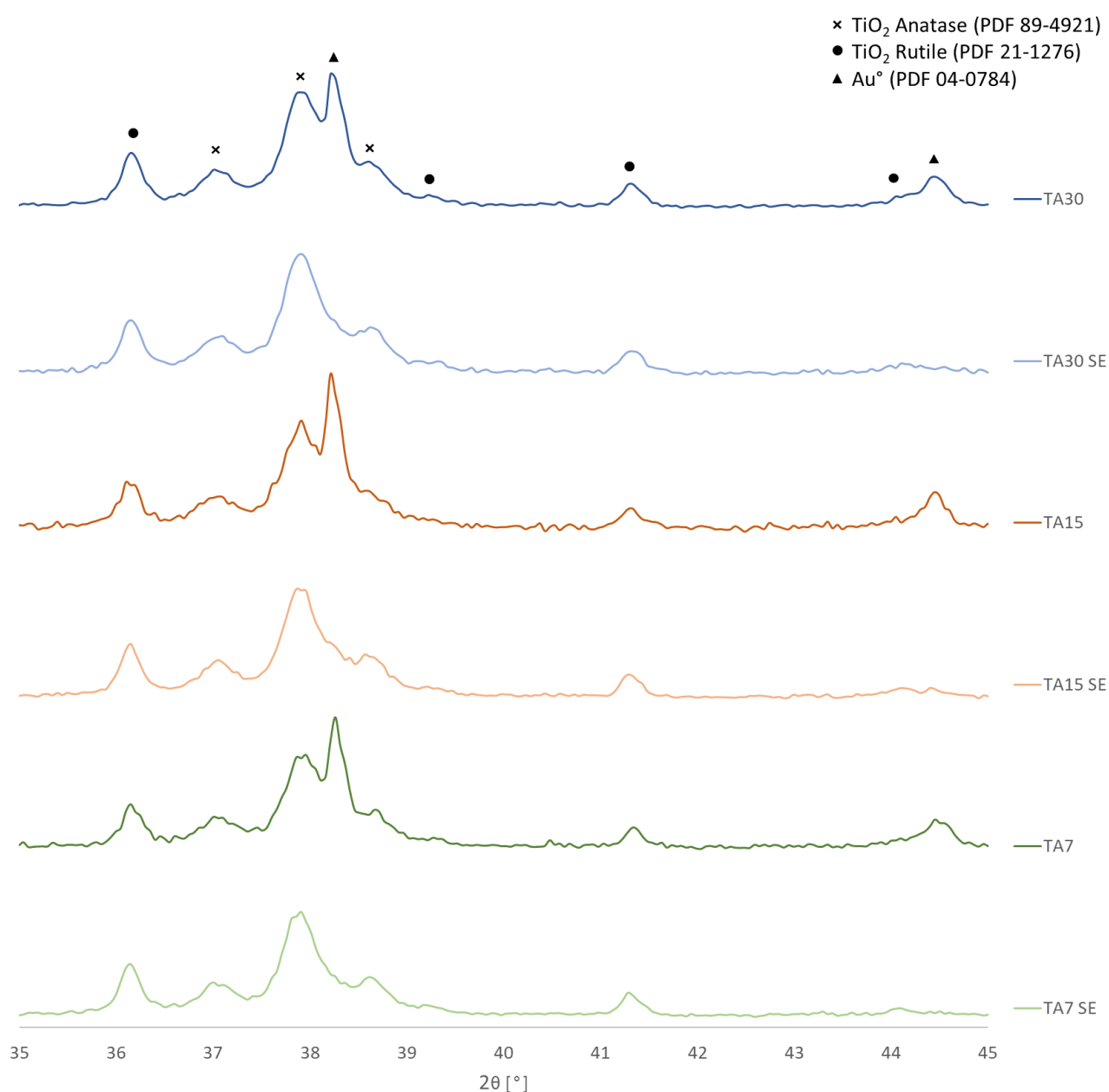


Figure 6 : Zoom sur les diffractogrammes des échantillons Au/TiO₂ ($2\theta = [35-45]^\circ$)

3.1.3. Physisorption d'azote

L'intégralité des échantillons possède un isotherme d'adsorption de type IV. Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon TA7 sont représentés sur la Figure 7. Les isothermes des autres échantillons, assez similaires à ceux du TA7, sont repris dans l'Annexe 7.1. Les aires spécifiques des échantillons (calculées avec le modèle BET) ainsi que leur volume poreux (obtenu à partir du modèle BJH à la désorption) sont représentés dans le Tableau 6, accompagnées à titre de comparaison des mêmes informations pour le P25 exposé seul au PG pendant 60 minutes [54] et pour le P25 issu de la littérature [111–113].

Au premier abord, les isothermes de type IV obtenus via les analyses de physisorption d'azote indiquent que les échantillons Au/TiO₂ présentent des mésopores. Cependant, il est établi que le TiO₂ P25 est un solide non-poreux, et qu'il se présente sous forme de particules cristallines d'un diamètre entre 20 et 40 nm [114–116]. La « mésoporosité » présentée sur les isothermes est en fait une porosité interparticulaire dépendant de l'agencement des particules entre elles. Cela est confirmé par la taille des mésopores qui est assez élevée, entre 20 et 50 nm de diamètre, comme l'indique le diagramme de distribution du volume des pores en fonction de leur taille (Figure 8) et l'hystérèse à haute pression partielle présente entre les isothermes d'adsorption et de désorption (Figure 7).

Les aires spécifiques estimées des échantillons synthétisés se trouvent toutes entre 37 et 40 m²/g, ce qui est inférieur à l'aire spécifique du P25 exposé au PG par Van Hecke [54] et celle du P25 estimée dans la littérature. Il est cependant important de préciser que, contrairement aux échantillons synthétisés pour ce mémoire, l'échantillon de P25 de Van Hecke a subi une calcination à 400°C pendant 2 heures après le séchage, et que la calcination du TiO₂ peut avoir un impact sur la texture de celui-ci (réarrangement des particules, impliquant potentiellement des changements d'aire spécifique ou de porosité) [111,113,115].

Les volumes poreux des échantillons sont repris entre 0.22 et 0.36 cm³/g. Les échantillons exposés au PG présentent des volumes poreux plus élevés que leurs homologues non-exposés. Dans l'ensemble, les volumes poreux sont assez constants entre les échantillons et correspondent aux volumes poreux trouvés dans la littérature pour le P25.

Tableau 6 : Aires spécifiques estimées avec le modèle BET et volumes poreux obtenu avec le modèle BJH (désorption) pour les échantillons Au/TiO₂

Echantillon	Aire spécifique [m ² /g]	Volume poreux [cm ³ /g]
TA30	39	0.35
TA30 SE	39	0.22
TA15	40	0.35
TA15 SE	37	0.27
TA7	39	0.36
TA7 SE	38	0.34
P25 [54]	47 ¹	0.30
Littérature [111–113]	~ 50	0.25

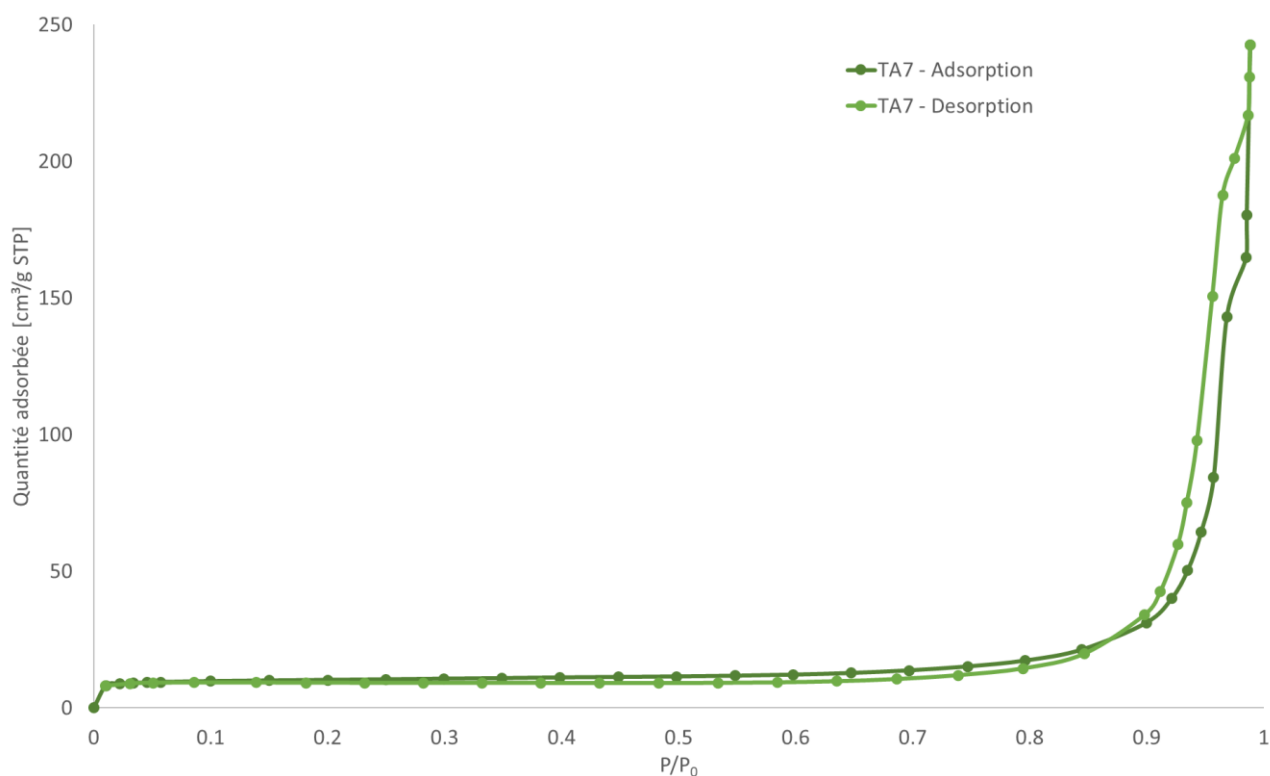


Figure 7 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon TA7

¹ L'échantillon a subi une calcination à 400°C pendant 2h après séchage, contrairement à ceux synthétisés dans ce mémoire

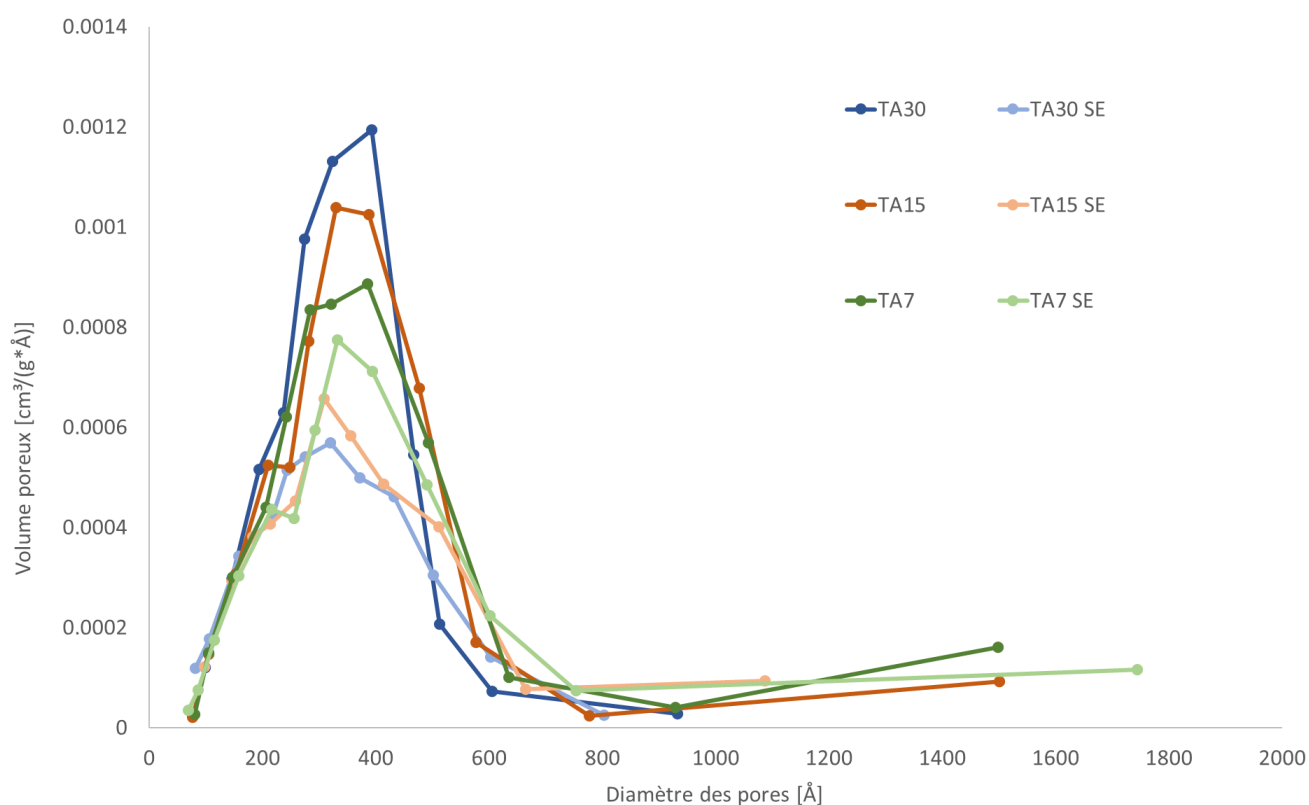


Figure 8 : Distribution des volumes poreux en fonction de la taille des pores pour les échantillons Au/TiO₂

3.1.4. XPS

Les six échantillons Au/TiO₂ synthétisés ont été analysés par XPS. Les pourcentages atomiques, ratios atomiques O/Ti, les énergies de liaison du pic Au 4f_{7/2} et les ratios massiques Au/TiO₂ calculés à partir des données extraites de l'analyse XPS sont présentés dans le Tableau 7. Les pourcentages atomiques du titane, de l'oxygène et du chlore sont assez similaires pour chacun des échantillons. Le ratio atomique O/Ti est donc lui aussi assez similaire entre les échantillons, aux alentours de 2.2-2.3. En revanche, des différences significatives de pourcentage atomique d'or en fonction des échantillons sont observés. De manière générale, les échantillons ayant été exposés au PG présentent des pourcentages atomiques d'or bien plus faibles que les échantillons n'ayant pas été exposés. Les quantités d'or les plus faibles (0.03%) sont détectées sur les échantillons ayant été exposés pendant 30 et 15 minutes. Les échantillons n'ayant pas été exposés, quant à eux, présentent des pourcentages atomiques d'or bien plus élevés, étant de 0.41%, 0.48% et 0.38% respectivement pour les échantillons TA30 SE, TA15 SE et TA7 SE.

Le ratio massique Au/TiO₂ avoisine au maximum 1% pour les échantillons non-exposés, ce qui est loin des 3% engagés dans la suspension initiale de synthèse. Or, la quantification par XPS étant une technique d'analyse de surface, on aurait pu attendre un ratio d'au moins 3%, voire encore plus élevé.

L'énergie de liaison théorique du pic 4f_{7/2} de l'or métallique est de 83.96 eV [98]. Les pics Au 4f_{7/2} pour les échantillons TA7, TA30 SE, TA15 SE et TA7 SE sont entre 83.6 et 83.8 eV, alors que les pics Au 4f_{7/2} des échantillons TA30 et TA15 sont à 83.0 et 82.9 eV. Cette différence d'énergie de liaison sera

interprétée dans la section de discussion des résultats. Les spectres XPS du pic Au 4f pour les six échantillons sont présentés dans l'Annexe 7.2.

Tableau 7 : Pourcentages atomiques, ratios massiques Au/TiO₂ et énergies de liaison du pic Au 4f_{7/2} pour les échantillons Au/TiO₂

Echantillon	Ti 2p (% at.)	O 1s (% at.)	Au 4f (% at.)	Cl 2p (% at.)	Ratio massique Au/TiO ₂ [%]	E _b Au 4f _{7/2} [eV]
TA30	31.0	68.7	0.03	0.3	0.1	83.0
TA30 SE	30.3	69.0	0.41	0.3	1.0	83.7
TA15	30.6	69.2	0.03	0.2	0.1	82.9
TA15 SE	30.8	68.4	0.48	0.4	1.2	83.6
TA7	30.0	69.6	0.10	0.3	0.3	83.8
TA7 SE	30.1	69.2	0.38	0.3	0.9	83.6

3.1.5. ICP

Trois échantillons Au/TiO₂ ont été analysés par ICP dans le but de déterminer la quantité d'or totale contenue dans ceux-ci. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8. Le ratio massique Au/TiO₂ a été calculé à partir du pourcentage massique d'or en considérant que le pourcentage massique restant soit uniquement associé au TiO₂.

Le pourcentage massique d'or obtenu pour l'échantillon TA15 est plus élevé que les pourcentages obtenus pour les échantillons TA7 et TA7 SE. Malgré cela, aucun échantillon analysé n'atteint le ratio massique Au/TiO₂ de 3% initialement engagé.

Tableau 8 : Pourcentage massique Au et Ti et ratio massiques Au/TiO₂ obtenus par ICP pour les échantillons TA15, TA7 et TA7 SE

Echantillon	Au (% mass.)	Ti (% mass.)	Ratio massique Au/TiO ₂ [%]
TA15	2.1	49.8	2.1
TA7	1.5	50.0	1.5
TA7 SE	1.4	47.6	1.4

3.1.6. UV-Vis

Comme expliqué dans la partie « Matériel et méthode », deux échantillons Au/TiO₂ (TA7 UV et TA7 UV SE) ont été synthétisés avec comme objectifs d'analyser leurs surnageants après la première centrifugation par UV-Vis et de mesurer la quantité de précurseur d'or restée en solution après leur temps de (non-)exposition. Malheureusement, les analyses des surnageants en UV-Vis n'ont pas été concluantes pour ce type d'échantillon car les quantités d'or détectées dans les surnageants étaient plus élevées que les quantités initialement engagées. Le détail des concentrations obtenues est repris dans l'Annexe 7.3.

3.1.7. SEM/EDX

Des images SEM et des analyses EDX ont été réalisées sur les échantillons TA7 et TA7 SE dans le but de déterminer la taille des NP d'or déposées sur le support et d'estimer la quantité d'or totale présente dans l'échantillon. L'imagerie SEM n'a pas permis d'observer les NP d'or, probablement à cause d'un manque de résolution du microscope. Les images obtenues sont présentées dans l'Annexe 7.4.

En revanche, l'EDX a permis d'identifier de l'or présent dans les échantillons. Les pourcentages atomiques des éléments composant l'échantillon et les ratios massiques Au/TiO₂ obtenus sont présentés dans le Tableau 9. Les pourcentages atomiques ont été recalculés en enlevant la contribution du carbone (contamination) et celle de l'aluminium (porte échantillon), et en considérant le pourcentage atomique d'oxygène comme deux fois celui du titane (provenant de la phase TiO₂).

La quantité de chlore détectée est incertaine, car la limite de détection de l'EDX est d'approximativement 0.1% massique [107]. Néanmoins, il est certain que du chlore est présent dans les échantillons au vu des résultats XPS.

La quantité d'or détectée dans l'échantillon TA7 SE est plus de deux fois plus importante que celle détectée dans l'échantillon TA7. Néanmoins, les ratios sont loin d'atteindre le ratio massique initial d'or engagé de 3%.

Tableau 9 : Pourcentages atomiques et ratios massiques Au/TiO₂ mesurés par EDX pour les échantillons TA7 et TA7 SE

Echantillon	Ti (% at.)	O (% at.)	Au (% at.)	Cl (% at.)	Ratio massique Au/TiO ₂ [%]
TA7	33.3	66.5	0.13	0.06	0.33
TA7 SE	33.2	66.5	0.27	0.05	0.68

3.1.8. Tests catalytiques

La Figure 9 représente les résultats des tests catalytiques d'oxydation totale du benzène pour tous les échantillons exposés (TA30, TA15, TA7), ainsi que pour l'échantillon non-exposé dont l'équivalent exposé était le meilleur (TA7 SE) et pour l'échantillon P25 de Van Hecke [54] introduit plus tôt dans la section 3.1.3. La gamme de température des tests est [50-400]°C, mais la Figure 9 a été réduite à la gamme [250-400]°C, car aucun échantillon ne présente d'activité en dessous de 250°C.

De manière générale, les catalyseurs avec des temps de (non-)exposition de 7 minutes ont une meilleure activité catalytique à plus basse température que les échantillons exposés plus longtemps au PG. Le catalyseur TA7 SE présente la meilleure activité catalytique. Les échantillons Au/TiO₂ ayant été exposés 15 et 30 minutes ne présentent pas de différence d'activité significative avec le P25 seul.

Les chromatogrammes à 300°C, 350°C et 400°C obtenus grâce aux deux types de détecteurs présents dans le dispositif expérimental et permettant d'identifier les espèces à la sortie du chromatographe sont présentés dans l'Annexe 7.5. pour les échantillons TA30, TA7 et TA7 SE. Aucun autre pic que celui du benzène n'est présent sur les chromatogrammes, ce qui témoigne de la combustion totale du benzène, car aucune espèce qui correspondrait à une oxydation partielle du benzène n'est détectée.

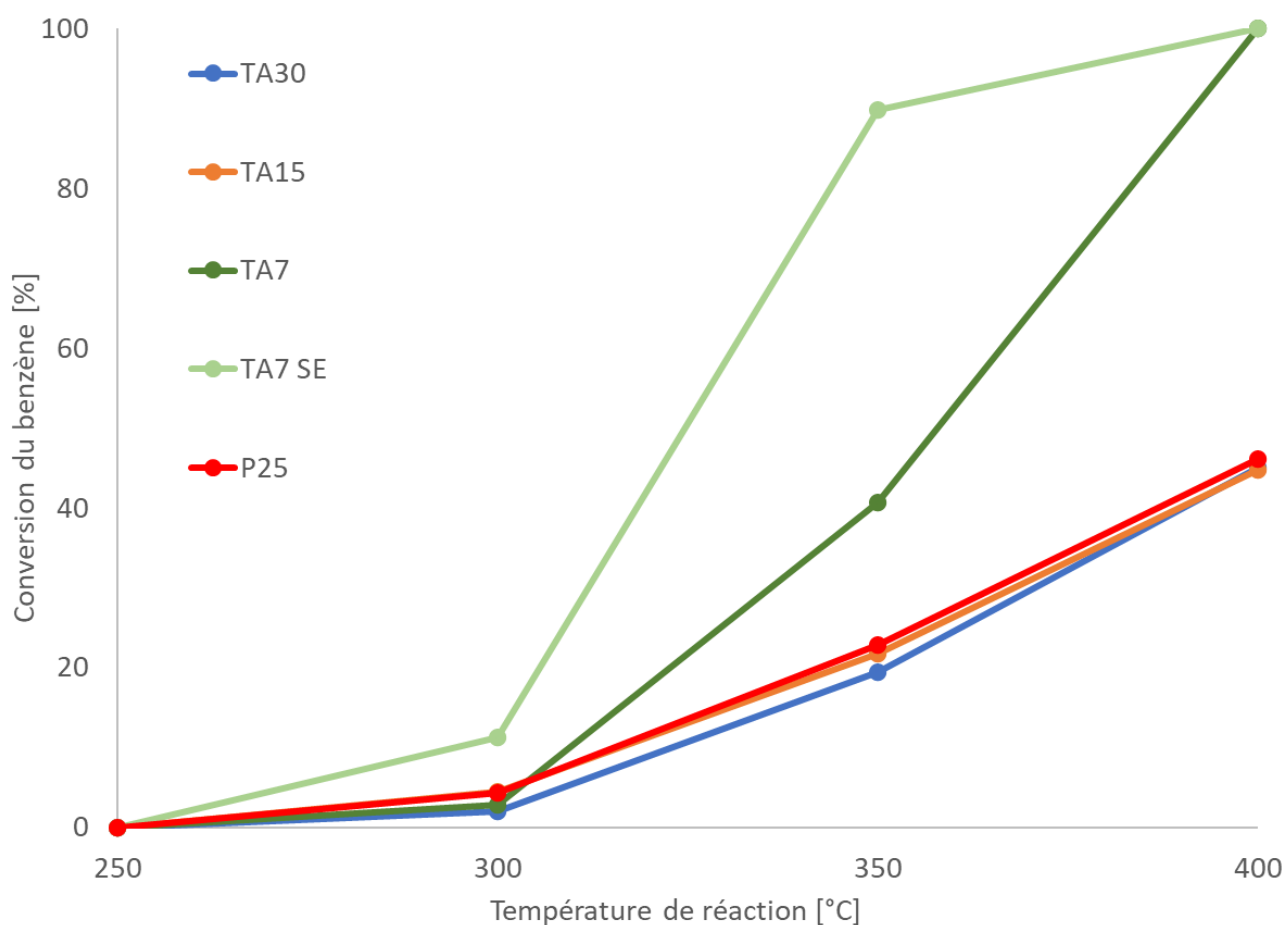


Figure 9 : Conversion de benzène des échantillons Au/TiO₂ en fonction de la température de réaction

3.2. Au/SnO₂

3.2.1. Masses synthétisées et pH mesurés

Les masses de SnSO₄ et d'H₂AuCl₄.3H₂O engagées pour chaque échantillon sont données dans la partie « Matériel et méthode ». La masse théorique de SnO₂ pouvant être récupérée pour chaque échantillon est de 0.6028 g. Après la seconde exposition, les masses théoriques de support récupérables sont donc de 0.48224 g pour les échantillons exposés et de 0.12056 g pour les échantillons non-exposés (ratio 4:1). A ces masses s'ajoutent les masses d'or engagées pour obtenir les masses théoriques totales récupérables pour les échantillons Au/SnO₂. Pour l'échantillon SAH7 SE b, la masse théorique récupérable est de 0.6028 g, auquel s'ajoute la masse d'or précipitée, car la totalité du support récupéré après l'exposition de deux heures a été utilisée pour la synthèse de cet échantillon. Autrement dit, la suspension de 500 mL contenant le SnO₂ synthétisé n'a pas été divisée en 400+100 mL après ajout du précurseur d'or, mais a été agitée en totalité sans exposition à température ambiante pendant 7 minutes. Le Tableau 10 reprend les masses expérimentales récupérées après chacune des synthèses, ainsi que les pH des suspensions/solutions mesurés avant et après les expositions (ou non-expositions après ajout du précurseur d'or, pour les échantillons SE).

Dans l'ensemble, les masses de catalyseurs récupérées sont assez proches des masses théoriques récupérables, exception faite des échantillons Sn SE, SOP15 SE et SOP7 SE, qui ont été récupérés en moins grande quantité. Ce résultat est attendu puisqu'il s'agit des échantillons n'ayant pas du tout été exposés au PG, empêchant donc la précipitation du support SnO₂ à partir de son précurseur SnSO₄ via les espèces plasma. Les échantillons SA7 SE et SA15 SE ont également été récupérés en moins grande quantité que la masse théorique récupérable. Il est important de remarquer que dans le cas des échantillons ayant SnO₂ comme support, une masse peu importante de catalyseur (≤ 0.1000 g) a été récupérée pour les échantillons non-exposés au PG après ajout du précurseur d'or. De ce fait, il n'a pas été possible d'analyser ces échantillons par physisorption d'azote ni de tester leur activité catalytique, car ces deux techniques nécessitent au minimum 100 mg d'échantillon pour être effectuées. Par contrainte de temps de manipulation, seul l'échantillon non-exposé homologue à l'échantillon exposé le plus actif catalytiquement (SAH7) a été resynthétisé en plus grande quantité.

Plusieurs observations peuvent être faites pour les échantillons ayant subi deux étapes d'exposition au PG :

- Lors de l'exposition de la solution de SnSO₄ au PG durant 2h, une baisse du pH de l'ordre de 0.2 à 0.6 est observée pour tous les échantillons. Les pH après cette première exposition sont de l'ordre d'environ 2.2.
- Pour les secondes expositions (échantillons exposés), les observations sont différentes : les pH initiaux des suspensions sont entre 2.6 et 3.0, et semblent remonter avec une variation entre 0.0 et 0.5 lorsque les échantillons sont exposés. Plus le pH initial est faible, plus le pH semble augmenter lors de l'exposition, et semble tendre vers 3.0.
- Pour les secondes expositions (échantillons SE), le pH ne semble pas varier au fil du temps. Les suspensions finales des échantillons non-exposés sont donc souvent plus acides que les suspensions exposées.

Tableau 10 : Masses récupérées et pH mesurés lors des synthèses des échantillons SnO₂ et Au/SnO₂

Echantillon	Masse récupérée [g]	pH avant exposition de 2h	pH après exposition de 2h	pH avant seconde exposition, après ajout de H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O	pH après seconde exposition (ou non), après ajout de H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O
Sn	0.5782	2.7	2.1	/	/
Sn SE	0.0174	2.7	2.5	/	/
SA15	0.4261	2.5	2.2	2.6	3.1
SA15 SE	0.0489	2.5	2.2	2.6	2.6
SA7	0.3797	2.5	2.2	2.8	3.1
SA7 SE	0.0439	2.5	2.2	2.8	2.8
SAH15	0.4331	2.4	2.2	3.0	3.0
SAH15 SE	0.1174	2.4	2.2	3.0	2.9
SAH7	0.4300	2.6	2.3	2.6	2.8
SAH7 SE	0.1103	2.6	2.3	2.6	2.7
SAH7 SE b	0.5537	2.4	1.9	3.2	3.2
SOP15	0.4388	/	/	2.3	2.3
SOP15 SE	0.0178	/	/	2.3	2.5
SOP7	0.3392	/	/	2.1	2.8
SOP7 SE	0.0160	/	/	2.1	2.4

Les pH initiaux des solutions « One Pot » sont les pH initiaux observés les plus bas (2.3 et 2.1) parmi toutes les solutions et suspensions analysées. Une tendance du pH à remonter après l'exposition ou la non-exposition peut être énoncée, bien qu'incertaine au vu du faible nombre d'échantillons synthétisés.

3.2.2. DRX

Les quinze échantillons synthétisés ont été analysés par DRX pour définir leur identité cristalline. La Figure 10 reprend les diffractogrammes complets ($2\theta = [10-100]^\circ$). Les diffractogrammes de cette section ont été normalisés par rapport au pic à $2\theta = 26.44^\circ$ du diffractogramme de l'échantillon SA15, en les multipliant par un facteur x de sorte que chaque diffractogramme ait un pic à $2\theta = 26.44^\circ$ à la même hauteur. Cette normalisation a été effectuée dans le but d'effacer les différences de hauteur de pic dues à la quantité d'échantillon engagée sur le porte-échantillon.

Sur les diffractogrammes (Figure 10), la phase cristalline du SnO_2 , la cassitérite, est identifiée par les sigles $\times$. Des pics d'or métallique ($\blacktriangle$) sont aussi identifiables sur tous les diffractogrammes. Les pics d'or à $2\theta = 38.2^\circ$ et à $2\theta = 44.4^\circ$ sont les plus facilement visibles, et sont particulièrement intenses pour certains échantillons, par exemple, pour les échantillons SA15, SA7, SOP15 SE ou SOP7 SE. Sur les échantillons SOP15, SOP7, SOP15 SE et Sn SE, des pics appartenant à une phase cristalline du SnSO_4 ($\bullet$) sont visibles, surtout en $2\theta = 29.1^\circ$. Le pic de SnSO_4 à $2\theta = 25.0^\circ$ est aussi identifié sur le diffractogramme de l'échantillon Sn SE.

Le Tableau 11 reprend les estimations des tailles des nanocristaux d'or à partir du pic $2\theta = 38.2^\circ$ en utilisant l'équation de Scherrer. Malgré le fait qu'il se superpose avec un pic de la cassitérite, le pic $2\theta = 38.2^\circ$ a été préféré au pic $2\theta = 44.4^\circ$ pour calculer la taille des nanocristaux d'or car il est plus intense, ce qui a permis d'obtenir l'information pour plus d'échantillons qu'avec le pic $2\theta = 44.4^\circ$. Ce choix a été fait car ce dernier pic ne permet pas l'exploitation de la largeur à mi-hauteur de beaucoup d'échantillons faute d'intensité du pic (par exemple : SA7 SE, SA15 SE, SAH7 SE, SAH15 SE, ...). La superposition du pic $2\theta = 38.2^\circ$ avec un pic de cassitérite ne permettra pas de connaître précisément la taille des nanocristaux, mais la très faible contribution de ce pic sur les diffractogrammes des échantillons Sn et Sn SE laisse penser que cela ne devrait pas poser trop de problème de comparer les tailles des nanocristaux qualitativement entre les échantillons.

Tableau 11 : Estimation de tailles des cristaux d'or métalliques en utilisant l'équation de Scherrer à partir du pic $2\theta = 38.2^\circ$

Echantillon	Taille des cristaux d'or métallique [nm]	Echantillon	Taille des cristaux d'or métallique [nm]
SA15	29	SA15 SE	24
SA7	29	SA7 SE	28
SAH15	17	SAH15 SE	21
SAH7	27	SAH7 SE	/
SOP15	/	SOP15 SE	9
SOP7	/	SOP7 SE	15

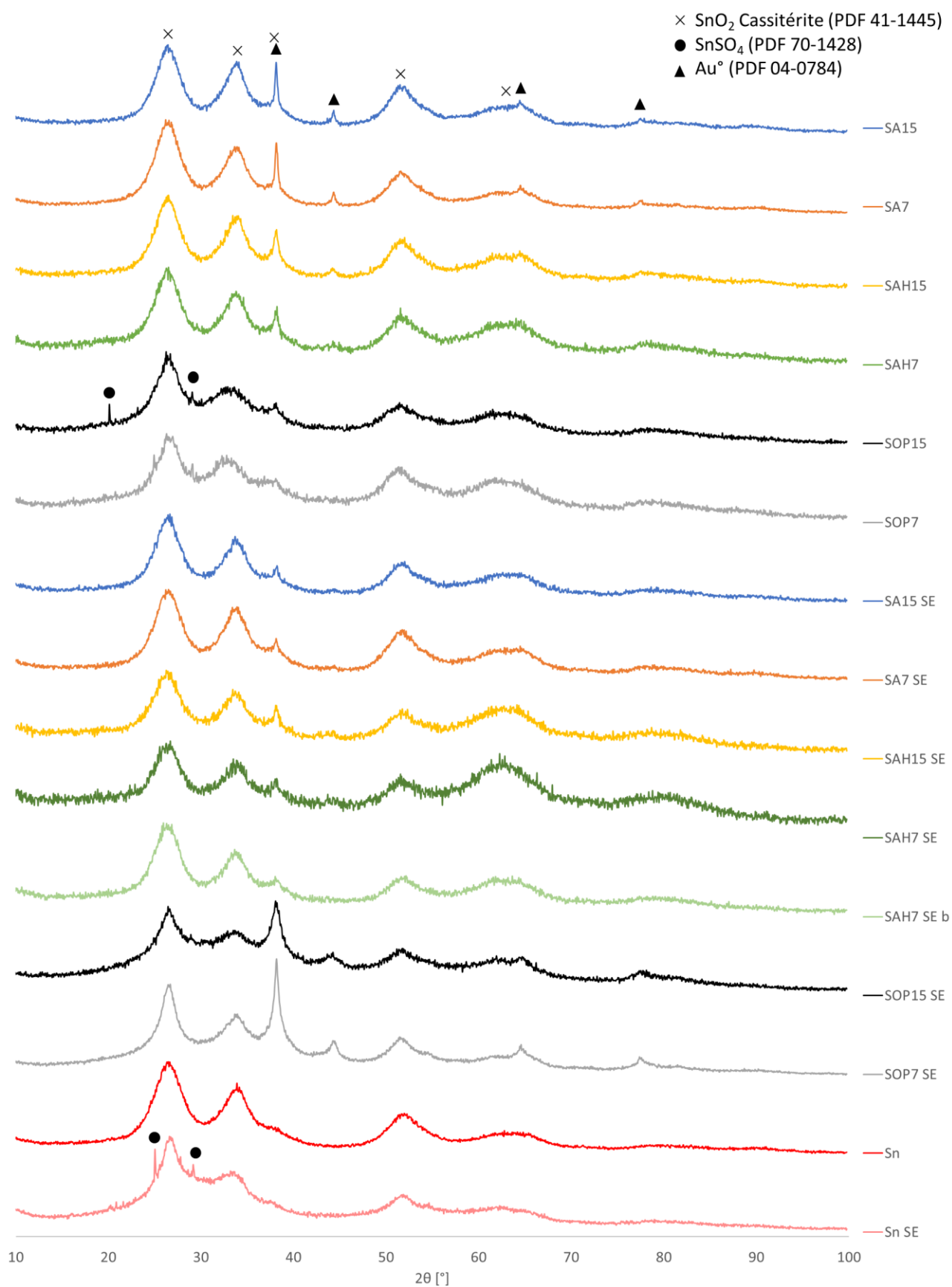


Figure 10 : Diffractogrammes ($2\theta = [10-100^\circ]$) des échantillons Au/SnO₂ et SnO₂

3.2.3. Physisorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon SA7 sont représentés sur la Figure 11. Les échantillons SA15, SA7, SAH15, SAH7, SAH7 SE b et Sn possèdent tous le profil d'une isotherme de type I. Les isothermes des échantillons SA15, SAH15, SAH7, SAH7 SE b et Sn sont présentés dans l'Annexe 7.6. Le support de tous ces échantillons est du SnO_2 ayant été synthétisé via l'exposition au PG d'une solution de SnSO_4 pendant deux heures. L'isotherme de type I appartient à des échantillons avec une texture microporeuse. Les volumes microporeux des échantillons ont donc été calculés via le t-plot, et sont présentés dans le Tableau 12, accompagnés de leurs aires spécifiques respectives estimées avec le modèle BET. Les t-plots correspondant à chaque échantillon sont également présentés dans l'Annexe 7.6.

Ces échantillons présentent des aires spécifiques assez élevées, entre 165 et 190 m^2/g , et leurs volumes microporeux sont assez constants, entre 0.064 et 0.075 cm^3/g .

Les isothermes d'adsorption des échantillons SOP15 et SOP7 (Figure 11) montrent une allure différente des autres, qui s'apparente plutôt à des isothermes de type IV. Ces échantillons présentent donc une texture mésoporeuse. Les volumes poreux et aires spécifiques de ces deux échantillons sont repris dans le Tableau 13.

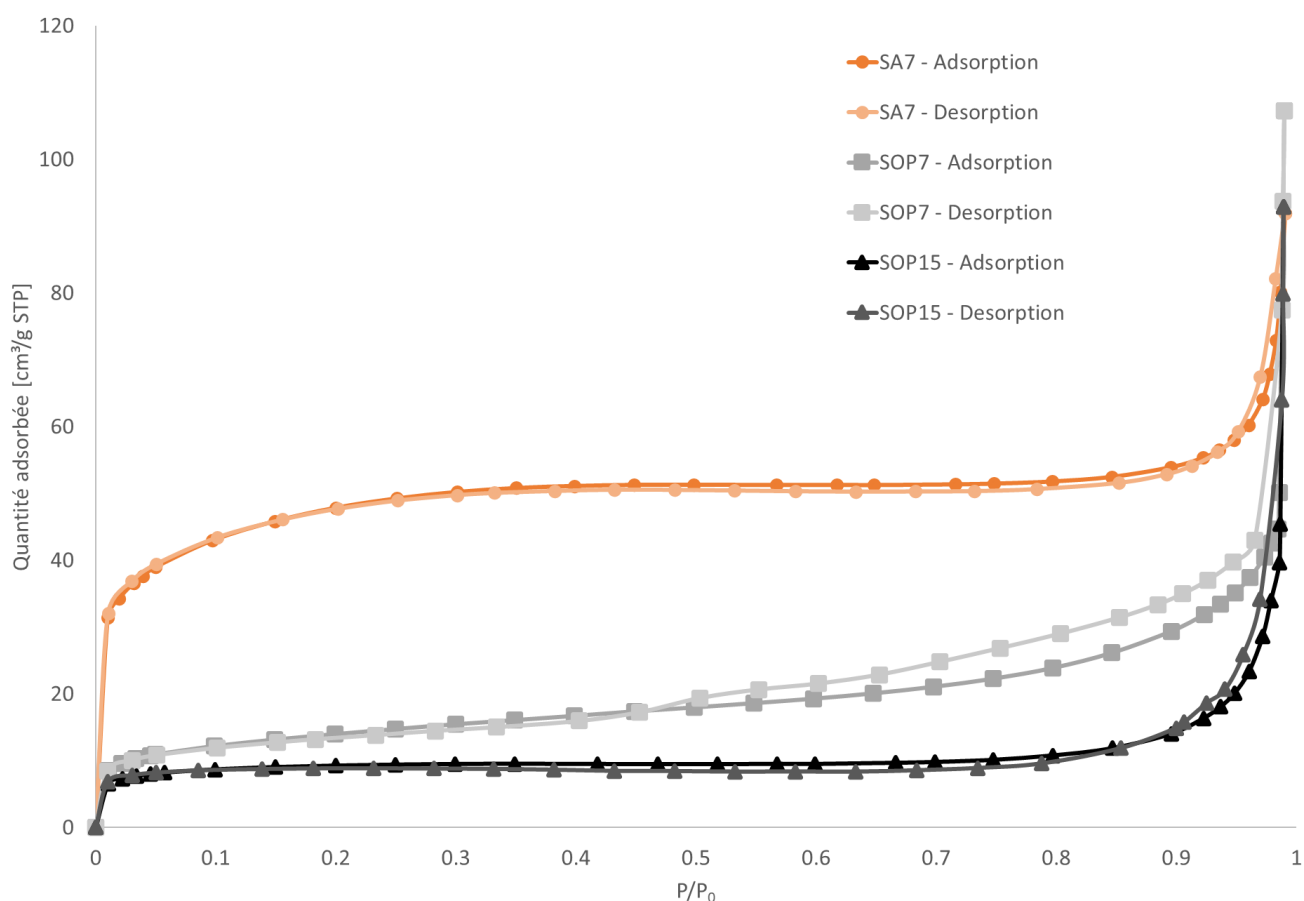


Figure 11 : Isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons SA7, SOP15 et SOP7

Les échantillons SOP présentent des aires spécifiques beaucoup plus faibles que les autres échantillons Au/SnO_2 , 34 et 50 m^2/g pour SOP15 et SOP7 respectivement, et leurs volumes poreux respectifs sont similaires.

Tableau 12 : Aires spécifiques (estimées avec le modèle BET) et volumes microporeux (calculés via le t-plot) pour les échantillons Au/SnO₂ possédant des isothermes d'adsorption de type I

Echantillon	Aire spécifique [m ² /g]	Volume microporeux [cm ³ /g]
SA15	165	0.064
SA7	174	0.067
SAH15	190	0.075
SAH7	181	0.067
SAH7 SE b	188	0.075
Sn	172	0.071

Tableau 13 : Aires spécifiques estimées avec le modèle BET et volumes poreux obtenus avec le modèle BJH (désorption) pour les échantillons SOP15 et SOP7

Echantillon	Aire spécifique [m ² /g]	Volume poreux [cm ³ /g]
SOP15	34	0.12
SOP7	50	0.14

3.2.4. XPS

Dix échantillons de catalyseurs Au/SnO₂ ont été analysés par XPS. Les pourcentages atomiques, ratio atomique O/Sn, énergie de liaison Au4f_{7/2} et S2p_{3/2} et ratio massique Au/SnO₂ calculés à partir des données extraites de l'analyse XPS sont présentés dans le Tableau 14.

Pour les échantillons « SA », « SAH » et Sn, les pourcentages atomiques d'étain et d'oxygène sont assez similaires pour tous les échantillons, à 2% près. Le pourcentage atomique de soufre est ≤ 1% pour tous les échantillons. Le ratio atomique O/Sn est lui aussi assez constant, et varie entre 1.60 et 1.75. De manière générale, les échantillons « SAH » présentent des pourcentages atomiques d'or plus élevés que les échantillons « SA ». L'échantillon Sn ne contient logiquement pas d'or. Pour les échantillons « SA », on détecte de plus grandes quantités d'or pour les échantillons exposés que pour le seul échantillon non-exposé analysé. Pour les échantillons « SAH », aucune corrélation n'est observable entre les échantillons exposés et non-exposés et la quantité d'or détectée sur ceux-ci.

Malgré le fait que de l'or soit détecté sur les échantillons par XPS, le ratio massique Au/SnO₂ reste inférieur à 1%, ce qui est loin des 3% engagés dans la suspension de synthèse. Or, la quantification par XPS étant une technique d'analyse de surface, on aurait pu attendre un ratio d'au moins 3%, voire encore plus élevé.

Pour les échantillons « SOP », les pourcentages atomiques d'étain sont plus élevés et les pourcentages atomiques d'oxygène sont plus faibles que pour les autres échantillons. Cela a pour conséquence que le ratio atomique O/Sn est moindre pour ces deux échantillons : 1.40 pour SOP15 et 1.50 pour SOP7. En contrepartie, une proportion plus importante de soufre est mesurée, à hauteur de 5% atomique. L'or n'a pas été détecté dans ces échantillons.

Tableau 14 : Pourcentages atomiques, ratios atomiques O/Sn, ratios massiques Au/SnO₂ et énergie de liaison Au4f_{7/2} et S2p_{3/2} pour les échantillons Au/SnO₂ analysés et l'échantillon de SnO₂ seul

Echantillon	Sn 3d (% at.)	O 1s (% at.)	Au 4f (% at.)	S 2p (% at.)	Ratio atomique O/Sn	Ratio massique Au/SnO ₂ [%]	E _b Au 4f _{7/2}	E _b S 2p _{3/2}
SA15	38.0	60.8	0.46	0.7	1.60	0.6	83.4	168.6
SA7	36.0	63.1	0.40	0.5	1.75	0.5	83.4	169.1
SA 7 SE	37.5	61.9	0.24	0.4	1.65	0.3	83.9	168.9
SAH15	37.8	61.1	0.64	0.5	1.62	0.8	83.7	169.1
SAH 15 SE	37.2	61.9	0.58	0.3	1.66	0.8	83.6	168.3
SAH7	37.6	61.5	0.55	0.4	1.64	0.7	83.5	168.8
SAH7 SE	36.9	61.6	0.59	1.0	1.67	0.8	83.5	168.9
SOP15	39.7	55.5	0	4.8	1.40	0	/	169.6
SOP7	38.0	56.9	0	5.1	1.50	0	/	169.3
Sn	37.0	62.8	/	0.3	1.70	/	/	169.3

3.2.5. UV-Vis

Comme expliqué dans la partie « Matériel et méthode », les surnageants obtenus après la première centrifugation des treize échantillons Au/SnO₂ ont été analysés en UV-Vis dans le but de quantifier la quantité de précurseur d'or restée en solution après le temps de (non-)exposition. Le spectre UV-Vis

du précurseur $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu en laboratoire contient deux pics, l'un autour de 300 nm, et l'autre autour de 210 nm (cf. Annexe 7.7). Le même spectre est obtenu dans la littérature [84,85]. Dans notre cas, le pic à 300 nm est utilisé pour la quantification (droite de calibration présentée dans l'Annexe 7.7.). Le Tableau 15 reprend les concentrations de précurseur d'or restant dans les surnageants de chaque échantillon, en les comparant aux concentrations en HAuCl_4 dans les suspensions de départ. Le rendement de précipitation a également été calculé comme suit :

$$\text{Rendement}_{\text{précip}} [\%] = \left(1 - \frac{[\text{HAuCl}_4]_{\text{surnageant}}}{[\text{HAuCl}_4]_{\text{initial}}} \right) * 100 \quad (10)$$

Tableau 15 : Concentrations en précurseur d'or des suspensions initiales et des premiers surnageants mesurées par UV-Vis, et rendements de précipitation associés

Echantillon	Concentration initiale en $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [mol/L]	Concentration mesurée dans le surnageant [mol/L]	Rendement de précipitation [%]
SA15	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	74.0
SA15 SE		$1.78 \cdot 10^{-4}$	3.8
SA7	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$6.28 \cdot 10^{-5}$	63.7
SA7 SE		$9.50 \cdot 10^{-5}$	45.1
SAH15	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$3.17 \cdot 10^{-5}$	81.7
SAH15 SE		$6.71 \cdot 10^{-5}$	61.2
SAH7		$7.21 \cdot 10^{-5}$	58.3
SAH7 SE		$7.97 \cdot 10^{-5}$	53.9
SAH7 SE b		$6.71 \cdot 10^{-5}$	61.2
SOP15	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$4.12 \cdot 10^{-4}$	-79.2
SOP15 SE		$7.10 \cdot 10^{-5}$	69.1
SOP7		$3.60 \cdot 10^{-4}$	-56.6
SOP7 SE		$5.19 \cdot 10^{-5}$	77.5

Pour les échantillons « SA » et « SAH », le rendement de précipitation des échantillons exposés est à chaque fois plus élevé que celui des échantillons non-exposés. Pour tous les échantillons, hormis pour le SA15 SE (qui est probablement une erreur de mesure au vu de l'ensemble des résultats), le rendement de précipitation avoisine ou dépasse les 50%. Il dépasse les 70% dans le cas des échantillons exposés 15 minutes (74% pour SA15 et 81.7% pour SAH15). Un temps d'exposition plus long des suspensions au PG permet donc de précipiter plus d'or.

Pour les échantillons « SOP » exposés au PG, l'absorption des surnageants à la longueur d'onde du précurseur est supérieure à celle d'une solution contenant la concentration initiale de la suspension. Cela est peut-être dû au SO_4^{2-} composant le surnageant et absorbant dans les longueurs d'onde considérées pour la quantification [117]. En effet, le sulfate est présent dans le surnageant des échantillons SOP, contrairement aux autres échantillons pour lesquels il est retiré du milieu lors des lavages du SnO_2 après l'exposition de deux heures. De ce fait, les rendements obtenus pour les échantillons « SOP » non-exposés ne sont exploitables.

3.2.6. SEM/EDX

Des images SEM et des analyses EDX ont été réalisées sur les échantillons SAH7 et SAH7 SE. Comme pour les échantillons Au/TiO₂, l'imagerie SEM n'a pas permis d'observer les NP d'or, probablement à cause d'un manque de résolution du microscope. Les images obtenues pour l'échantillon SAH7 SE sont présentées dans l'Annexe 7.8.

En revanche, l'EDX a permis d'identifier de l'or présent dans les échantillons. Les pourcentages atomiques des éléments composant l'échantillon et les ratios massiques Au/SnO₂ obtenus sont présentés dans le Tableau 16. Les pourcentages atomiques ont été recalculés en enlevant la contribution du carbone (contamination) et celle de l'aluminium (porte échantillon), et en considérant le pourcentage atomique d'oxygène comme deux fois celui du titane. Si l'on tient compte de la résolution de l'EDX (0.1% at.), il n'y a pas de différence significative entre le ratio massique Au/SnO₂ de l'échantillon exposé et celui de l'échantillon non-exposé. Néanmoins, les ratios massiques sont loin d'atteindre le ratio massique initial d'espèces engagées, qui est de 3%.

Tableau 16 : Pourcentages atomiques et ratios massiques Au/SnO₂ mesurés par EDX pour les échantillons SAH7 et SAH7 SE

Echantillon	Sn (% at.)	O (% at.)	Au (% at.)	S (% at.)	Ratio massique Au/SnO ₂ [%]
SAH7	32.9	65.9	0.77	0.50	1.02
SAH7 SE	32.8	65.6	0.72	1.06	0.95

3.2.7. Tests catalytiques

La Figure 12 reprend les résultats des tests catalytiques d'oxydation totale du benzène pour tous les échantillons Au/SnO₂ exposés (SA15, SA7, SAH15, SAH7, SOP15, SOP7), ainsi que pour l'échantillon non-exposé dont l'équivalent exposé était le meilleur (SAH7 SE b) et pour l'échantillon Sn. La gamme de température des tests est [50-400]°C, mais la Figure 12 a été réduite à la gamme [150-400]°C, car aucun échantillon ne présente d'activité en dessous de 150°C. Un arrêt prématuré des tests catalytiques des échantillons SAH15 et Sn n'a pas permis d'obtenir des données de conversion à 400°C, mais les observations à 350°C sont suffisantes pour la comparaison avec les autres échantillons.

Les catalyseurs « SAH » ont une meilleure activité catalytique à plus basse température que les autres échantillons. Le catalyseur SAH7 SE est l'échantillon possédant la meilleure activité catalytique, alors que les échantillons « SOP » sont les moins actifs. Les échantillons SA15 et SA7 ne présentent pas de différence d'activité entre eux. Hormis les catalyseurs « SOP », les catalyseurs contenant de l'or présentent une meilleure activité que le support seul (Sn), ce qui atteste de l'efficacité de la phase active d'or déposée. Les chromatogrammes à 300°C, 350°C et 400°C obtenus grâce aux deux types de détecteur présents dans le dispositif expérimental et permettant d'identifier les espèces à la sortie du chromatographe sont présentés dans l'Annexe 7.9 pour les échantillons SA7, SAH7 et SAH7 SE b. Aucun autre pic que celui du benzène n'est présent sur les chromatogrammes, ce qui témoigne de la combustion totale du benzène, car aucune espèce qui correspondrait à une oxydation partielle du benzène n'est détectée.

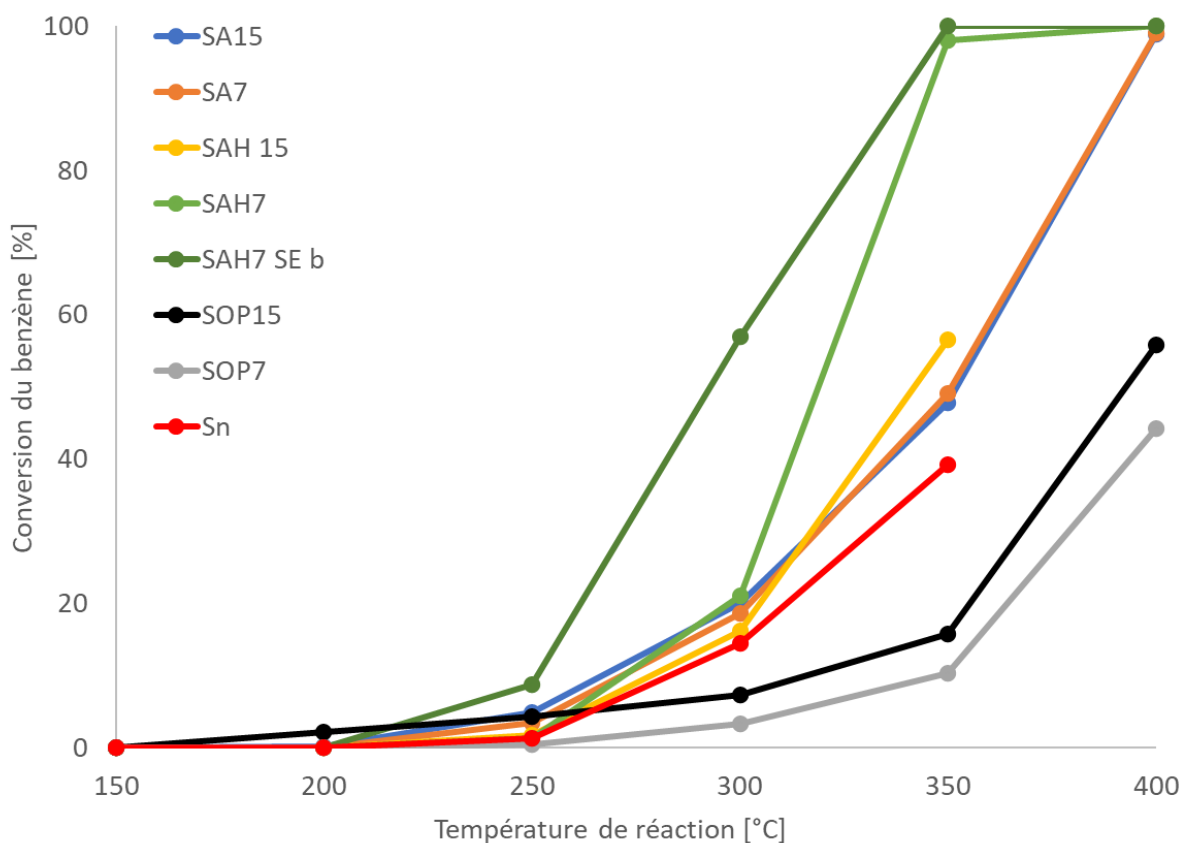


Figure 12 : Conversion de benzène des échantillons Au/SnO₂ en fonction de la température de réaction

4. DISCUSSION

4.1. Au/TiO₂

4.1.1. Discussion sur la taille des NP d'or et sur la quantité d'or déposée

Les résultats de DRX montrent que l'or n'est pas détecté sur les échantillons non-exposés au PG, alors qu'il est bien détecté sur les échantillons exposés (Figure 6). Les raisons de cette absence peuvent être multiples :

- i. il n'y a pas d'or sur les échantillons, ou du moins en quantité trop faible pour être détecté ;
- ii. les NP d'or déposées sur le support sont amorphes ;
- iii. les nanocristaux d'or sont trop petits pour être détectés par DRX (limite de détection de la DRX $\approx$ 2-2.5 nm [118]).

La situation inverse est observée pour les résultats d'analyse des échantillons par XPS. En effet, une quantité d'or bien supérieure est détectée sur les échantillons non-exposés au PG que sur les échantillons exposés (Tableau 7). Il y a plusieurs possibilités pour expliquer une quantité faible d'or détectée par XPS :

- i. il y a moins d'or sur l'échantillon ;
- ii. l'or est bien dans le catalyseur mais est enfoui dans le support, et n'est donc pas détecté par l'XPS qui est une technique de caractérisation d'extrême surface. Dans notre cas, ce n'est pas possible car l'or n'a pas d'autre choix que de se déposer à la surface du support, ce dernier étant déjà solide et en suspension dans l'eau avant ajout du précurseur d'or ;
- iii. l'or est bien présent à la surface du support, mais sous forme de NP avec des diamètres plus grands que la profondeur d'analyse de l'XPS (maximum 10 nm [97]). De ce fait, l'XPS ne capte pas le signal pouvant provenir des atomes d'or présents trop profondément dans les NP, et sous-estime donc la quantité d'or à la surface de l'échantillon.

Les mêmes résultats concernant les quantités d'or détectées lors des analyses XPS et DRX sur les échantillons exposés ou non ont été observés lors du mémoire antérieur à celui-ci [54]. En effet, Van Hecke avait proposé que les NP d'or en surface des échantillons exposés au PG étaient plus grosses que celles en surface des échantillons non-exposés, ce qui expliquerait pourquoi l'or est détecté par DRX sur les échantillons exposés et non sur les échantillons non-exposés, ces derniers supportant des NP trop petites pour être détectées par DRX. Cette hypothèse expliquerait aussi la quantité d'or plus faible détectée par XPS sur les échantillons exposés que sur les échantillons non-exposés, les grosses NP d'or ne permettant pas à l'XPS de détecter les atomes d'or trop profondément enfouis dans la masse de ces NP.

Bien que cette hypothèse puisse être plausible, certaines nuances peuvent tout de même être émises. D'abord, le fait que les NP à la surface des échantillons non-exposés soient trop petites pour être détectées par DRX laisse supposer que ces NP aient une taille inférieure au seuil de détection de la DRX, qui est de 2-2.5 nm. Or, Zanella *et al.* ont obtenu des NP d'or d'une taille moyenne de 5.7 nm de

diamètre à température ambiante sur un support de TiO_2 , en utilisant une méthode de synthèse similaire à celle des échantillons non-exposés [66]. Il est fort improbable que les NP d'or déposées sur notre support soient d'une taille plus de deux fois inférieure à celles synthétisées dans le travail de Zanella *et al.* La raison de la non-détection de l'or par DRX sur ces échantillons pourrait dès lors résider dans la cristallinité des NP d'or. Les NP à la surface des échantillons non-exposés pourraient donc être d'une taille supérieure au seuil de détection de la DRX, mais tout simplement amorphe, ce qui expliquerait leur non-détection. La taille des NP d'or pourrait tout de même être en lien avec leur état amorphe car une NP plus petite a plus de chance de proposer une phase amorphe, là où une grosse NP contenant plus d'atomes a plus de chance de développer des plans cristallins [119–121].

En plus de permettre la quantification de l'or à la surface des échantillons, les résultats XPS permettent également de définir l'étage d'oxydation de l'or déposé à la surface. En effet, l'énergie de liaison du pic $\text{Au } 4f_{7/2}$ dépend de l'étage d'oxydation de l'or [81,122,123]. Le pic $\text{Au } 4f_{7/2}$ d'or métallique se situe généralement entre 83.7 et 84.0 eV [122]. Les échantillons SE ainsi que l'échantillon TA7 ont des pics $\text{Au } 4f_{7/2}$ entre 83.6 et 83.8 eV, que l'on peut donc assimiler à de l'or métallique. Les échantillons TA30 et TA15, en revanche, ont des pics $\text{Au } 4f_{7/2}$ à 83.0 et 82.9 eV. Ces pics ne correspondent ni au pic de l'or métallique, ni aux pics correspondant aux autres étages d'oxydation de l'or, qui sont à des énergies de liaison supérieures à celle de l'or métallique [122,123]. Néanmoins, Cellier *et al.* [122] ont rassemblé plusieurs sources témoignant du fait qu'une augmentation en taille des NP d'or était accompagnée d'une diminution de l'énergie de liaison du pic d'or métallique initial. Cela signifierait donc que les échantillons TA30 et TA15 possèdent des NP d'or métallique plus grosses que les autres échantillons, ce qui corrèle bien avec l'hypothèse formulée ci-dessus sur la différence de taille de NP entre échantillons exposés et non-exposés au PG.

On peut remarquer en comparant les résultats obtenus par XPS et par ICP que les ratios massiques Au/TiO_2 sont plus élevés en ICP qu'en XPS. Cela confirme l'hypothèse portant sur le fait que l'XPS sous-estime la quantité d'or déposée sur les échantillons exposés. En outre, cela montre que la quantité d'or sur l'échantillon non-exposé 7 minutes est aussi sous-estimée par XPS, mais dans une moindre mesure que pour les échantillons exposés, car la différence entre les ratios Au/TiO_2 obtenus par ICP et XPS est tout de même moins importante. Des analyses ICP des échantillons TA30 SE et TA15 SE seraient nécessaires pour renforcer cette seconde affirmation, mais en supposant qu'elle est vérifiée, cela peut signifier plusieurs choses pour les échantillons non-exposés :

- i. les NP d'or sont à la surface et ont des tailles homogènes, mais sont un peu trop grosses pour que l'XPS détecte les atomes d'or présents trop profondément dans les NP ;
- ii. Les NP d'or sont à la surface et ont des tailles hétérogènes, les plus petites étant détectées entièrement par XPS, contrairement aux plus grosses pour lesquels le signal détecté ne reflète pas la quantité d'or réelle composant ces NP ;
- iii. Il y a une partie de l'or à l'intérieur du support, qui n'est pas détectée par XPS qui n'analyse que la surface de l'échantillon.

Cette dernière possibilité peut être écartée avec les résultats de physisorption d'azote qui montrent que le TiO_2 n'a pas de porosité, la mésoporosité détectée n'étant en fait que de la porosité interparticulaire. Pour établir laquelle des deux premières hypothèses est vérifiée, une analyse des

échantillons par SEM a été effectuée. Malheureusement, elle n'a pas permis de détecter les NP d'or présentes à la surface des échantillons.

Les analyses SEM n'ont pas permis d'identifier les NP d'or à la surface de l'échantillon, sûrement car la résolution et le contraste qu'autorise ce type de microscopie ne permettent pas de distinguer des NP à des tailles aussi petites qu'une dizaine de nanomètres (cf. Annexe 7.4.). Dans leur article, Carabineiro *et al.* n'ont pas non plus réussi à identifier de telles NP à la surface de leurs oxydes [124]. Pour identifier les NP d'or et vérifier les hypothèses énoncées ci-dessus, une analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) serait plus appropriée [66,122,124,125].

L'analyse par SEM-EDX, en revanche, a permis d'identifier de l'or dans les échantillons. La quantité d'or détectée dans l'échantillon TA7 SE est deux fois plus importante que celle détectée dans l'échantillon TA7 (exposé). Cela signifie donc qu'une quantité plus importante d'or se serait déposée sur l'échantillon non-exposé. Néanmoins, les analyses ICP montrent que la différence d'or composant ces deux échantillons n'est pas significative. Les analyses ICP étant plus fiables quantitativement que les analyses SEM-EDX [126,127], il est probable que les quantités d'or déposées sur les échantillons TA7 et TA7 SE soient assez équivalentes.

Les analyses ICP montrent également qu'une plus grande quantité d'or a été déposée sur l'échantillon TA15 que sur les échantillons TA7 et TA7 SE, pour lesquels la proportion d'or est la même. Cela prouve que le temps de contact entre le support en suspension et le précurseur d'or en solution joue un rôle dans la quantité finale d'or déposée sur le support.

4.1.2. Influence du temps d'exposition et de l'exposition au PG sur les échantillons

Avec l'ensemble des résultats observés et des comparaisons faites ci-dessus quant à la taille des NP d'or et la quantité d'or déposée sur les échantillons, plusieurs relations peuvent être mises en évidence :

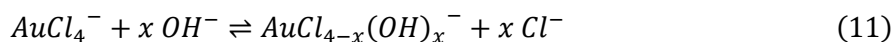
- a) La quantité d'or déposée ne dépend pas de l'exposition ou non au PG, mais dépend du temps de contact entre le support et le précurseur d'or ;
- b) L'exposition des suspensions au PG mène à de plus grosses NP d'or à la surface du support ;
- c) L'exposition au PG semble augmenter le volume poreux des échantillons ;

Dans cette section, les raisons des observations ci-dessus seront expliquées au moyen de la littérature.

4.1.2.1. Mécanisme de déposition de l'or et lien entre le temps de contact et la quantité déposée

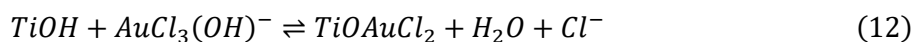
Pour essayer de décrire la relation entre le temps de contact support/précurseur et la quantité d'or déposée, il est d'abord important de définir le mécanisme de déposition de l'or en lui-même sur un support de type oxyde métallique. De plus, cette définition du mécanisme de déposition de l'or sera aussi utile à certains raisonnements ultérieurs à cette section.

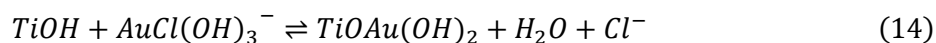
Pour ce faire, la première étape est de définir la forme sous laquelle est le précurseur d'or dans la suspension de synthèse initiale. En solution aqueuse, la forme du précurseur $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dépend majoritairement du pH de la solution. Le précurseur étant un acide fort [128], sa concentration dans la solution influencera le pH et donc aussi les espèces en solution. À $\text{pH} < 2$, l'espèce majoritaire est le AuCl_4^- . En augmentant le pH, les ligands Cl^- se substituent l'un après l'autre avec des ligands OH^- jusqu'à obtenir totalement l'espèce $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ lorsque le pH s'approche de 7 [129–131]. Cet équilibre est représenté par l'équation 11 :



Dans ce travail, les suspensions initiales de synthèse sont dans une gamme de pH entre 2.8 et 3.3 et une concentration en HAuCl_4^- de l'ordre de 10^{-4} mol/L. En suivant la distribution des espèces en fonction du pH calculée par Deffernez *et al.*, le précurseur est donc majoritairement sous les formes $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ et $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ [131]. Selon Ivanova *et al.*, à une concentration aussi faible que 10^{-4} mol/L, les chlorhydrates ont plutôt tendance à s'hydroxyler et les espèces majoritaires sont $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ [73,132]. Dans notre cas, les espèces considérées seront les espèces de chlorhydrates d'or $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ et $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$.

Maintenant que les espèces en solution ont été définies, il est intéressant de mettre en évidence le mécanisme de déposition de ces espèces sur le support TiO_2 . Il est établi que le point isoélectrique du support est un facteur incontournable lorsque l'on s'intéresse à ce type de mécanisme [66,73,81,122]. Le point isoélectrique (pH_i) d'un matériau est le pH auquel la somme des charges de surface de ce matériau est nulle, ce qui veut dire que sa charge nette est nulle [133]. De manière générale, un matériau possède un nombre minimum de charges de surface lorsqu'il est suspendu dans une solution de $\text{pH} = \text{pH}_i$. Pour le TiO_2 , le pH_i est aux alentours de 6 [134] ; ce qui veut dire qu'il est chargé positivement dans les suspensions de synthèse qui possèdent un $\text{pH} < \text{pH}_i$. Au premier abord, il peut sembler logique qu'une espèce ionique chargée négativement ($\text{HAuCl}_{1-x}(\text{OH})_x^-$) interagisse électriquement avec la surface d'un support chargé positivement, ce qui s'apparente à une adsorption anionique. Néanmoins, on observe dans la littérature que la quantité d'or déposée à la surface des MO_x augmente lorsque le pH augmente et se rapproche du pH_i du support [135]. Cela va donc à l'opposé d'une adsorption anionique, pour laquelle une diminution du nombre de charges positives sur le support en se rapprochant du pH_i équivaldrait à une diminution de la quantité d'anions adsorbés à sa surface. À la suite de ces observations, plusieurs auteurs [66,132,136] ont établi que le mécanisme de déposition n'est pas une adsorption anionique, mais qu'un complexe de surface est formé par la réaction des chlorhydrates d'or avec les fonctions hydroxyles présentes à la surface du support, ce qui équivaldrait donc plutôt à une déposition par greffage (cf. section 1.4.2.3.) que par adsorption anionique. Cette réaction préférentielle est justifiée par l'augmentation de la quantité d'or déposée en se rapprochant du pH_i du support, et donc en augmentant le nombre de fonctions hydroxyles neutres présentes à la surface de celui-ci. Les réactions de formation de ces complexes de surface avec le TiO_2 sont décrites par les équations 12, 13 et 14, en fonction de l'espèce de chlorhydrate d'or considérée en solution :





Ivanova *et al.* ont également montré qu'à des pH < 2 (correspondant à une plus haute concentration en précurseur d'or), l'espèce présente en solution non-hydroxylée AuCl_4^- n'est pas déposée à la surface du support [73], contrairement aux espèces hydroxylées présentes à des pH entre 3 et 5. Cela prouve bien que ce sont les chlorhydrates d'or qui réagissent préférentiellement avec le support, et ce de plus en plus préférentiellement en augmentant le nombre de fonctions hydroxyles sur le chlorhydrate d'or [66,136]. Les liens or–support ne peuvent être construits qu'avec les espèces d'or hydroxylées, car le processus se fait via échange de fonction hydroxyle entre la surface du support et le complexe d'or [73,132].

Ivanova *et al.*, dans plusieurs articles [73,132], ont également évoqué une liaison possible entre un atome d'or et deux fonctions –OH à la surface de l'alumine pour les espèces chlorhydrates contenant au minimum deux fonctions hydroxyles. Ce type de lien entre l'or et l'alumine est appelé lien bidenté, qui peut être opposé au lien monodenté. Ce type de lien est représenté sur la Figure 13.

Les liens bidentés permettent une plus grande stabilité des NP d'or à la surface du support en limitant leur mobilité, et ainsi à terme le phénomène de frittage lors des étapes thermiques de la synthèse. Cette théorie pourrait être transposable au TiO_2 .

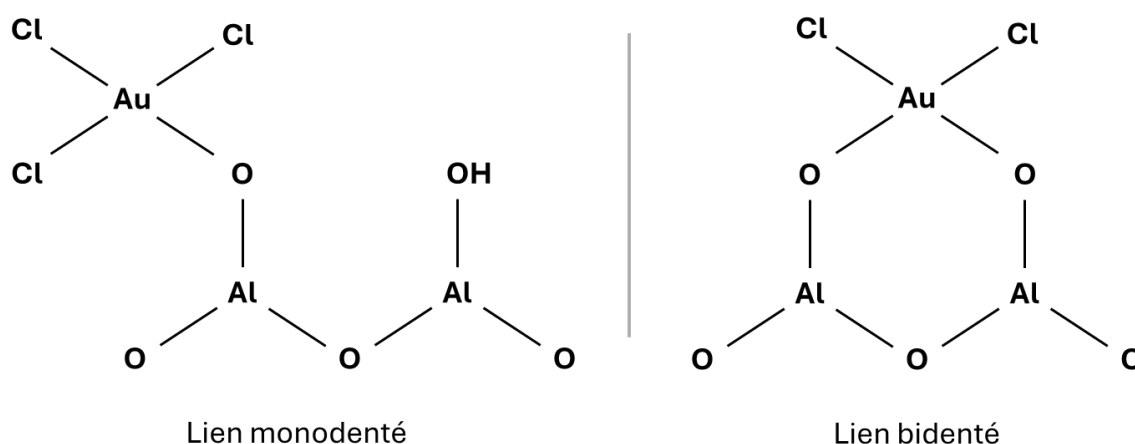


Figure 13 : Lien monodenté ou bidenté entre un chlorhydrate d'or et un support Al_2O_3 , présenté par Ivanova *et al.* [73,132]

Dans le cas de notre mémoire, il est probable que le fait de travailler à des pH aux alentours de 3, et donc éloignés du pH_i du support soit un frein à la déposition de l'or à la surface de celui-ci. En effet, avec un écart important entre le pH et le pH_i du TiO_2 , le nombre de fonctions –OH neutres (requis pour réaliser les réactions d'ancrage telles que représentées par les équations 12, 13 et 14) à la surface du TiO_2 pouvant réagir avec les chlorhydrates est limité, limitant donc également la quantité d'or pouvant venir s'y déposer.

Zanella *et al.* [66] ont démontré dans leur étude que la déposition de l'or était un mécanisme assez rapide, et que la quantité d'or précipitée sur le TiO_2 n'était plus vraiment fonction du temps de contact au-delà de 15 minutes (à 80°C), le seuil d'or maximum déposable étant quasiment déjà atteint après

ce temps (1.3% de déposition atteint après 15 minutes et 1.5% après 15 heures). De plus, leurs observations ont confirmé le fait que la déposition de l'or était limitée, car maximum 1.5% en masse d'or a été déposé sur le support, alors que plus de 8% étaient engagés. Cette limitation est très probablement due au faible nombre de fonctions hydroxyles neutres présentes à la surface du TiO_2 et pouvant réagir avec les espèces d'or, à cause de l'écart trop important entre le pH et le pH_i .

Les analyses ICP des échantillons TA7, TA7 SE et TA15 montrent que la quantité d'or déposée après 15 minutes est supérieure à la quantité déposée après 7 minutes. En suivant le raisonnement de Zanella *et al.* énoncé ci-dessus, on peut donc affirmer que les échantillons avec un temps de contact de 7 minutes n'ont pas encore atteint le seuil maximum d'or déposable sur le support. Si ce seuil est atteint après 15 minutes comme l'ont suggéré Zanella *et al.*, on peut aussi supposer que la quantité d'or déposée sur les échantillons 30 minutes n'est pas (ou peu) supérieure à celle des échantillons 15 minutes.

Néanmoins, dans leur travail, Zanella *et al.* ont engagé un ratio massique Au/TiO_2 de 8%, ce qui a sûrement pu impacter la cinétique de déposition de l'or, en comparaison à notre recherche dans laquelle seulement 3% massique ont été engagés. Cette diminution de concentration pourrait impacter la cinétique de déposition de l'or de plusieurs façons :

- i. Elle pourrait augmenter la cinétique de déposition, car une concentration plus faible en précurseur d'or implique un pH de la suspension plus élevé, et donc des espèces chlorhydrates plus hydroxylées qui seraient présentes en solution. Ces espèces ayant une affinité accrue pour le support, il est possible que la déposition se fasse plus rapidement pour nos échantillons.
- ii. Elle pourrait diminuer la cinétique de déposition, car une concentration plus faible en précurseur d'or diminuerait les probabilités de rencontre (et donc d'interaction) entre les espèces d'or et le support.

Pour vérifier cela, une analyse ICP sur un échantillon avec un temps de contact support-précurseur d'or de 30 minutes devrait permettre de savoir si le changement de concentration de HAuCl_4 impacte significativement la vitesse de déposition de l'or par rapport aux résultats de Zanella *et al.* [66].

En partant de ce postulat et du fait que la quantité d'or déposée sur le support ne varie pas avec le fait d'exposer la suspension au PG, la différence d'or détecté par XPS entre les échantillons exposés et leurs homologues non-exposés ne peut qu'être due à la différence de taille des NP d'or à la surface du support.

4.1.2.2. Lien entre l'exposition des suspensions au PG et la taille des NP d'or

Maintenant que les résultats et hypothèses sont exposés et que le mécanisme de déposition de l'or a été décrit, il convient de se pencher sur les raisons de la présence de NP d'or plus grosses à la surface du TiO_2 lors de l'exposition des suspensions de synthèse au PG que lorsque la suspension n'est pas exposée au PG. Les résultats et les explications fournies ci-dessus quant au mécanisme de déposition de l'or sur le support montrent que l'or précipite de toute façon avec ou sans exposition au PG sur le TiO_2 , et que la déposition d'or dépend de plusieurs facteurs : le pH de la suspension, le pH_i du support, mais aussi l'espèce de chlorhydrate d'or en solution, qui dépend du pH mais aussi de la concentration en précurseur dans la suspension.

Parmi ces facteurs, le pH est le seul qui varie selon que la suspension est exposée ou non au PG. En effet, on observe une diminution plus importante du pH pour les suspensions/solutions avec exposition au PG que pour celles sans exposition. Cette diminution de pH peut impacter la taille des NP d'or, car il impacte les espèces de chlorhydrate d'or en solution.

En effet, une diminution du pH a pour effet de changer la nature des espèces d'or en solution, en priorisant les espèces moins hydroxylées et donc contenant plus de chlore. Le diagramme des espèces de chlorhydrates d'or en fonction du pH calculé par Deffernez *et al.* [131] montre en effet une sensibilité élevée du système avec une faible variation du pH (Figure 14).

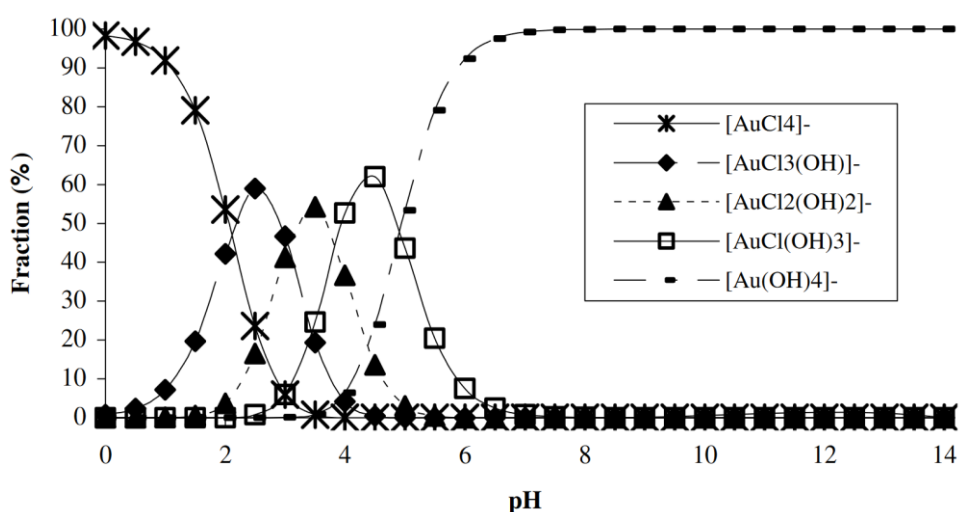


Figure 14 : Diagramme de distribution des espèces de chlorhydrates d'or(III) en fonction du pH [131]

Cette augmentation du nombre d'atomes de chlore par ion de chlorhydrates d'or en solution due à la diminution de pH de la solution a un impact direct sur la stabilité des complexes formés à la surface du support, et donc sur la taille finale des NP d'or. En effet, après la nucléation des espèces chlorhydrates à la surface, la maturation des NP d'or va dicter la taille de celles-ci [81]. Gong [72] a rapporté que cette maturation des NP d'or se faisait suivant un phénomène de type mûrissement d'Oswald, favorisant les grosses NP au détriment des plus petites. Pour minimiser ce phénomène et obtenir des NP d'or les plus petites possible, ce qui augmente leur activité catalytique [62,65,68,69,77], il faut essayer de minimiser la mobilité des atomes d'or une fois déposés sur le support sous forme de complexes de surface.

Dès lors, l'explication du grossissement des NP d'or à la suite de l'exposition des suspensions au PG résiderait dans le fait que les espèces se déposant à la surface du TiO₂ lors de la phase de nucléation seraient plus chargées en chlore que dans une suspension non-exposée, ce qui provoquerait une stabilité moindre des complexes de surface formés et une plus grande tendance des espèces d'or à s'agglomérer et à fritter entre elles. Cette moindre stabilité pourrait correspondre à un lien chlorhydrate d'or-support qui serait monodenté plutôt que bidenté (cf. section 4.1.2.1.), ce qui permettrait une plus grande mobilité des espèces d'or.

Selon plusieurs auteurs [73,81], une fois les espèces d'or rapprochées, la formation de liens Au–Cl–Au dans toutes les directions entre deux chlorhydrates d'or favoriserait le frittage pendant le traitement thermique à cause de la trop grande proximité des atomes d'or.

En outre, Corma et Garcia [81] ont rapporté que la maturation des NP d'or dépend également de la quantité d'or déposée à la surface du support. Cela pourrait expliquer le fait qu'on observe une plus grande quantité d'or par XPS à la surface de l'échantillon exposé 7 minutes qu'à la surface des échantillons exposés 15 et 30 minutes. En effet, plus il y a d'or déposé à la surface du support, plus ce dernier a tendance à fritter et former de grandes NP [81]. Or, comme montré via les analyses ICP dans la section 3.1.5., la quantité d'or déposée à la surface du support n'a pas atteint son seuil de déposition maximal pour les échantillons avec un temps de contact support-précurseur de 7 minutes. De ce fait, le frittage des NP d'or pour l'échantillon TA7 a donc été limité par rapport au frittage des NP d'or sur les échantillons TA30 et TA15, ce qui a donc permis d'obtenir de plus petites NP d'or et d'augmenter le signal d'or détecté par XPS.

De plus, bien que cela ne soit pas mesuré expérimentalement, possiblement à cause d'une imprécision de mesure de pH, une exposition prolongée au plasma diminue plus le pH de la solution [50,137]. Le pH a donc un impact sur les espèces chlorhydrates en solution, qui sont moins chlorées lors de plus courtes expositions car le pH de la solution est moins diminué. De ce fait, il y a moins de chlore à la surface du support et donc moins de potentiel frittage lors du traitement thermique via formation de liens Au–Cl–Au.

4.1.2.3. Lien entre l'exposition au PG et l'augmentation du volume poreux

Les analyses de physisorption d'azote ont montré que la surface spécifique des échantillons ne variait pas en fonction des échantillons. En revanche, les volumes poreux des échantillons dont la suspension a été exposée au PG sont plus élevés que ceux des échantillons dont la suspension n'a pas été exposée. Plus la suspension est exposée longtemps, plus l'écart de volume poreux entre l'échantillon exposé et son homologue non-exposé est important.

Le TiO_2 n'est pas un solide poreux et il se présente habituellement sous forme de NP de 20-40 nm [114–116]. La porosité mesurée par physisorption d'azote est donc une porosité interparticulaire, ce qui est confirmé par la taille des pores importante, estimée entre 20 et 50 nm, ce qui pourrait presque être associé à de la macroporosité. Cette porosité interparticulaire est donc formée par l'agrégation des NP de TiO_2 entre elles. L'exposition des suspensions au PG semble donc modifier cette agrégation, de manière à augmenter la porosité interparticulaire et donc le volume poreux.

Lors de l'exposition d'un mélange au PG, de nombreuses espèces radicalaires et ioniques sont créées et solubilisées dans le mélange [39]. Cela provoque donc une augmentation de la force ionique de la suspension. Or, l'augmentation de la force ionique d'une suspension provoque une diminution du potentiel zêta des particules colloïdales de cette suspension [138]. Le potentiel zêta est une mesure de la charge électrique à la surface des particules, qui détermine leur tendance à se repousser ou s'agglomérer. Le potentiel zêta est donc un bon indicateur de la stabilité d'une suspension colloïdale. Plus le potentiel zêta est élevé (négativement ou positivement), plus les particules se repoussent mutuellement et plus la suspension colloïdale est stable.

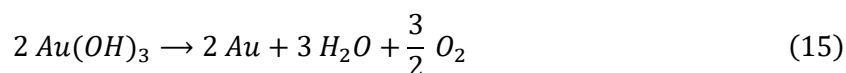
Dans le cas de nos échantillons, l'exposition des suspensions au plasma augmente donc la force ionique du milieu, ce qui provoque une diminution du potentiel zêta des particules en suspension et donc provoque l'augmentation de la tendance des NP de TiO₂ à s'agglomérer [139]. Les NP s'agglomèrent donc plus entre elles et forment plus de porosité interstitielle. Plus la suspension est exposée longtemps au plasma, plus sa force ionique augmente et donc plus les NP de TiO₂ ont tendance à s'agglomérer et à former des pores interstitiels, ce qui augmente le volume poreux. Pour autant, au cours de ce mécanisme, la taille des NP de TiO₂ en elle-même n'a pas changé (les espèces générées par le plasma ne « cassent » pas – par exemple – celles-ci) et comme la surface spécifique d'un matériau sans porosité intragranulaire est dictée par la taille de ses particules, ceci serait alors en phase avec l'absence de variation de surface spécifique que nous avons noté.

4.1.3. Discussion sur l'état de l'or déposé

Dans son mémoire, Van Hecke [54] a émis l'hypothèse que les espèces plasma jouaient le rôle de réducteur des hydroxydes d'or déposés à la surface du support. Cette réduction se ferait majoritairement via le couple d'espèces plasma HNO₂/NO₂⁻, comme l'ont démontré Hanon *et al.* dans leur travail [39]. L'hypothèse de Van Hecke a été vérifiée par le fait que les échantillons exposés présentaient des structures cristallines d'or métallique par DRX avant la calcination, cette dernière à laquelle est attribué habituellement le rôle de décomposition des complexes d'or(III) en NP d'or métallique [66,125]. L'hypothèse n'a pas pu être confirmée par comparaison avec les échantillons non-exposés avant calcination, car l'or n'était pas détecté par DRX et les analyses XPS prouvant la présence d'or n'ont été réalisées qu'après calcination.

Dans ce mémoire, toutes les synthèses ont été réalisées sans calcination. Les résultats des analyses XPS ont permis de prouver que même sans calcination, les échantillons exposés et non-exposés présentaient uniquement des NP d'or métallique (cf. section 4.1.1.). L'hypothèse énoncée par Van Hecke et reportée ci-dessus n'est donc pas vérifiée, la réduction des hydroxydes d'or dans les complexes de surface n'est pas – ou en tout cas pas uniquement – due à la réaction des espèces plasma avec ces hydroxydes, car les échantillons non-exposés présentent des NP d'or métallique malgré l'absence d'exposition au PG.

Il convient dès lors de se demander quelle est la raison de cette réduction de l'or(III) en or métallique, en l'absence de calcination. Dans leurs articles respectifs, Hua *et al.* [140] et Chen et Ye [70] ont établi que les espèces hydroxydes d'or à la surface du support étaient thermiquement instables à 120°C, et tendaient à se décomposer comme suit :



car ils observaient de l'or métallique présent sur leurs échantillons n'ayant pas subi de calcination. Les catalyseurs synthétisés dans le travail de Chen et Ye [70] ont été séchés 12 heures à 120°C. En comparaison, Jovic *et al.* [125] ont séché leurs catalyseurs pendant 12 heures à 70°C, et Zanella *et al.* [66] ont séché leurs catalyseurs 2 heures à 100°C sous vide. Le séchage des échantillons synthétisés dans ce mémoire a été effectué à 120°C pendant 24 heures. Il y a donc de fortes chances que la réduction des NP d'or apparaisse dès l'étape de séchage et ce dans des plus grandes proportions que

dans les articles cités précédemment, au vu du temps supérieur de séchage et du fait qu'aucun Au(III) ne soit détecté sur les échantillons par XPS.

4.1.4. Lien avec l'activité catalytique

Pour les échantillons exposés au PG, les résultats des tests catalytiques montrent une meilleure activité catalytique pour l'échantillon exposé 7 minutes que pour les échantillons exposés 30 et 15 minutes. En effet, les échantillons TA30 et TA15 ne montrent pas de différence d'activité catalytique avec le P25 ne supportant pas d'or, alors que l'échantillon TA7 a une bien meilleure activité à 350 et 400°C.

Au vu des performances catalytiques TA30 et TA15, il semble que les NP d'or déposées à la surface du support ne montrent aucune activité catalytique. Pourtant, les analyses DRX et XPS montrent que de l'or métallique est bien présent à la surface du TiO₂. A contrario, l'activité plus élevée de l'échantillon TA7 témoigne d'une activité catalytique significative des NP d'or.

Comme expliqué dans la section 1.6.3., l'activité catalytique des NP d'or est liée à leur taille [62,65,68,69,77]. En effet, en règle générale, les NP d'or ne deviennent significativement actives catalytiquement qu'en dessous de 5 nm de diamètre. Au-dessus de cette taille, leur activité est très souvent négligeable. Les résultats des performances catalytiques des échantillons exposés au PG sembleraient donc confirmer l'hypothèse énoncée dans la section 4.1.2.2., portant sur la taille des NP d'or déposées sur l'échantillon TA7 qui serait inférieure à celle des NP déposées sur les échantillons TA30 et TA15. Les NP d'or à la surface de l'échantillon TA7 aurait donc une taille aux alentours de 5 nm de diamètre, ce qui permettrait qu'elles soient actives, à l'inverse des NP à la surface des échantillons TA30 et TA15 qui seraient d'un diamètre plus élevé.

L'hypothèse de la section 4.1.1. sur la différence de taille des NP d'or entre les échantillons exposés et non-exposés au PG semble aussi être vérifiée par le lien existant entre l'activité catalytique des NP d'or et leur taille. L'hypothèse avançait que les échantillons non-exposés contenaient des NP d'or plus petites que les échantillons exposés. Elle est en effet bien justifiée par le fait que l'échantillon non-exposé testé catalytiquement (TA7 SE) est plus actif que les échantillons exposés. Bien que les échantillons non-exposés 30 et 15 minutes n'aient pas été testés, il est fort probable qu'ils montrent un comportement similaire par rapport à leurs homologues exposés, d'autant plus que cela a été vérifié par Van Hecke [54] pour des temps d'expositions de 15, 45 et 60 minutes.

Pour finir, la faible activité catalytique générale des échantillons pourrait être expliquée par la présence de chlore à la surface du support. En effet, de nombreux auteurs [73,74,81] ont rapporté que la présence de chlore à la surface d'un catalyseur supporté à base d'or avait un effet d'empoisonnement des NP d'or actives, en désactivant les NP d'or via la formation de liens Au-Cl. Or, la présence de chlore est confirmée par XPS sur tous les échantillons. La présence de ces liens Au-Cl pourrait n'être apparente qu'à haute température (dans le réacteur catalytique) à cause de la grande stabilité de l'or métallique à température ambiante [141], ce qui expliquerait le fait que seul de l'or métallique soit visible par XPS sur les échantillons (cf. section 4.1.3.). À température ambiante, le chlore serait présent sous forme d'ion chlorure adsorbé à la surface du support ou lié avec le support par des liens Ti-O-Cl [142]. De nombreuses études [70,73,81,140] ont rapporté que de simples lavages à l'eau ou un traitement thermique en dessous de 600°C n'était pas suffisant pour retirer ces ions de

la surface des échantillons. Pour y remédier, plusieurs solutions ont été élaborées dans la littérature, comme une réduction des échantillons sous H_2 [70], ou encore un lavage dans une solution ammoniacale 4 M [73].

4.2. Au/SnO₂

Dans cette partie, la première section traitera des échantillons ayant été synthétisés avec deux expositions (SA et SAH) qui séparent synthèse du support et déposition de l'or, alors que la deuxième section traitera du cas des échantillons synthétisés en « One Pot » (SOP) qui proposent des résultats assez différents des autres échantillons.

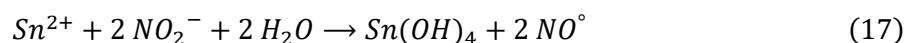
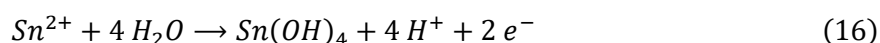
4.2.1. Échantillons SA et SAH

4.2.1.1. Synthèse du support SnO₂ par exposition au PG et étude de sa texture

Dans leurs travaux respectifs, Hanon et Gaigneaux [40] et Van Hecke [54] ont démontré que la synthèse d'un support tel que le SnO₂ était possible via l'exposition d'une solution de SnSO₄ au PG. Une conversion totale du précurseur (0.01 mol/L) a été observée après 2h d'exposition [40]. Cette observation a donc été utilisée afin de synthétiser les échantillons utilisés dans ce mémoire.

Le pH de la solution de précurseur initial est acide avant l'exposition au PG. Cela est dû à la dissolution du précurseur SnSO₄ dans l'eau qui provoque la formation spontanée de Sn(OH)₄ et de Sn₃O(OH)₂SO₄, qui emprisonne des OH⁻ et diminue ainsi le pH [40]. Le pH diminue également pendant l'exposition, du fait de l'apport de H⁺ à la solution [39,40,50,137].

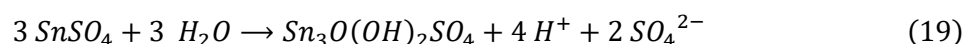
Il a été prouvé que la réduction-précipitation des ions Sn²⁺ (provenant du précurseur décomposé en Sn²⁺ et SO₄²⁻ en solution) en Sn(OH)₄ intervient par réaction avec l'eau (équation 16) sans exposition au PG [40]. Néanmoins, ce dernier accélère ce phénomène via la réaction des ions Sn²⁺ avec les espèces plasma, en particulier les ions NO₂⁻ (équation 17) [39,40].

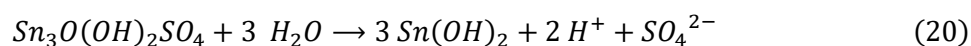


La déshydratation de l'hydroxyde Sn(OH)₄ intervient ensuite pendant le séchage de l'échantillon à 120°C pour obtenir le support SnO₂ (équation 18) [40,143] :



Les résultats XPS montrent un ratio atomique O/Sn inférieur à 2, ce qui montre que la surface du support n'est pas constituée uniquement de SnO₂. Dans leur travail, Hanon et Gaigneaux [40] ont émis l'hypothèse que cela était dû à la présence de SnO à la surface du support, obtenu à partir du complexe Sn₃O(OH)₂SO₄, formé via la réaction entre le précurseur d'étain et l'eau (équation 19). Ce complexe est ensuite décomposé en Sn(OH)₂ et déshydraté en SnO selon les équations 20 et 21 :





Un ratio atomique O/Sn inférieur à 2 pourrait également être dû à la présence de lacunes en oxygène pouvant être présentes dans un solide tel que le SnO₂ synthétisé par exposition au PG [144,145]. Ces lacunes d'oxygène seraient présentes dans la structure du solide à cause de la présence de Sn²⁺ à la place de Sn⁴⁺ dans la matrice de celui-ci, laissant une lacune d'oxygène pour chaque Sn²⁺ composant le solide.

Dans notre cas, il est possible que les deux hypothèses concernant le ratio atomique O/Sn obtenu par XPS inférieur à 2 coexistent.

Les échantillons synthétisés dans ce mémoire présentent une texture microporeuse, le volume microporeux étant constant autour de 0.07 cm³/g. La surface spécifique des échantillons est supérieure à 160 m²/g pour tous les échantillons, ce qui est similaire à la surface spécifique obtenue précédemment par Hanon et Gaigneaux [40]. Dans le mémoire précédent, Van Hecke [54] avait obtenu des surfaces spécifiques très variables pour ses échantillons de SnO₂ (avec ou sans or) synthétisés avec le PG, qui étaient entre 6 m²/g et 76 m²/g. Le seul paramètre qui diffère entre les échantillons synthétisés par Van Hecke et ceux synthétisés dans le cadre de ce mémoire est la concentration initiale en précurseur d'étain dans la solution de synthèse, qui est entre deux et trois fois plus importante chez Van Hecke qu'ici (0.023 à 0.029 mol/L contre 0.01 mol/L). La concentration initiale en précurseur d'étain semble donc jouer un rôle capital dans la texture finale obtenue pour les échantillons synthétisés.

Il est probable que la raison de cette dépendance soit reliée à la vitesse de formation des particules de précipité. À concentration plus basse, la nucléation du précipité et la formation des particules se ferait plus progressivement [146], ce qui laisse plus de temps au solide pour former des structures plus aérées – en l'occurrence, pour former sa texture microporeuse. De plus, une plus basse vitesse de nucléation permettrait de former de plus petites particules. À l'inverse, une concentration plus élevée provoquerait une précipitation et une croissance plus rapide des particules de SnO₂, ce qui résulterait en de plus grosses particules développant moins de porosité.

Les échantillons Au/SnO₂ synthétisés dans cette étude ont également été synthétisés suivant deux méthodes différentes :

- a) La première consistant à synthétiser le support par exposition au PG, récupérer le précipité, le laver et le sécher avant de le remettre en suspension dans l'eau avec le précurseur d'or. Le mélange a ensuite été réexposé au PG, puis le solide a été récupéré, lavé et séché avec les mêmes méthodes que le support.

(→ Échantillons SA)

- b) La seconde suivant le même protocole, mais en évitant l'étape intermédiaire de séchage du support, et en resuspendant le précipité lavé dans l'eau avec le précurseur d'or directement. Les étapes suivantes sont identiques à la première méthode de synthèse.

(→ Échantillons SAH)

Les résultats de physisorption d'azote montrent que les échantillons SAH ont une surface spécifique plus importante (181, 188 et 190 m²/g) que les échantillons SA (165 et 174 m²/g).

La différence de surface spécifique entre ces deux types d'échantillon pourrait provenir de l'erreur de l'appareil de mesure, mais il est très probable que la texture soit impactée par le protocole utilisé pour la synthèse des échantillons.

En effet, l'étape de séchage supplémentaire des échantillons SA provoque probablement une agglomération et une réorganisation des particules de SnO₂, ce qui réduit la porosité globale du solide [147]. Dans le cas des échantillons SAH, les particules de précipité resteraient plus fines et mieux dispersées, ce qui maintiendrait leur texture initiale obtenue pendant la précipitation.

Pour être plus précis, il faut ajouter le fait que, lors de l'exposition du précurseur SnSO₄ au PG, le précipité initial est du Sn(OH)₄ qui ne se déshydrate en SnO₂ que lors du séchage. Dès lors, la phase solide remise en suspension avec le précurseur d'or n'est pas de la même nature que l'on utilise une méthode de synthèse ou l'autre. Lors de la synthèse des échantillons SA, le support est cristallisé en SnO₂ avant d'être resuspendu dans l'eau. Cette cristallisation par déshydratation peut réduire la surface spécifique du support avant même qu'il soit en contact avec l'or [145,147]. À l'inverse, lors de la synthèse des échantillons SAH, c'est l'espèce Sn(OH)₄ qui est remise en suspension avec le précurseur d'or. Cette espèce garde donc ses propriétés texturales et n'est déshydratée qu'après la seconde exposition lors du séchage du précipité final.

4.2.1.2. Déposition de l'or sur le support

Comparaison de l'exposition ou non au PG et des temps d'exposition

Étant donné que le SnO₂ n'est pas un support très répandu pour la catalyse à l'or, la littérature ne fournit pas autant d'informations que pour TiO₂ à propos du mécanisme de déposition de l'or en solution sur le support. Néanmoins, comme le modèle exposé dans la section 4.1.2.1. peut être généralisé à plusieurs supports de type oxyde métallique (comme TiO₂ [66] ou Al₂O₃ [132]), on peut considérer qu'il est aussi applicable à un support tel que le SnO₂, avec toutes les hypothèses qui y sont liées.

Dans ce cas, il est important d'évoquer les différences existantes entre les synthèses utilisant ces deux types de supports:

- i. Le pH_i du SnO₂ est d'environ 3.5-4.5 [148–150], ce qui est plus faible que celui du TiO₂ qui a un pH_i ≈ 6 [134] ;
- ii. Le pH initial avant exposition des suspensions de SnO₂ contenant le précurseur d'or est assez similaire à celui des suspensions de TiO₂, induisant ainsi la formation de mêmes espèces chlorhydrates d'or en solution dans les deux cas. Cependant, contrairement aux suspensions de TiO₂, l'exposition des suspensions de SnO₂ au PG semble augmenter légèrement le pH, et non le diminuer.

Les résultats DRX montrent une présence d'or métallique sur tous les échantillons grâce aux pics à 2θ = 38.2° et à 2θ = 44.4° sur les diffractogrammes. Tous les échantillons dont la suspension a été exposée

au PG présentent des pics d'or métallique plus intenses que leurs homologues non-exposés. Étant donné que les diffractogrammes ont été normalisés en intensité de pic pour éviter le biais dû à la quantité d'échantillon engagée sur le porte-échantillon, il y a deux raisons principales qui peuvent expliquer la présence d'une intensité de pics d'or plus élevée pour les échantillons exposés :

- Il y a plus d'or sur les échantillons exposés au PG que sur leurs homologues non-exposés ;
- L'or déposé sur les échantillons exposés est plus cristallin que l'or déposé sur les échantillons non-exposés ;
- Les NP d'or sont plus petites sur les échantillons non-exposés que sur les échantillons exposés.

Les mesures de tailles des nanocristaux permettent d'infirmer cette dernière hypothèse, car elles ne montrent pas de réelles différences entre les tailles des nanocristaux des échantillons exposés et celles des échantillons non-exposés.

En revanche, les analyses des surnageants en UV-Vis, montrant systématiquement un meilleur rendement de précipitation du précurseur d'or pour les échantillons exposés que pour les échantillons non-exposés, semblent confirmer la première hypothèse. Il y aurait donc plus d'or déposé sur les échantillons exposés que sur les échantillons non-exposés. La seconde hypothèse peut également être mise en cause, mais il est difficile de quantifier la proportion d'or sous forme cristalline ou amorphe à la surface des échantillons.

Cette observation pourrait être liée au fait que l'exposition des solutions au PG provoque une légère augmentation du pH. Dès lors, le phénomène observé lors de l'exposition des suspensions Au/SnO₂ est le phénomène inverse de celui observé pour les suspensions Au/TiO₂ dans la section 4.1.2.2. Une augmentation du pH a pour effet de changer les espèces d'or en solution, en favorisant leur hydroxylation au détriment des chlorures (Figure 14) [131]. Or, les espèces contenant le plus de groupements OH sont celles ayant la plus grande tendance à se déposer sur le support [66,136]. L'augmentation du pH due à l'exposition au plasma pourrait donc avoir un effet positif sur la déposition des chlorhydrates d'or, qui ont plus tendance à se déposer sur le support. Il est cependant difficile d'en être certain, au vu de l'augmentation minimale de pH provoquée par l'exposition au PG (Tableau 10).

De plus, une augmentation du pH a un effet sur les espèces composant la surface du support. En effet, la différence entre le pH de la suspension et le pH_i du support définit le signe et le nombre de charges présentes sur la surface du support. Dans le cas de notre étude, le pH de la suspension est inférieur au pH_i du support (pH_i SnO₂ $\approx$ 4 [148,149]) avec ou sans exposition au PG. La surface du support est donc chargée positivement. Or, la déposition des chlorhydrates d'or se fait via la formation d'un complexe de surface avec les espèces -OH neutres présentes à la surface du support [66,73,132]. Ce nombre de fonctions -OH neutres atteint un maximum lorsque le support est le moins chargé possible, c'est-à-dire lorsqu'il est à $pH = pH_i \approx 4$. De ce fait, en augmentant le pH par l'exposition des suspensions au PG, on augmente le nombre de fonctions -OH neutres présentes à la surface du support et pouvant potentiellement réagir avec les chlorhydrates d'or pour former des complexes de surface. Cela a pour effet d'augmenter la quantité d'or déposée à la surface du support dans les suspensions exposées au PG par rapport aux suspensions non-exposées. Néanmoins, au même titre que l'hypothèse précédente, il est difficile d'être certain qu'une augmentation aussi minime du pH a un impact significatif sur la proportion d'espèces -OH neutre à la surface du support.

Cependant, il est important de spécifier que l'augmentation du taux de précipitation détectée en UV-Vis lorsque la suspension est exposée au PG ne signifie pas que l'or est d'office précipité sur le support. En effet, Hanon [56] a observé que l'exposition au PG d'une solution contenant uniquement le précurseur HAuCl_4 provoquait également la réduction et précipitation des chlorhydrates en or métallique. Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse DRX des particules récupérées après exposition au PG est présenté dans l'Annexe 7.10., et démontre bien que de l'or métallique a été récupéré. Cette observation signifie que la réduction des chlorhydrates d'or avec les espèces plasma peut se faire directement en solution, en provoquant ensuite la nucléation des espèces d'or métallique pour donner des NP d'or en suspension. Une analyse ICP des échantillons est donc impérative si l'on veut comparer la quantité d'or précipitée avec la quantité d'or réellement déposée sur l'échantillon.

En plus de prouver que l'or précipite mieux dans les suspensions exposées aux PG que dans leurs homologues non-exposées, les résultats UV-Vis semblent confirmer les affirmations faites pour les échantillons Au/TiO_2 dans la section 4.1.2.1. Celles-ci avançaient que la quantité d'or déposée sur le support dépendait du temps de contacts support-précurseur d'or, pour des temps inférieurs à 15 minutes [66]. En effet, pour chaque méthode de synthèse, les échantillons avec des temps de contact de 15 minutes ont la plus grande quantité d'or précipitée. A l'inverse, la quantité précipitée sur les échantillons avec un temps de contact de 7 minutes est plus faible. Idéalement, cette observation devrait être confirmée par des analyses ICP similaires à celles faites sur les échantillons Au/TiO_2 , qui permettraient de connaître la teneur en or totale des échantillons.

Toutes ces hypothèses sont supportées par les observations de Tiya-Djowe *et al.* [145], qui ont montré qu'une exposition plus longue des précurseurs d'étain au PG donnait un SnO_2 plus hydroxylé à la surface, et donc plus apte à réagir avec les chlorhydrates d'or.

Via les analyses XPS et DRX, il est possible de confirmer la présence d'or métallique. En effet, des nanocristaux d'or métallique sont identifiables via DRX, et les énergies de liaison des pics $\text{Au } 4f_{7/2}$ obtenus par XPS correspondent à de l'or métallique [122]. Tout comme pour les échantillons Au/TiO_2 (cf. section 4.1.3.), l'étape de séchage jouerait donc un rôle dans la réduction des hydroxydes Au(OH)_3 et des chlorhydrates d'or $\text{AuCl}_{1-x}(\text{OH})_x$ précipités à la surface du support pour donner de l'or métallique.

Comparaison des deux méthodes de synthèse

Pour les échantillons synthétisés sans double séchage (SAH) avec des temps de contact support-précurseur d'or de 15 minutes, on observe par UV-Vis un plus haut taux de précipitation de l'or que pour les échantillons synthétisés avec double séchage (SA). Pour les échantillons avec des temps de contact support-précurseur d'or de 7 minutes, les quantités d'or précipitées sont assez équivalentes pour les deux méthodes de synthèse. Par XPS, on détecte une quantité d'or plus importante sur les échantillons SAH que sur les échantillons SA.

L'explication de cette différence de quantité d'or observée en fonction du type de synthèse des échantillons provient très probablement de la nature différente du solide en suspension avec le précurseur d'or. Comme expliqué dans la section 4.2.1.1., pour les échantillons SA, le support d'étain en suspension avec le précurseur d'or a déjà été déshydraté et cristallisé en SnO_2 lors de l'étape de séchage du support. Pour ce type d'échantillon, c'est donc le support sous forme de SnO_2 qui est en

contact avec les chlorhydrates d'or, ce solide étant stable en solution aqueuse à un pH autour de 3 [143]. Pour les échantillons SAH, le précipité d'étain n'ayant pas subi de séchage, il est fort probable que l'espèce en suspension avec les chlorhydrates d'or soit toujours du $\text{Sn}(\text{OH})_4$, qui est le précipité formé lors de l'exposition au PG du précurseur d'étain, car cette espèce est aussi stable en solution aqueuse à un pH autour de 3 [143].

Dès lors, en suspension aqueuse, il est probable qu'un solide tel que le $\text{Sn}(\text{OH})_4$ possède un nombre plus élevé de fonctions $-\text{OH}$ neutres à sa surface qu'un solide comme le SnO_2 . La plus grande quantité d'or précipitée sur les échantillons SAH15 (SE) que sur les SA15 (SE) serait donc reliée à ce nombre plus élevé de fonctions $-\text{OH}$, qui réagissent avec les chlorhydrates d'or.

Pour les échantillons avec des temps de contact de 7 minutes, aucune réelle différence dans le taux de précipitation n'est observée par UV-Vis entre les SA et les SAH, mais on observe tout de même plus d'or à la surface des échantillons SAH. Cela pourrait être également dû au nombre de fonctions $-\text{OH}$ présentes à la surface du support. Bien que la même quantité d'or précipite, un plus grand nombre de fonctions $-\text{OH}$ neutres à la surface du support permettrait une plus grande dispersion de l'or, qui serait donc mieux détecté par XPS pour les mêmes raisons que celles énoncées dans la section 4.1.1. et plus précisément dans la section 4.1.2.2.

4.2.1.3. Lien avec l'activité catalytique

Catalytiquement, ce sont les échantillons SAH avec un temps de contact support-précurseur d'or de 7 minutes qui sont les plus performants pour l'oxydation du benzène, et l'échantillon dont la suspension n'a pas été exposée au PG est meilleur que celui dont la suspension y a été exposée. De manière générale, les échantillons SAH sont plus performants que les échantillons SA. Tous les échantillons contenant de l'or ont une meilleure activité catalytique que le support SnO_2 seul, ce qui témoigne d'une activité catalytique provenant (au moins en partie) de l'or.

Deux explications pourraient justifier une meilleure activité catalytique des échantillons SAH par rapport aux échantillons SA. La première, comme expliqué dans la section 4.2.1.2., est que les échantillons SAH contiennent plus d'or que les échantillons SA, et donc plus de sites actifs pour catalyser la réaction. La deuxième explication, évoquée également dans la section 4.2.1.2., serait que les échantillons SAH possèdent plus de fonctions $-\text{OH}$ neutres à leur surface lors de la déposition de l'or, ce qui permettrait une déposition de l'or plus dispersée, sous forme de plus petites particules, qui seraient donc plus actives [62,65,68,69,77].

Au vu des analyses UV-Vis et XPS, les échantillons SAH7 et SAH7 SE contiennent moins d'or que l'échantillon SAH15, mais sont bien plus actifs que ce dernier. Cela pourrait être lié à la taille des NP d'or à la surface des échantillons. En effet, comme avancé par Zanella *et al.* [66] et observé dans ce mémoire dans la section 4.1.2.1., l'or n'a pas atteint son maximum de déposition sur le support après 7 minutes de temps de contact support-précurseur d'or, mais semble s'en approcher après 15 minutes. Le fait que tout l'or n'ait pas été déposé sur les échantillons SAH7 et SAH7 SE pourrait être bénéfique pour obtenir une bonne dispersion et une taille de NP plus fine, et donc plus active.

Ces arguments de dispersion et de tailles des NP seraient aussi valables pour la différence d'activité remarquable entre l'échantillon SAH7 et l'échantillons SAH7 SE, car ces deux échantillons ne

présentent aucune différence significative en termes de quantité d'or précipitée (UV-Vis), de quantité d'or détectée par XPS ou encore en termes de texture. La seule différence visible étant que le pic d'or métallique présent sur le diffractogramme de l'échantillon SAH7 SE est moins intense que celui présent sur celui de l'échantillon SAH7, ce qui pourrait correspondre à une taille de particules d'or plus petite pour l'échantillon SAH7 SE.

Quoi qu'il en soit, la différence d'activité catalytique entre les échantillons SAH7/SAH7 SE et les autres échantillons est élevée, avec des conversions de benzène quasi-totales pour les échantillons SAH7 (SE) à 350°C contre une conversion autour des 50% pour SAH15, et inférieure pour les autres échantillons. On pourrait alors émettre l'hypothèse que l'or déposé sur les échantillons autres que SAH7 (SE) n'a pas une activité significative, car la taille des NP serait plus importante que 5 nm – taille au-dessus de laquelle les NP d'or deviendraient inactives catalytiquement [62,65,68,69,77]. On se rapprocherait alors des 5 nm pour les NP d'or à la surface des échantillons SAH7 (SE), ce qui expliquerait ce saut d'activité catalytique pour ces deux échantillons. Il est cependant important de rappeler que la taille de nanocristaux estimée via le diffractogramme pour SAH7 n'est pas entièrement fiable, le pic utilisé étant superposé à un petit pic de SnO₂ cassitérite.

Toutes ces hypothèses portant sur la taille et la dispersion des NP d'or ne sauraient être vérifiées avec certitude avec les techniques de caractérisations des échantillons utilisées dans ce mémoire. Pour cela, des analyses TEM seraient nécessaires, et peut-être également un test de dispersion des NP d'or par chimisorption de CO [151,152].

4.2.2. Cas des échantillons « One-Pot »

Les résultats des échantillons synthétisés en « One-Pot » (SOP) sont assez atypiques comparés à ceux des autres échantillons discutés ci-dessus. En effet, ce type d'échantillons ayant été synthétisés d'une façon assez différente, en exposant une co-solution contenant le précurseur d'étain (SnSO₄) et le précurseur d'or (HAuCl₄) au PG (ou pas) pendant 7 et 15 minutes, il est normal qu'ils présentent des caractéristiques différentes.

Pour une synthèse de ce type, plusieurs différences dans les résultats étaient attendues :

- Contrairement aux autres échantillons, les solutions initiales de précurseur d'étain des SOP n'ont pas été exposées deux heures au PG avant que le support ne soit mis en contact avec l'or. Pour rappel, une exposition de deux heures est nécessaire pour avoir une conversion totale du précurseur d'étain en Sn(OH)₄ puis en SnO₂ [40]. Il serait donc attendu que le précipité obtenu soit récupéré en quantité moins importante, et/ou qu'il possède d'autres caractéristiques que les échantillons récupérés après avoir été exposés deux heures au PG. Encore plus pour les échantillons SOP SE, qui n'ont pas été exposés du tout au PG alors que nous savons que celui-ci accélère la précipitation de l'étain en solution ;
- La quantité de support récupérée attendue serait donc plus faible pour les échantillons SOP que pour les SA et SAH. D'un autre côté, le précurseur d'or est exposé (ou non) au PG pendant le même temps que d'habitude. Il serait donc attendu que plus d'or soit présent sur les échantillons SOP proportionnellement au support. Cette attente est renforcée par le fait que la masse de précurseur d'or ajoutée à la solution a été calculée en fonction de la masse

maximale théorique de SnO_2 récupérable, alors que pour les échantillons SA et SAH, elle a été calculée en fonction de la masse de SnO_2 récupérée expérimentalement.

Cette dernière différence justifie donc le fait que les suspensions initiales de synthèse des échantillons SOP aient un pH plus faible que les autres. Le précurseur d'or étant un acide fort, augmenter sa concentration diminue de manière directe le pH de la suspension.

Pour les échantillons SOP exposés, la quantité de solide récupérée est identique à celle des échantillons SA et SAH pour le SOP15 et un peu inférieure pour le SOP7. Cela paraît assez surprenant pour des temps d'exposition aussi courts par rapport aux deux heures pour les échantillons SA et SAH. Les quantités récupérées pour les échantillons SOP SE, quant à elles, sont inférieures à celles récupérées pour les échantillons SA SE et SAH SE. Ces deux observations montrent que lors de l'exposition au PG, le précurseur d'étain précipite presque entièrement en moins de 15 minutes, ce qui n'est pas le cas lorsque la solution n'est pas exposée. Cela confirme alors les observations de Hanon et Gaigneaux [40], énoncées dans la section 1.1.4., qui montrent que le SnSO_4 en solution précipite bien plus rapidement avec une exposition de la solution au PG.

4.2.2.1. Échantillons SOP exposés au PG

Une présence d'or dans les échantillons SOP15 et SOP7 est détectée par DRX, mais on n'en observe pas à leur surface par XPS. Dans son mémoire, Van Hecke [54] avait émis l'hypothèse que la précipitation simultanée du précurseur d'or et du précurseur d'étain provoquait un enfouissement de l'or dans la masse des particules de SnO_2 . Le même phénomène semble observé ici, et serait vérifiable avec une quantification de l'or des échantillons par ICP.

Par XPS, on observe une quantité de soufre assez importante (5% at.) à la surface des échantillons SOP, sous forme de sulfate ($E_b \text{ S } 2p_{3/2}$ pour $\text{SO}_4^{2-} \approx 168.9 \text{ eV}$ [98]). Logiquement, cela devrait impliquer la détection d'un ratio atomique O/Sn plus élevé que pour les échantillons SA et SAH, chaque atome de soufre étant lié à quatre atomes d'oxygène. Bizarrement, le contraire est observé : les échantillons SOP proposent un ratio atomique O/Sn plus faible que les autres échantillons.

Concernant leur texture, les échantillons SOP développent moins de surface spécifique que les échantillons SA et SAH. Le peu de temps laissé au précipité pour se former et développer un réseau stable et aéré peut être mis en cause.

Toutes les observations citées ci-dessus peuvent justifier la faible activité catalytique des échantillons SOP15 et SOP7. L'absence d'or à la surface des échantillons couplée à la faible surface spécifique développée par ceux-ci diminue le nombre de sites actifs potentiels pouvant effectuer l'oxydation du benzène. De plus, la faible activité catalytique de ces échantillons peut être expliquée par la présence plus importante de soufre à leur surface, pouvant être un poison pour ce type de réaction [58,153].

4.2.2.2. Échantillons SOP non-exposés au PG

Pour les échantillons SOP non-exposés, on observe une haute intensité des pics d'or métallique par DRX. Celle-ci pourrait être expliquée par une proportion plus importante d'or dans l'échantillon par rapport au SnO_2 , en comparaison avec les échantillons SOP exposés et SA/SAH.

En effet, une présence importante d'or dans ces échantillons pourrait être expliquée par le fait que le précurseur d'étain précipite moins vite sans exposition au PG. Cette précipitation plus lente pourrait conduire à des échantillons contenant moins de SnO_2 . Si l'on suppose que la précipitation de l'or dépend uniquement du temps en solution comme décrit dans la section 1.2.1., l'or précipite à la même vitesse que pour les échantillons SOP exposés. Dès lors, un échantillon contenant moins de SnO_2 mais gardant une vitesse de précipitation d'or identique aboutira forcément à un échantillon contenant une plus grande proportion d'or.

Aucune analyse XPS n'a été effectuée sur les échantillons SOP SE, mais il est fort probable que la précipitation simultanée du précurseur d'or et du précurseur d'étain provoque le même phénomène que pour les échantillons exposés, menant à de l'or enfoui dans la masse des particules. Il en est de même pour la texture des échantillons, qui développent probablement moins de surface spécifique que les échantillons SA et SAH. Au même titre que celle des échantillons SOP exposés, l'activité catalytique des échantillons SOP SE ne serait donc probablement pas intéressante.

4.3. Comparaison des échantillons Au/TiO₂ et Au/SnO₂

De manière générale, les échantillons Au/SnO₂ (hormis les SOPs) sont catalytiquement plus actifs que les échantillons Au/TiO₂.

Premièrement, cette différence peut être associée à une surface spécifique plus développée chez les échantillons contenant SnO₂ comme support (> 160 m²/g contre 40 m²/g pour ceux ayant TiO₂ comme support). La différence de surface développée peut être perçue à partir des images SEM présentées en Annexe 7.4. et 7.8. En effet, la surface de l'échantillon SAH7 SE semble plus rugueuse et aérée que celle de l'échantillon TA7. En comparant les activités des supports sans présence d'or supporté (échantillons P25 et Sn), on remarque que la conversion de benzène de l'échantillon Sn à 350°C avoisine les 40%, alors que l'échantillon P25 peine à dépasser les 20% de conversion à la même température. De manière générale, une plus grande surface spécifique développée offre plus de sites d'adsorption pour les réactifs, et augmente donc la vitesse de conversion de ceux-ci.

Pour les échantillons Au/SnO₂ (hormis les SOPs), on observe également une meilleure activité catalytique pour tous les échantillons contenant de l'or si on la compare à celle du support seul Sn. A l'inverse, dans le cas des catalyseurs Au/TiO₂, les échantillons TA15 et TA30 sont moins actifs que le support seul P25.

Ces observations pourraient être expliquées par une distribution plus hétérogène de tailles des NP d'or sur les échantillons Au/SnO₂. En effet, ce type d'échantillon pourrait contenir des NP d'or d'une taille très variée, et donc contenir quelques particules d'un diamètre inférieur à 5 nm, et qui seraient donc catalytiquement actives. À l'inverse, les échantillons Au/TiO₂ auraient une dispersion des NP d'or plus homogène, avec des tailles de NP plus proches les unes des autres, mais toutes d'un diamètre supérieur à 5 nm. Cela justifierait alors l'absence d'activité des NP d'or sur les échantillons TA15 et TA30 par le fait qu'ils ne contiendraient aucune NP d'or active catalytiquement, car toutes trop grosses pour l'être. Tout cela ne tient compte que d'hypothèses émises à partir des résultats XPS et DRX, qui seraient vérifiables par une analyse des échantillons par TEM.

Si toutes ces hypothèses sont vérifiées, la différence d'homogénéité de taille des NP d'or serait justifiable par la provenance du support utilisé. En effet, le TiO_2 utilisé provient directement du fournisseur et est donc toujours le même en suspension, chaque particule de support présentant les mêmes propriétés de surface. Cela améliore donc la reproductibilité de l'expérience, l'or se déposant à la surface du support avec le même mécanisme et la même cinétique sur chaque particule, ce qui finalement donnerait une taille plus homogène des NP d'or sur le support. Le SnO_2 , en revanche, est synthétisé expérimentalement via l'exposition au PG. Dans ce cas, l'homogénéité des propriétés des particules d'un même échantillon n'est pas assurée. En effet, une synthèse expérimentale de ce type expose les échantillons à de nombreuses erreurs de reproductibilité, provenant par exemple de l'expérimentateur, des conditions de laboratoire dans lesquelles l'échantillon a été synthétisé, ou encore des erreurs de variabilité provenant des dispositifs utilisés (réacteur PG, étuve, centrifugeuse etc.). Ces facteurs peuvent donner une certaine hétérogénéité des particules de SnO_2 au sein d'un même échantillon, comme le type de phase développée, les ratios Sn/S ou SnO_2/SnO , ou encore la surface spécifique. Cela peut influencer le mécanisme de déposition et les propriétés des NP d'or en fonction des particules de l'échantillon sur lesquelles a eu lieu la déposition, et donc la distribution de tailles des NP d'or. Une analyse TEM des échantillons serait idéale pour vérifier cette hypothèse.

Quoi qu'il en soit, que ce soit sur les échantillons Au/SnO_2 ou Au/TiO_2 , ce sont les échantillons avec un temps de contact support-précurseur d'or de 7 minutes sans exposition au PG qui présentent les meilleures activités catalytiques. Cela est probablement dû à une taille des NP d'or plus faible sur ce type d'échantillon, comme expliqué dans les sections 4.1.4. et 4.2.1.3. Ainsi, en considérant les mécanismes de déposition de l'or similaires sur les deux MO_x , on peut conclure que le PG n'a pas d'impact sur la cinétique de déposition de l'or. En revanche, ce dernier accentuerait la maturation des NP d'or, comme expliqué dans la section 4.1.2.2., ce qui n'est pas bénéfique pour un usage destiné à la catalyse hétérogène.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résultats de caractérisations des échantillons confirment que de l'or s'est déposé sur les supports mis en suspension, tant sur les échantillons Au/TiO₂ que sur les échantillons Au/SnO₂. De plus, les analyses XPS et DRX ont confirmé que l'or sur les échantillons est à l'état métallique. En revanche, il ne semble pas que la déposition de l'or soit due à l'exposition des suspensions au PG – où en tout cas pas significativement – car l'or a également été détecté sur les échantillons non-exposés au PG.

Les échantillons Au/TiO₂ présentent une surface spécifique d'approximativement 40m²/g, et une texture sous forme de porosité interparticulaire. Pour tous les échantillons Au/TiO₂ exposés au PG, de l'or métallique est détecté par DRX, alors qu'il n'est détecté qu'en très faible quantité par XPS. Le contraire est observé pour les échantillons Au/TiO₂ non-exposés au PG, pour lesquels l'or n'est pas visible par DRX mais est détecté en plus grande quantité par XPS. En revanche, les résultats ICP de ces échantillons nous montrent une proportion d'or semblable pour les échantillons 7 minutes, ne dépendant pas de l'exposition ou non au PG. Cette proportion des échantillons 7 minutes est inférieure à celle détectée sur l'échantillon exposé 15 minutes au PG. Par ailleurs, le mécanisme de déposition de l'or dans les conditions de synthèse de ce mémoire a été décrit au moyen de la littérature. Le précurseur sous forme de chlorohydrates d'or en solution réagit avec les fonctions –OH neutres de la surface du support MO_x par échange de ligand OH, pour former un complexe de surface. Ce mécanisme peut être comparé aux interactions qui ont lieu lors d'une déposition par greffage.

Au vu des résultats de caractérisation et après avoir décrit le mécanisme de déposition de l'or, il a été conclu que la quantité d'or déposée sur le TiO₂ ne dépendait pas de l'exposition ou non au PG, mais dépendait du temps de contact précurseur–support. De plus, la déposition atteindrait un seuil après un certain temps, dicté par la disponibilité des fonctions –OH neutres de surface du support. Pour déterminer le temps précis nécessaire pour atteindre ce seuil et la quantité maximale déposable, des analyses ICP sur des échantillons avec des temps de contact différents de 7 et 15 minutes devraient être effectuées.

Par ailleurs, en diminuant le pH, il a été conclu que l'exposition des suspensions au PG diminuait la stabilité des NP d'or déposées sur le support et augmentait le risque de frittage de celles-ci, donnant lieu à des NP d'or plus grosses sur les échantillons exposés au PG. Ce frittage des NP d'or donne lieu à des NP trop grosses pour être actives catalytiquement, ce qui est confirmé par les tests catalytiques menés sur les échantillons. L'échantillon sans exposition avec un temps de contact de 7 minutes s'est avéré être le plus actif catalytiquement, probablement pour deux raisons : sa non-exposition au PG a permis d'obtenir des NP plus petites, et son temps de contact court a diminué la quantité d'or déposée en favorisant une grande dispersion des NP.

Pour les échantillons Au/SnO₂ SA et SAH, le mécanisme de déposition de l'or a été considéré identique à celui décrit pour les échantillons Au/TiO₂. Ce type d'échantillon présente une texture microporeuse, avec une surface spécifique assez importante (entre 160 et 180 m²/g). Les analyses des surnageants par UV-Vis montrent un plus grand taux de précipitation de l'or pour les échantillons exposés au PG que pour les échantillons non-exposés. De plus, les résultats UV-Vis corroborent les observations faites pour les échantillons Au/TiO₂, qui montrent que la quantité de précurseur précipité dépend du temps de contact précurseur–support. Néanmoins, le taux de précipitation de l'or n'assure pas que l'or n'a

précipité que sur le support, puisqu'il précipite également en solution sans support exposé au PG, comme l'a observé Hanon [56]. Pour connaître le réel impact de l'exposition au PG et du temps de contact précurseur–support sur la déposition de l'or pour ce type d'échantillon, il conviendrait d'effectuer des tests ICP du même type que ceux effectués sur les échantillons Au/TiO₂.

Par XPS, davantage d'or est détecté sur les échantillons SAH que sur les échantillons SA. Il a été conclu que la raison de cette différence était qu'en évitant de sécher le support avant de le remettre en suspension, la méthode de préparation des échantillons SAH laissait plus de fonctions –OH neutres à la surface du support, ce qui augmentait donc la quantité de précurseur d'or déposée. Les échantillons SAH présentent également une meilleure activité catalytique que les échantillons SA. Cela peut être lié à une quantité plus importante d'or à la surface du support, qui offre plus de sites actifs pour effectuer la réaction. Cela peut aussi être lié à une plus grande dispersion des NP d'or, du fait du nombre de fonctions –OH plus important à la surface du support lors de la déposition.

Les échantillons Au/SnO₂ « One-Pot » (SOP), présentent une surface spécifique largement inférieure à celle des autres échantillons Au/SnO₂ (entre 35 et 50 m²/g). De plus, aucun or n'est détecté par XPS sur ces échantillons, ce qui est probablement dû à l'enfouissement de celui-ci dans la masse du support lors de la synthèse. Ces deux observations expliquent l'activité catalytique plus faible de ce type d'échantillon par rapport aux échantillons SA et SAH. La précipitation simultanée des précurseurs du SnO₂ et de l'or n'est donc pas concluante pour la synthèse de catalyseurs Au/SnO₂, et est à écarter.

De manière générale, que le support soit du TiO₂ ou du SnO₂, les échantillons sans exposition au PG et avec un temps de contact précurseur–support de 7 minutes sont les plus actifs catalytiquement. Cela est probablement dû à l'exposition au PG qui diminue la stabilité des NP d'or et augmente le risque de frittage, et au fait que la quantité inférieure d'or précipitée sur ces échantillons au temps de contact court améliore la dispersion des NP d'or à la surface du support.

Pour s'assurer que toutes les hypothèses émises sur la taille des NP d'or sont correctes, des analyses TEM pourraient être effectuées, et permettraient de connaître la forme et la distribution de taille des NP à la surface des échantillons [124,125]. La dispersion des NP d'or pourrait également être évaluée par chimisorption de CO [151,152].

Pour conclure, la déposition de l'or sur un support MO_x par exposition au PG à air humide ne semble pas être une bonne alternative aux techniques de déposition déjà existantes pour la synthèse de catalyseurs d'or supportés. Néanmoins, ce type de déposition pourrait toujours montrer un intérêt pour la déposition d'autres espèces métalliques pas encore investiguées. Le ruthénium, synthétisé de manière massive en laboratoire par exposition au PG d'une solution de précurseur [56], pourrait s'avérer être une bonne piste d'exploration pour continuer le développement de cette méthode.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.C. Védrine, Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides, *Catalysts* 7 (2017) 341. <https://doi.org/10.3390/catal7110341>.
- [2] J.C. Védrine, 1 - Fundamentals of heterogeneous catalysis, in: J.C. Védrine (Ed.), *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018: pp. 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811631-9.00001-6>.
- [3] J.A. Moulijn, R.A. Van Santen, History of Catalysis, in: P.C.J. Kamer, D. Vogt, J. Thybaut (Eds.), *Contemporary Catalysis: Science, Technology, and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2017: pp. 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781849739900-00001>.
- [4] J. Thomas, W. Thomas, *Heterogeneous catalysis*, Kapitel 2 (1997) 67f.
- [5] J. Hagen, Introduction, in: *Industrial Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015: pp. 1–16. <https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch1>.
- [6] F. Zaera, New Challenges in Heterogeneous Catalysis for the 21st Century, *Catal Lett* 142 (2012) 501–516. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0801-9>.
- [7] J.-F. Lambert, E. Bordes-Richard, Qu'est-ce que la catalyse?, *Actualite Chimique* (2002) 4–4.
- [8] E.M. Gaigneaux, *Principe de catalyse hétérogène*, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2023.
- [9] S.C. Weiner, Technology vision 2020: The U.S. chemical industry, in: T. Schneider (Ed.), *Studies in Environmental Science*, Elsevier, 1998: pp. 915–921. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(98\)80054-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(98)80054-X).
- [10] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today* 189 (2012) 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
- [11] Catalyse hétérogène, Wikipédia (2024). https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Catalyse_h%C3%A9t%C3%A9rog%C3%A8ne&oldid=214238703 (accessed June 5, 2024).
- [12] J. Hagen, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals*, in: *Industrial Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015: pp. 99–210. <https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch5>.
- [13] C.M. Friend, B. Xu, Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 517–521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>.
- [14] J.N. Armor, A history of industrial catalysis, *Catalysis Today* 163 (2011) 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>.
- [15] F. Zaccaria, G. Menendez Rodriguez, L. Rocchigiani, A. Macchioni, Molecular Catalysis in “Green” Hydrogen Production, *Front. Catal.* 2 (2022). <https://doi.org/10.3389/fctls.2022.892183>.
- [16] J.I. Orege, O. Oderinde, G.A. Kifle, A.A. Ibikunle, S.A. Raheem, O. Ejeromedoghene, E.S. Okeke, O.M. Olukowi, O.B. Orege, E.O. Fagbohun, T.O. Ogundipe, E.P. Avor, O.O. Ajayi, M.O. Daramola, Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification, *Energy Conversion and Management* 258 (2022) 115406. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406>.
- [17] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, John Wiley & Sons, 2015.
- [18] J. Hagen, Catalyst Shapes and Production of Heterogeneous Catalysts, in: *Industrial Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015: pp. 211–238. <https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch6>.
- [19] J.T. Richardson, Structure of Catalysts, in: J.T. Richardson (Ed.), *Principles of Catalyst Development*, Springer US, Boston, MA, 1989: pp. 23–39. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3725-4_2.
- [20] H. Jüntgen, Activated carbon as catalyst support: A review of new research results, *Fuel* 65 (1986) 1436–1446. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1).
- [21] D.K. Jambhulkar, R.P. Ugwekar, B.A. Bhanvase, D.P. Barai, A review on solid base heterogeneous catalysts: preparation, characterization and applications, *Chemical Engineering Communications* 209 (2022) 433–484. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1864623>.

- [22] D.W. Lee, B.R. Yoo, Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3947–3959. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.004>.
- [23] P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>.
- [24] G.J. Hutchings, J.C. Védrine, Heterogeneous Catalyst Preparation, in: M. Baerns (Ed.), *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 215–258. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4_6.
- [25] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catalysis Today* 77 (2003) 299–314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9).
- [26] B.A.T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R.D. White, J.R. Regalbuto, Chapter One - A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, in: C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2017: pp. 1–35. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>.
- [27] J.W. Geus, A. Dillen, Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation, in: 2008: pp. 460–487. <https://doi.org/10.1002/9783527619528.ch4f>.
- [28] K. Qian, J. Fang, W. Huang, B. He, Z. Jiang, Y. Ma, S. Wei, Understanding the deposition–precipitation process for the preparation of supported Au catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2010) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.01.010>.
- [29] C. Louis, Deposition-Precipitation Synthesis of Supported Metal Catalysts, *ChemInform* 38 (2007). <https://doi.org/10.1002/chin.200720212>.
- [30] J.-F. Lambert, M. Che, Chimie interfaciale et préparation des catalyseurs supportés, *Actualite Chimique* (2002) 116–120.
- [31] Q. Yang, S. Wang, J. Lu, G. Xiong, Z. Feng, Q. Xin, C. Li, Epoxidation of styrene on Si/Ti/SiO₂ catalysts prepared by chemical grafting, *Applied Catalysis A: General* 194–195 (2000) 507–514. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00397-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00397-X).
- [32] C.J. Zhong, J.R. Regalbuto, 7.04 - Metal Nanoparticle Synthesis, in: J. Reedijk, K. Poeppelemeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2013: pp. 75–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00711-7>.
- [33] F.W. Boyom-Tatchemo, F. Devred, G. Ndiffio-Yemeli, S. Laminsi, E.M. Gaigneaux, Plasma-induced redox reactions synthesis of nanosized α -, γ - and δ -MnO₂ catalysts for dye degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 260 (2020) 118159. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118159>.
- [34] A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G.L. Noupeyi, E.M. Gaigneaux, Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like α -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177 (2015) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.053>.
- [35] F.W.B. Tatchemo, S. Nzali, G. Kamgang Youbi, A. Tiya Djowe, D.K. Saa, E. Acayanka, S. Laminsi, E.M. Gaigneaux, Gliding Arc Plasma Synthesis of MnO₂ Nanorods for the Plasma-Catalytic Bleaching of Azoic Amaranth Red Dye, *Top Catal* 60 (2017) 962–972. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0761-9>.
- [36] E. Acayanka, D.S. kuete, G.Y. Kamgang, S. Nzali, S. Laminsi, P.T. Ndifon, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of TiO₂/SnO₂ Nanocomposite Obtained Under Non-thermal Plasma Condition at Atmospheric Pressure, *Plasma Chem Plasma Process* 36 (2016) 799–811. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9699-0>.
- [37] A. Tiya-Djowe, E. Acayanka, A.P. Mbouopda, W. Boyom-Tatchemo, S. Laminsi, E.M. Gaigneaux, Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air, *Catalysis Today* 334 (2019) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.008>.
- [38] Z. Wang, Y. Zhang, E.C. Neyts, X. Cao, X. Zhang, B.W.-L. Jang, C. Liu, Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work?, *ACS Catal.* 8 (2018) 2093–2110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03723>.

- [39] F. Hanon, S. Hermans, E.M. Gaigneaux, What are the species involved in the gliding arc plasma synthesis of heterogeneous catalysts?, *Catalysis Today* 430 (2024) 114550. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114550>.
- [40] F. Hanon, E.M. Gaigneaux, Post-discharge: An interesting step to improve heterogeneous catalysts synthesized by gliding arc plasma?, *Chemical Engineering Journal* 489 (2024) 151088. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151088>.
- [41] Y. Miao, A. Yokochi, G. Jovanovic, S. Zhang, A. von Jouanne, Application-oriented non-thermal plasma in chemical reaction engineering: A review, *Green Energy and Resources* 1 (2023) 100004. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100004>.
- [42] Q. Wang, X. Wang, Z. Chai, W. Hu, Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8821–8834. <https://doi.org/10.1039/C3CS60205B>.
- [43] Z. Ye, L. Zhao, A. Nikiforov, J.-M. Giraudon, Y. Chen, J. Wang, X. Tu, A review of the advances in catalyst modification using nonthermal plasma: Process, Mechanism and Applications, *Advances in Colloid and Interface Science* 308 (2022) 102755. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102755>.
- [44] A. George, B. Shen, M. Craven, Y. Wang, D. Kang, C. Wu, X. Tu, A Review of Non-Thermal Plasma Technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021) 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>.
- [45] Y.D. Korolev, O.B. Frants, V.G. Geyman, N.V. Landl, V.S. Kasyanov, Low-Current “Gliding Arc” in an Air Flow, *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (2011) 3319–3325. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2151885>.
- [46] A. Fridman, A. Gutsol, Y.I. Cho, Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma, in: A. Fridman, Y.I. Cho, G.A. Greene, A. Bar-Cohen (Eds.), *Advances in Heat Transfer*, Elsevier, 2007: pp. 1–142. [https://doi.org/10.1016/S0065-2717\(07\)40001-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2717(07)40001-6).
- [47] A.A. Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J.-M. Cormier, A. Czermichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, Modèle physique de l’arc glissant, *J. Phys. III France* 4 (1994) 1449–1465. <https://doi.org/10.1051/jp3:1994213>.
- [48] F.B. Tatchemo, F. William, Synthèse par plasma d’arc glissant des dioxydes de manganèse MnO₂: application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées, UCL- Université Catholique de Louvain (2018).
- [49] J.-L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, J.-M. Herry, M. Naïtali, M.-N. Bellon-Fontaine, Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5761–5781. <https://doi.org/10.1021/ie701759y>.
- [50] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J.-L. Brisset, Plasma treatment of aqueous solutes: Some chemical properties of a gliding arc in humid air, *The European Physical Journal - Applied Physics* 4 (1998) 171–179. <https://doi.org/10.1051/epjap:1998258>.
- [51] A. Czernichowski, Gliding arc: Applications to engineering and environment control, *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) 1301–1310. <https://doi.org/10.1351/pac199466061301>.
- [52] A. Tiya-Djowe, N. Ruth, G. Kamgang-Youbi, E. Acayanka, S. Laminsi, E.M. Gaigneaux, FeOx-kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction, *Microporous and Mesoporous Materials* 255 (2018) 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.036>.
- [53] F. Hanon, Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma gliding arc à air humide, 2020.
- [54] N. Van Hecke, Synthèse de catalyseurs supportés à base d’or par plasma d’arc glissant à air humide, 2023.
- [55] E. Acayanka, A. Tiya Djowe, S. Laminsi, C.C. Tchoumkwé, S. Nzali, A. Poupi Mbouopda, P.T. Ndifon, E.M. Gaigneaux, Plasma-Assisted Synthesis of TiO₂ Nanorods by Gliding Arc Discharge Processing at Atmospheric Pressure for Photocatalytic Applications, *Plasma Chem Plasma Process* 33 (2013) 725–735. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9455-7>.

- [56] F. Hanon, 13th International Symposium on “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts,” (2023).
- [57] M. Haruta, Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull* 37 (2004) 27–36. <https://doi.org/10.1007/BF03215514>.
- [58] S. Scirè, L.F. Liotta, Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 222–246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.047>.
- [59] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, Chapter One - Heterogeneous Catalysis by Gold, in: B.C. Gates, F.C. Jentoft (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2012: pp. 1–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6>.
- [60] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1).
- [61] S. Fazzini, *Silica-Supported Gold Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Reactivity*, (2014).
- [62] R. Ciriminna, E. Falletta, C. Della Pina, J.H. Teles, M. Pagliaro, Industrial Applications of Gold Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 14210–14217. <https://doi.org/10.1002/anie.201604656>.
- [63] C. Corti, R. Holliday, D. Thompson, Progress Towards the Commercial Application of Gold Catalysts, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 331–343. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0307-7>.
- [64] D.T. Thompson, Using gold nanoparticles for catalysis, *Nano Today* 2 (2007) 40–43. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70116-0](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70116-0).
- [65] A.S. Alshammari, Heterogeneous Gold Catalysis: From Discovery to Applications, *Catalysts* 9 (2019) 402. <https://doi.org/10.3390/catal9050402>.
- [66] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634–7642. <https://doi.org/10.1021/jp0144810>.
- [67] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.045>.
- [68] A.C. Gluhoi, Fundamental studies focused on understanding of gold catalysis, Leiden University, 2005. <https://hdl.handle.net/1887/4315> (accessed April 24, 2024).
- [69] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* 36 (1997) 153–166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- [70] Y.-J. Chen, C. Yeh, Deposition of Highly Dispersed Gold on Alumina Support, *Journal of Catalysis* 200 (2001) 59–68. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3199>.
- [71] M. Okumura, T. Fujitani, J. Huang, T. Ishida, A Career in Catalysis: Masatake Haruta, *ACS Catal.* 5 (2015) 4699–4707. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01122>.
- [72] J. Gong, Structure and Surface Chemistry of Gold-Based Model Catalysts, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2987–3054. <https://doi.org/10.1021/cr200041p>.
- [73] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support, *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.004>.
- [74] H.-S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M.C. Kung, Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375–386. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3710>.
- [75] G.J. Hutchings, Heterogeneous Gold Catalysis, *ACS Cent. Sci.* 4 (2018) 1095–1101. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00306>.
- [76] X.Y. Liu, A. Wang, T. Zhang, C.-Y. Mou, Catalysis by gold: New insights into the support effect, *Nano Today* 8 (2013) 403–416. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.005>.

- [77] T. Kiyonaga, Q. Jin, H. Kobayashi, H. Tada, Size-Dependence of Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Loaded on Titanium (IV) Dioxide for Hydrogen Peroxide Decomposition, *ChemPhysChem* 10 (2009) 2935–2938. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900596>.
- [78] S.H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M.D. Amiridis, S. Dai, Comparison of Au Catalysts Supported on Mesoporous Titania and Silica: Investigation of Au Particle Size Effects and Metal-Support Interactions, *Catalysis Letters* 95 (2004) 99–106. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000027281.96719.42>.
- [79] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, *Catalysis Letters* 44 (1997) 83–87. <https://doi.org/10.1023/A:1018925008633>.
- [80] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃–ZnO, Au/Fe₂O₃–ZrO₂ catalysts for the WGS reaction, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00463-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00463-4).
- [81] A. Corma, H. Garcia, Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096–2126. <https://doi.org/10.1039/B707314N>.
- [82] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.021>.
- [83] M. Comotti, C. Weidenthaler, W.-C. Li, F. Schüth, Comparison of gold supported catalysts obtained by using different allotropic forms of titanium dioxide, *Top Catal* 44 (2007) 275–284. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0300-1>.
- [84] Y. Shang, C. Min, J. Hu, T. Wang, H. Liu, Y. Hu, Synthesis of gold nanoparticles by reduction of HAuCl₄ under UV irradiation, *Solid State Sciences* 15 (2013) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.09.002>.
- [85] S.R. King, J. Massicot, A. McDonagh, A Straightforward Route to Tetrachloroauric Acid from Gold Metal and Molecular Chlorine for Nanoparticle Synthesis, *Metals* 5 (2015) 1454–1461. <https://doi.org/10.3390/met5031454>.
- [86] S.T. Thornton, A.F. Rex, C.E. Hood, *Modern physics for scientists and engineers*, Thomson, Brooks/Cole, 2006.
- [87] L.D. Whittig, W.R. Allardice, X-Ray Diffraction Techniques, in: *Methods of Soil Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 1986: pp. 331–362. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>.
- [88] H. Toraya, Introduction to X-ray analysis using the diffraction method, *Rigaku J* 32 (2016) 35–43.
- [89] S. Fatimah, R. Ragadhita, D.F.A. Husaeni, A.B.D. Nandiyanto, HOW TO CALCULATE CRYSTALLITE SIZE FROM X-RAY DIFFRACTION (XRD) USING SCHERRER METHOD, *ASEAN Journal of Science and Engineering* 2 (2022) 65–76.
- [90] M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, The limit of application of the Scherrer equation, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 74 (2018) 54–65.
- [91] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 97 (2019) 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>.
- [92] K.S.W. Sing, Physisorption of nitrogen by porous materials, *J Porous Mater* 2 (1995) 5–8. <https://doi.org/10.1007/BF00486564>.
- [93] E.M. Gaigneaux, *Material surface characterization: Gas adsorption and textural properties*, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2023.
- [94] F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, *Acc. Mater. Surf. Res* 3 (2018) 34–50.
- [95] J.D. Andrade, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: J.D. Andrade (Ed.), *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics*, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 105–195. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0_5.

- [96] J.M. Hollander, W.L. Jolly, X-ray photoelectron spectroscopy, *Accounts of Chemical Research* 3 (1970) 193–200.
- [97] P. Eloy, *Material surface characterization: X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2023.
- [98] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, (n.d.). <http://www.xpsfitting.com/> (accessed May 17, 2024).
- [99] B. Charles, K.J. Fredeen, Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Perkin Elmer Corp* 3 (1997) 115.
- [100] X. Hou, B.T. Jones, *Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry*, John Wiley & Sons Chichester, UK, 2000.
- [101] M.S.H. Akash, K. Rehman, Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy, in: M.S.H. Akash, K. Rehman (Eds.), *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Springer Nature, Singapore, 2020: pp. 29–56. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_3.
- [102] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>.
- [103] T.G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure, *ChemPhysChem* 21 (2020) 2029–2046. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>.
- [104] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [105] A. Mohammed, A. Abdullah, Scanning electron microscopy (SEM): A review, in: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX*, Băile Govora, Romania, 2018: pp. 7–9.
- [106] J.L. Marshall, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Characterization of Solder Solderability and Reliability, in: J.H. Lau (Ed.), *Solder Joint Reliability: Theory and Applications*, Springer US, Boston, MA, 1991: pp. 173–224. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3910-0_6.
- [107] V.-D. Hodoroaba, Chapter 4.4 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in: V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020: pp. 397–417. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>.
- [108] R.K. Mishra, A.K. Zachariah, S. Thomas, Chapter 12 - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra (Eds.), *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 383–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2>.
- [109] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E. Gaigneaux, Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.011>.
- [110] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>.
- [111] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253 (2006) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.021>.
- [112] N. Bowering, G.S. Walker, P.G. Harrison, Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.07.014>.
- [113] K. Raj, B. Viswanathan, Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, (2009).

- [114] F. Bertolotti, A. Vivani, D. Moscheni, F. Ferri, A. Cervellino, N. Masciocchi, A. Guagliardi, Structure, Morphology, and Faceting of TiO₂ Photocatalysts by the Debye Scattering Equation Method. The P25 and P90 Cases of Study, *Nanomaterials* 10 (2020) 743. <https://doi.org/10.3390/nano10040743>.
- [115] N.R.C. Fernandes Machado, V.S. Santana, Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.022>.
- [116] K. De Witte, S. Ribbens, V. Meynen, I. De Witte, L. Ruys, P. Cool, E.F. Vansant, Photocatalytic study of P25 and mesoporous titania in aqueous and gaseous environment, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1787–1792. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.02.013>.
- [117] W. Cheng, N. Duan, L. Jiang, Y. Xu, G. Zhu, X. Zhang, Y. Liu, Y. Chen, R. Zhang, F. Xu, The characteristics of ultraviolet absorption and electronic excitation of sulfate at high concentrations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 293 (2023) 122455. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122455>.
- [118] K. O’Connell, J.R. Regalbuto, High Sensitivity Silicon Slit Detectors for 1 nm Powder XRD Size Detection Limit, *Catal Lett* 145 (2015) 777–783. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1479-6>.
- [119] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards, Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals, *Chemistry – A European Journal* 8 (2002) 28–35. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020104\)8:1<28::AID-CHEM28>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020104)8:1<28::AID-CHEM28>3.0.CO;2-B).
- [120] A.P. Alivisatos, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226–13239. <https://doi.org/10.1021/jp9535506>.
- [121] M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Gödel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel, Mechanism of the Formation of Amorphous Gold Nanoparticles within Spherical Polyelectrolyte Brushes, *Macromolecular Chemistry and Physics* 208 (2007) 1542–1547. <https://doi.org/10.1002/macp.200700161>.
- [122] C. Cellier, Catalytic removal of nitrogen- and sulfur-containing volatile organic compounds/Destruction catalytique des composés organiques volatils contenant de l’azote ou du soufre, UCL - Université Catholique de Louvain, 2003. <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:206218> (accessed April 22, 2024).
- [123] E. Lakay, S. Hermans, K. Koch, B. Klumperman, The efficient recovery of Au(III) ions from acidic solutions by a novel scavenger based on functionalized poly(styrene-co-maleimide) nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 414 (2021) 128761. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128761>.
- [124] 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, Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation, *Catalysis Today* 244 (2015) 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.034>.
- [125] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol–water mixtures, *Journal of Catalysis* 305 (2013) 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.031>.
- [126] W. Bartz, M. Górka, J. Rybak, R. Rutkowski, A. Stojanowska, The assessment of effectiveness of SEM- EDX and ICP-MS methods in the process of determining the mineralogical and geochemical composition of particulate matter deposited on spider webs, *Chemosphere* 278 (2021) 130454. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130454>.
- [127] R.A. Costa, L.C. Motta, C.A. Destefani, R.R.T. Rodrigues, K.S. do Espírito Santo, G.M.F.V. Aquije, R. Boldrini, G.P.B. Athayde, M.T.W.D. Carneiro, W. Romão, Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: A comparative approach between the analytical techniques, *Microchemical Journal* 129 (2016) 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.07.017>.

- [128] Acide chloraurique, Wikipédia (2023).
https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Acide_chloraurique&oldid=206188746 (accessed May 19, 2024).
- [129] P.J. Murphy, M.S. LaGrange, Raman spectroscopy of gold chloro-hydroxy speciation in fluids at ambient temperature and pressure: a re-evaluation of the effects of pH and chloride concentration, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 3515–3526.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00246-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00246-4).
- [130] J.A. Peck, C.D. Tait, B.I. Swanson, G.E. Brown, Speciation of aqueous gold(III) chlorides from ultraviolet/visible absorption and Raman/resonance Raman spectroscopies, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991) 671–676. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90332-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90332-Y).
- [131] A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, Preparation of carbon-supported Pd and Au-Pd catalysts via optimized adsorption of metallic complexes, in: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, D.E. De Vos, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2006: pp. 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80893-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80893-1).
- [132] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A.V. Dorselaer, E. Leize, Preparation of alumina supported gold catalysts: Gold complexes genesis, identification and speciation by mass spectrometry, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 203–210.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.018>.
- [133] Point isoélectrique, Wikipédia (2024).
https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Point_iso%C3%A9lectrique&oldid=214519686 (accessed May 19, 2024).
- [134] M. Kosmulski, The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, *Advances in Colloid and Interface Science* 99 (2002) 255–264.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00080-5).
- [135] C. Louis, *Gold Catalysts*, Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [136] S.-J. Lee, A. Gavrilidis, Supported Au Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Prepared by Impregnation, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 305–313.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3500>.
- [137] M. Ursache, C. Stroici, R. Burlica, E. Hnatiuc, The evolution of aqueous solutions properties exposed to a GlidArc discharge, in: 2012 13th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), IEEE, 2012: pp. 1386–1391.
- [138] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, 1981.
- [139] W. Liu, W. Sun, A. Borthwick, J. Ni, Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 434 (2013) 319–328. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.010>.
- [140] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalysts for water–gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.028>.
- [141] N. Masoud, T. Partschi, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, Thermal stability of oxide-supported gold nanoparticles, *Gold Bull* 52 (2019) 105–114. <https://doi.org/10.1007/s13404-019-00259-9>.
- [142] Y. Ge, D. DePrekel, K.-T. Lam, K. Ngo, P. Vo, Assessing density functionals for the prediction of thermochemistry of Ti–O–Cl species, *J. Theor. Comput. Chem.* 14 (2015) 1550055.
<https://doi.org/10.1142/S0219633615500558>.
- [143] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [144] Q. Liu, H. Zhan, X. Huang, Y. Song, S. He, X. Li, C. Wang, Z. Xie, High Visible Light Photocatalytic Activity of SnO₂-x Nanocrystals with Rich Oxygen Vacancy, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2021 (2021) 4370–4376. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100617>.
- [145] A. Tiya-Djowe, M.-A. Dourges, H. Deleuze, Tuning the “O” vacancies density in SnO₂ nanocrystals during and after humid air plasma synthesis: implications on the photocatalytic

- performances under UV light, *J Mater Sci* 55 (2020) 4792–4807.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04335-5>.
- [146] H. Wang, A.L. Rogach, Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications, *Chem. Mater.* 26 (2014) 123–133. <https://doi.org/10.1021/cm4018248>.
- [147] X. Wang, Y. Xie, Low-Temperature CH₄ Total Oxidation on Catalysts Based on High Surface Area SnO₂, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 72 (2001) 115–123.
<https://doi.org/10.1023/A:1010592800342>.
- [148] A. Mirhabibi, Ceramic Coatings for Pigments, in: 2012. <https://doi.org/10.5772/30010>.
- [149] V. Rodriguez-Santiago, M.V. Fedkin, D.J. Wesolowski, J. Rosenqvist, S.N. Lvov, Electrophoretic study of the SnO₂/aqueous solution interface up to 260 degrees C, *Langmuir* 25 (2009) 8101–8110. <https://doi.org/10.1021/la900611u>.
- [150] M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review, *Advances in Colloid and Interface Science* 238 (2016) 1–61.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.
- [151] F. Menegazzo, F. Pinna, M. Signoretto, V. Trevisan, F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, Highly Dispersed Gold on Zirconia: Characterization and Activity in Low-Temperature Water Gas Shift Tests, *ChemSusChem* 1 (2008) 320–326. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700152>.
- [152] F. Menegazzo, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, T. Tabakova, M. Signoretto, F. Pinna, N. Pernicone, Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 431–434.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.026>.
- [153] H. Ning, B. Jiang, L. Yue, Z. Wang, S. Zuo, Q. Wang, Quantitative sulfur poisoning of nanocrystal PtO₂/KL-NY and its deactivation mechanism for benzene catalytic oxidation, *Chemical Engineering Science* 293 (2024) 120086. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120086>.

7. ANNEXES

7.1. Isothermes d'adsorption/désorption des échantillons TA15 (SE), TA 30 (SE) et TA7 SE

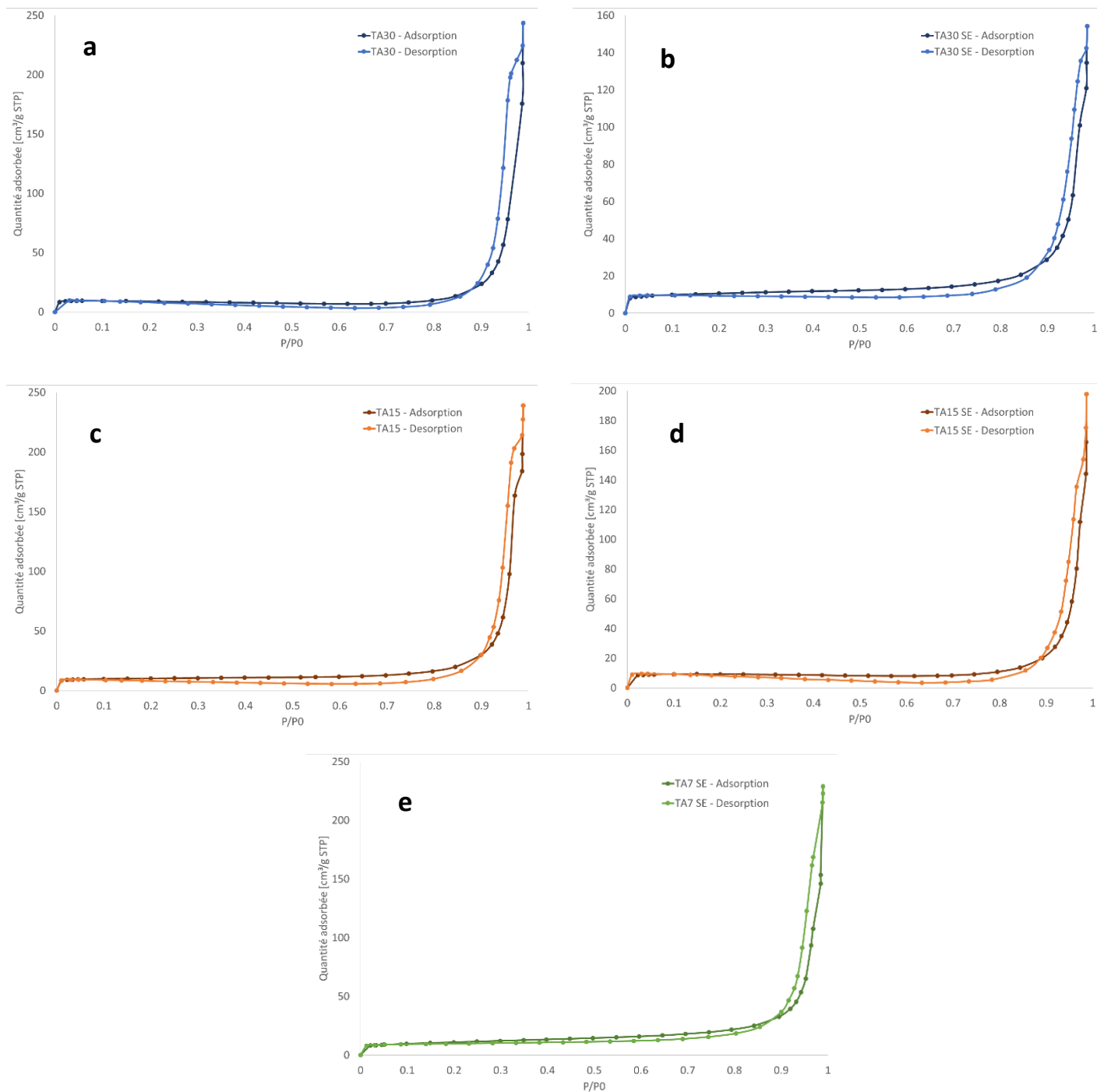


Figure 15 : Isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons TA30 (a), TA30 SE (b), TA 15 (c), TA15 SE (d) et TA7 SE (e)

7.2. Pics XPS Au4f pour les échantillons Au/TiO₂

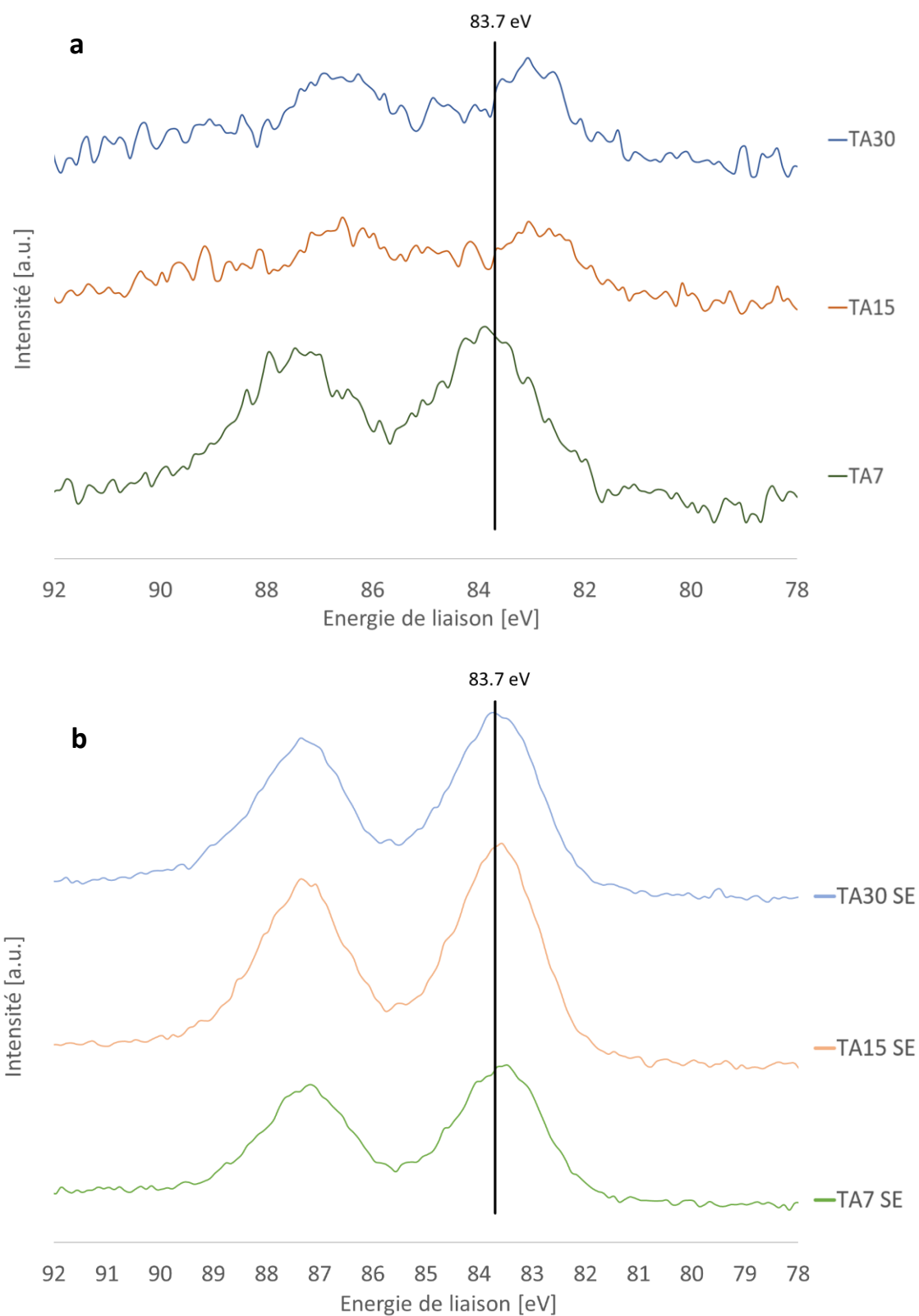


Figure 16 : Pics XPS Au4f pour les échantillons Au/TiO₂ : (a) exposés au PG ; (b) non-exposés au PG

7.3. Détails des mesures UV-Vis pour les échantillons Au/TiO₂

Tableau 17 : Concentrations en précurseur d'or des suspensions initiales et des premiers surnageants, mesurées par UV-Vis, accompagné par les rendements de précipitation associés

Echantillon	Concentration initiale en H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O [mol/L]	Concentration mesurée dans le surnageant [mol/L]	Rendement de précipitation [%]
TA7 UV	5.297*10 ⁻⁴	7.45*10 ⁻⁴	> 100
TA7 UV SE		7.02*10 ⁻⁴	> 100

7.4. Image SEM obtenues pour les échantillons TA7 et TA7 SE

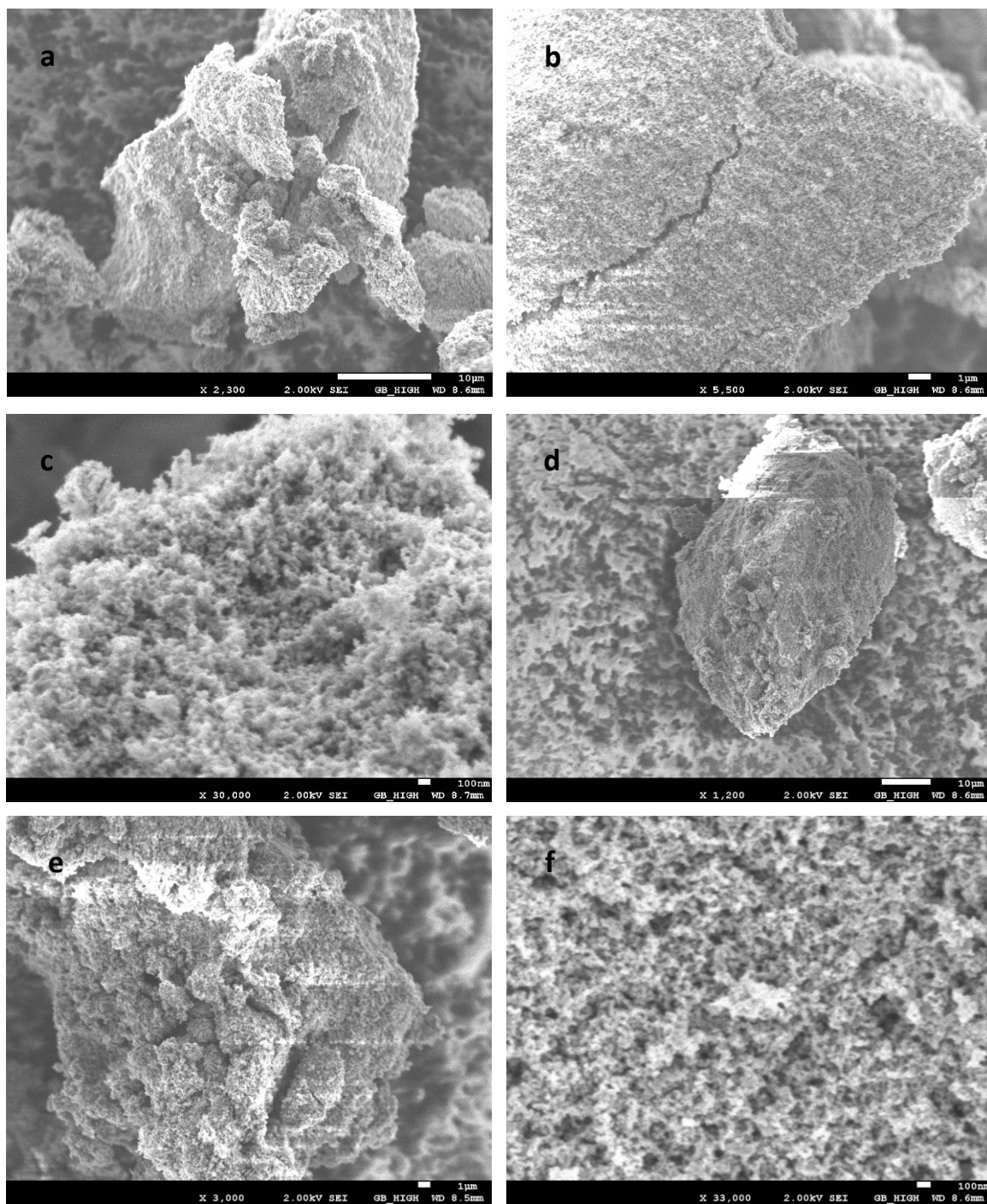


Figure 17 : Image SEM obtenues pour l'échantillon TA7 (a, b, c) et l'échantillon TA7 SE (d, e, f)

7.5. Chromatogrammes obtenus lors des tests catalytiques effectués sur les échantillons TA30, TA7 et TA7 SE

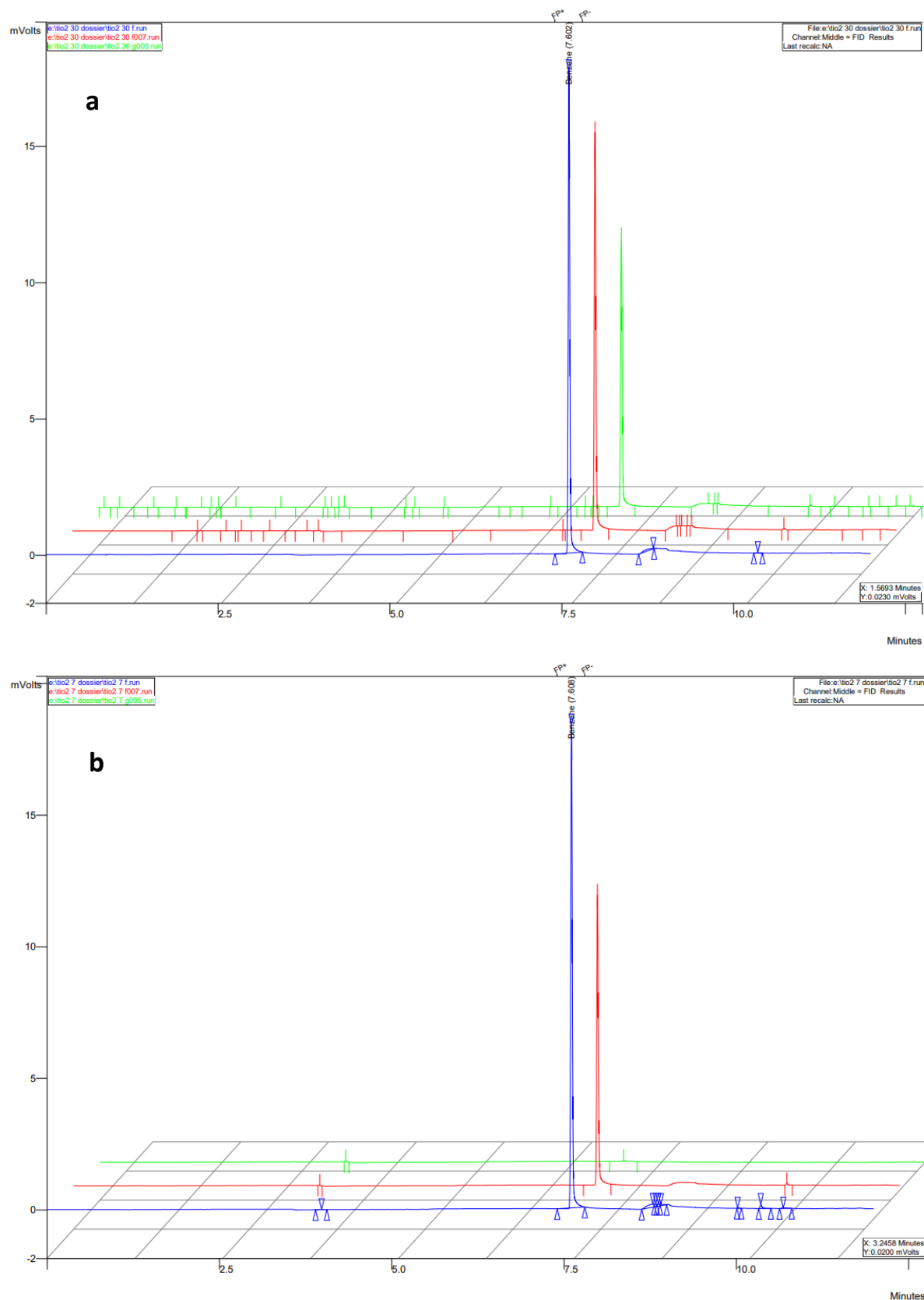


Figure 18 : Chromatogrammes détectant les espèces à la sortie du test catalytique à 300°C (bleu), 350°C (rouge) et 400°C (vert) pour les échantillons TA30 (a), TA7 (b) et TA7 SE (c)

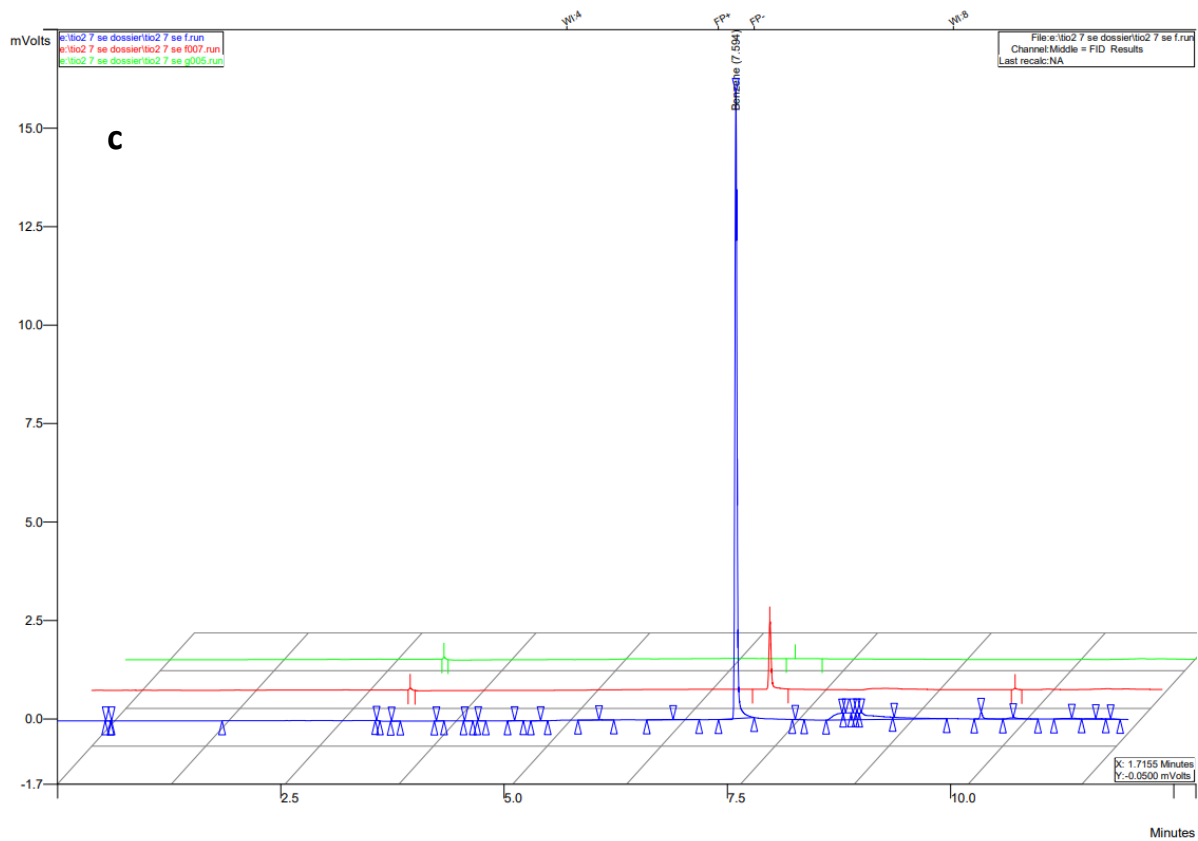


Figure 18 : Suite

7.6. Isothermes d'adsorption/désorption et t-plot des échantillons SA15, SAH15, SAH7, SAH7 SE b et Sn (+ t-plot SA7)

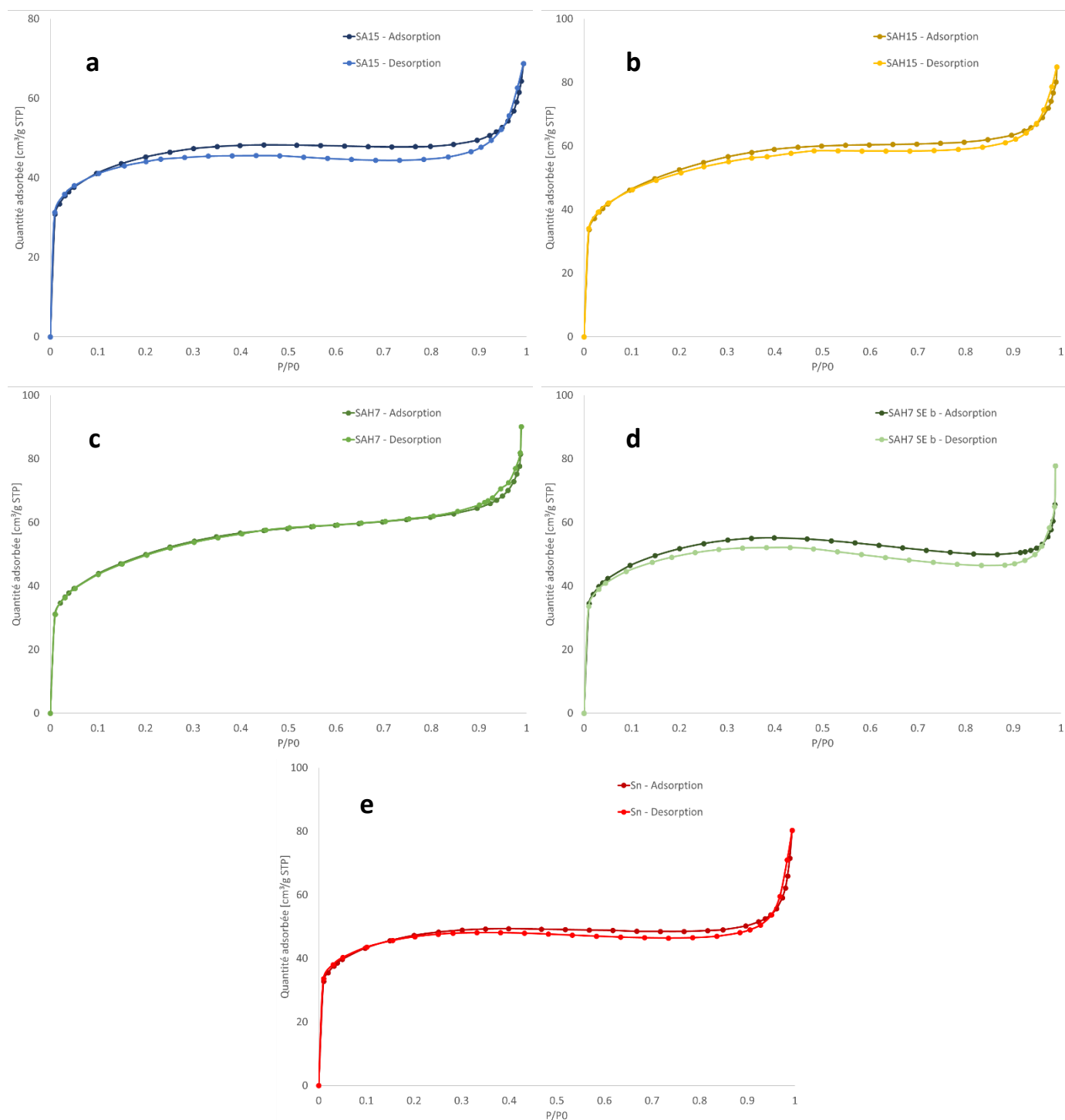


Figure 19 : Isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons SA15 (a), SAH15 (b), SAH7 (c), SAH7 SE b (d) et Sn (e)

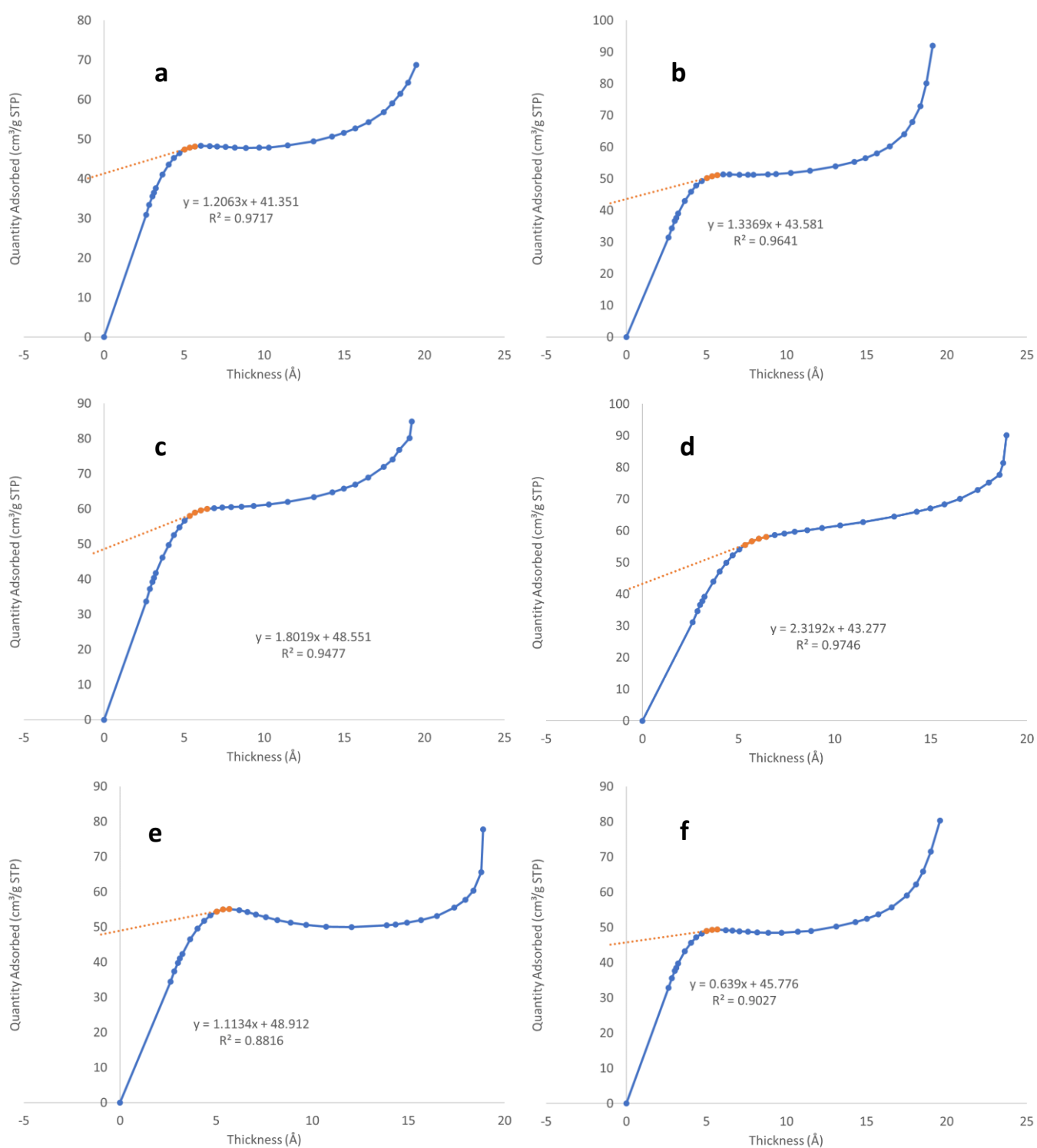


Figure 20 : T-plot et intercepts considérés dans le calcul du volume microporeux des échantillons SA15 (a), SA7 (b), SAH15 (c), SAH7 (d), SAH7 SE b (e) et Sn (f)

7.7. Droite de calibration de du précurseur HAuCl_4 par UV-Vis

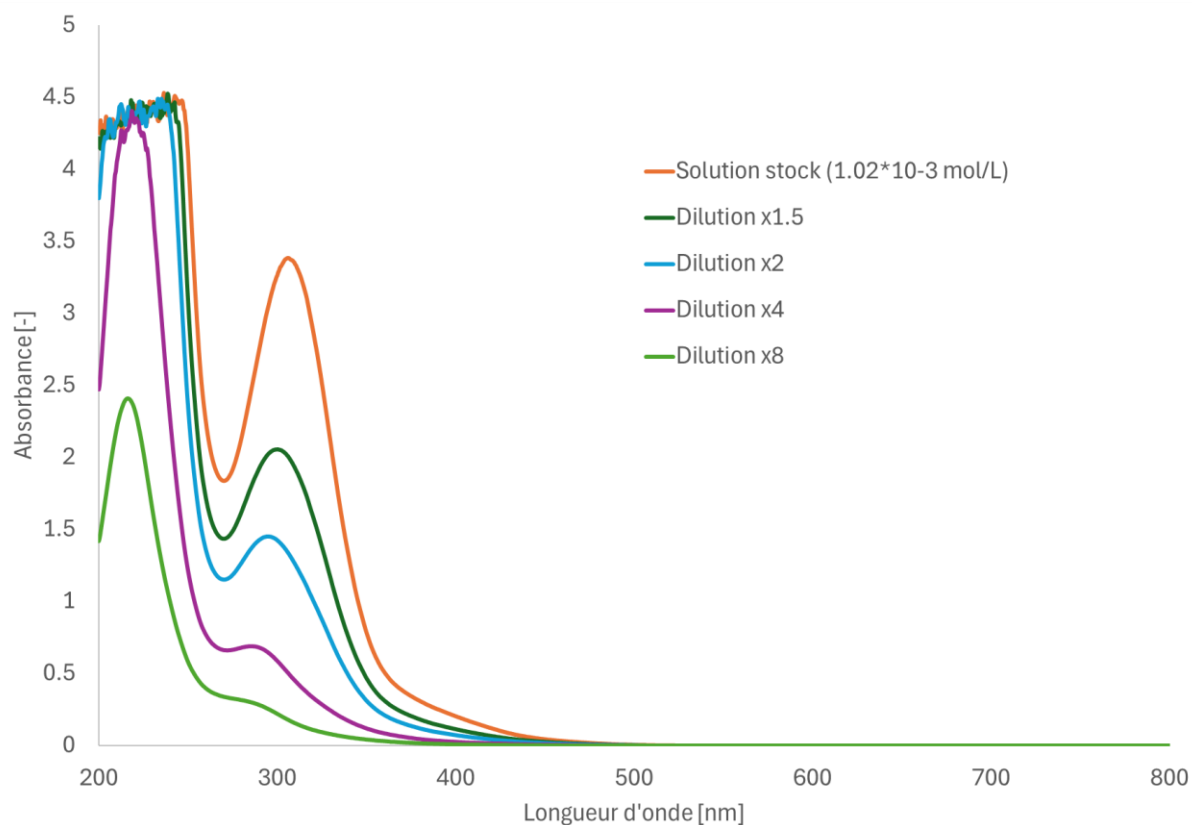


Figure 21 : Spectrogramme des solutions de HAuCl_4 analysées pour construire la droite de calibration

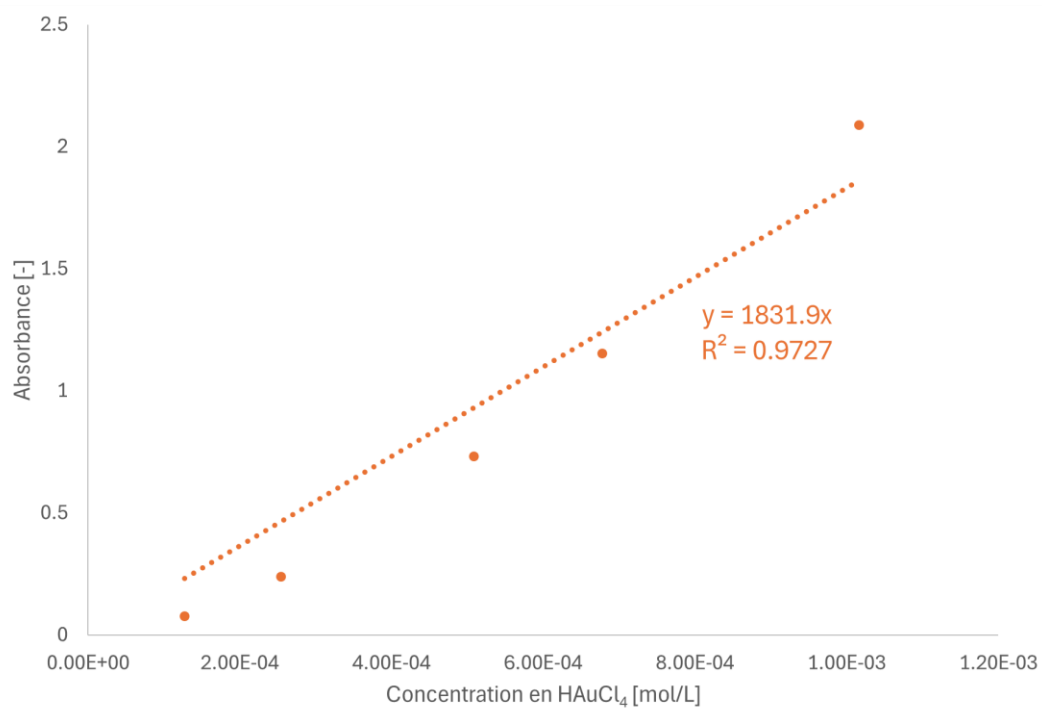


Figure 22 : Droite de calibration utilisée pour la quantification de HAuCl_4 en solution par UV-Vis

7.8. Image SEM obtenues pour l'échantillon SAH7 SE

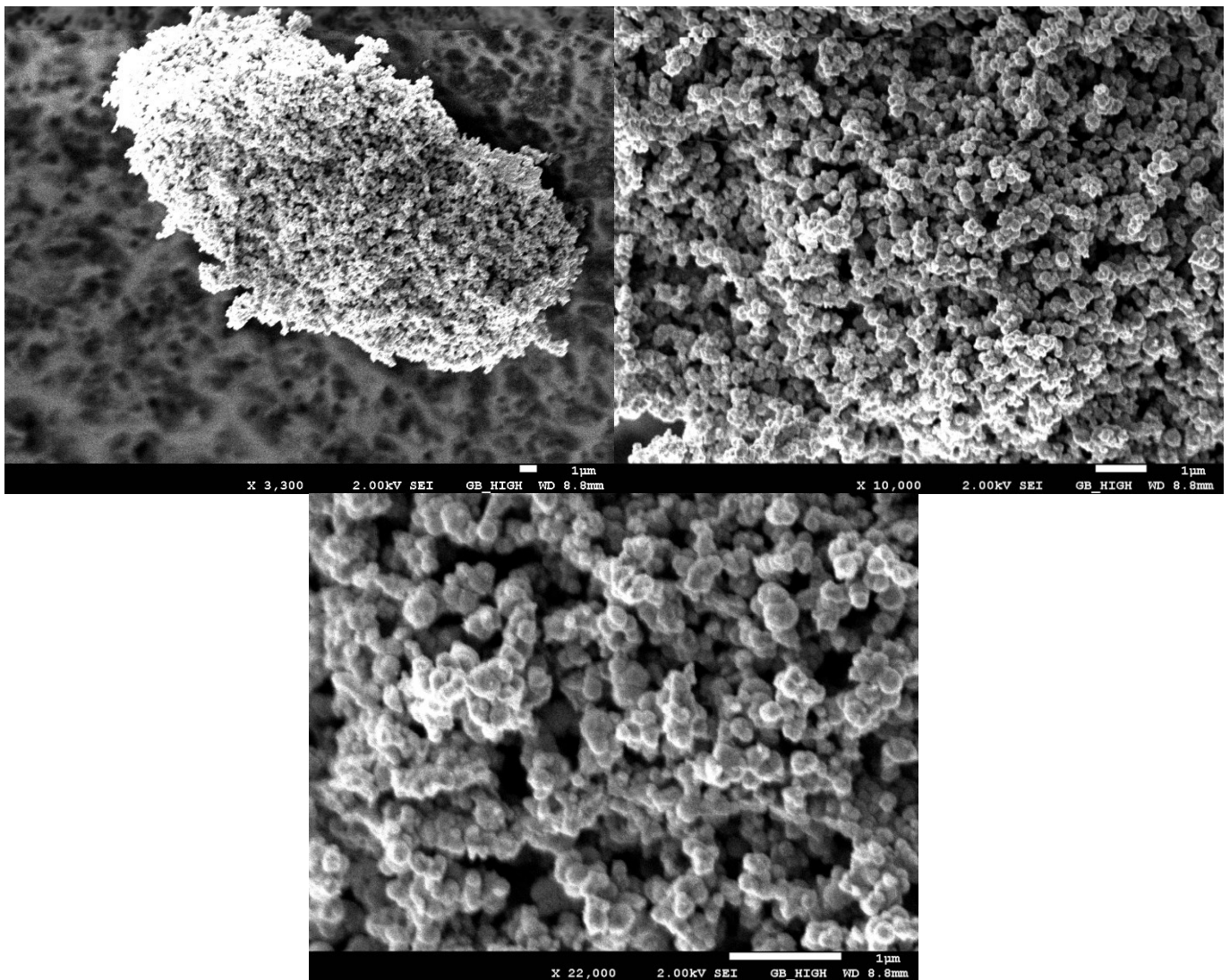


Figure 23 : Image SEM obtenues pour l'échantillon SAH7 SE

7.9. Chromatogrammes obtenus lors des tests catalytiques effectués sur les échantillons SA7, SAH7 et SAH7 SE b

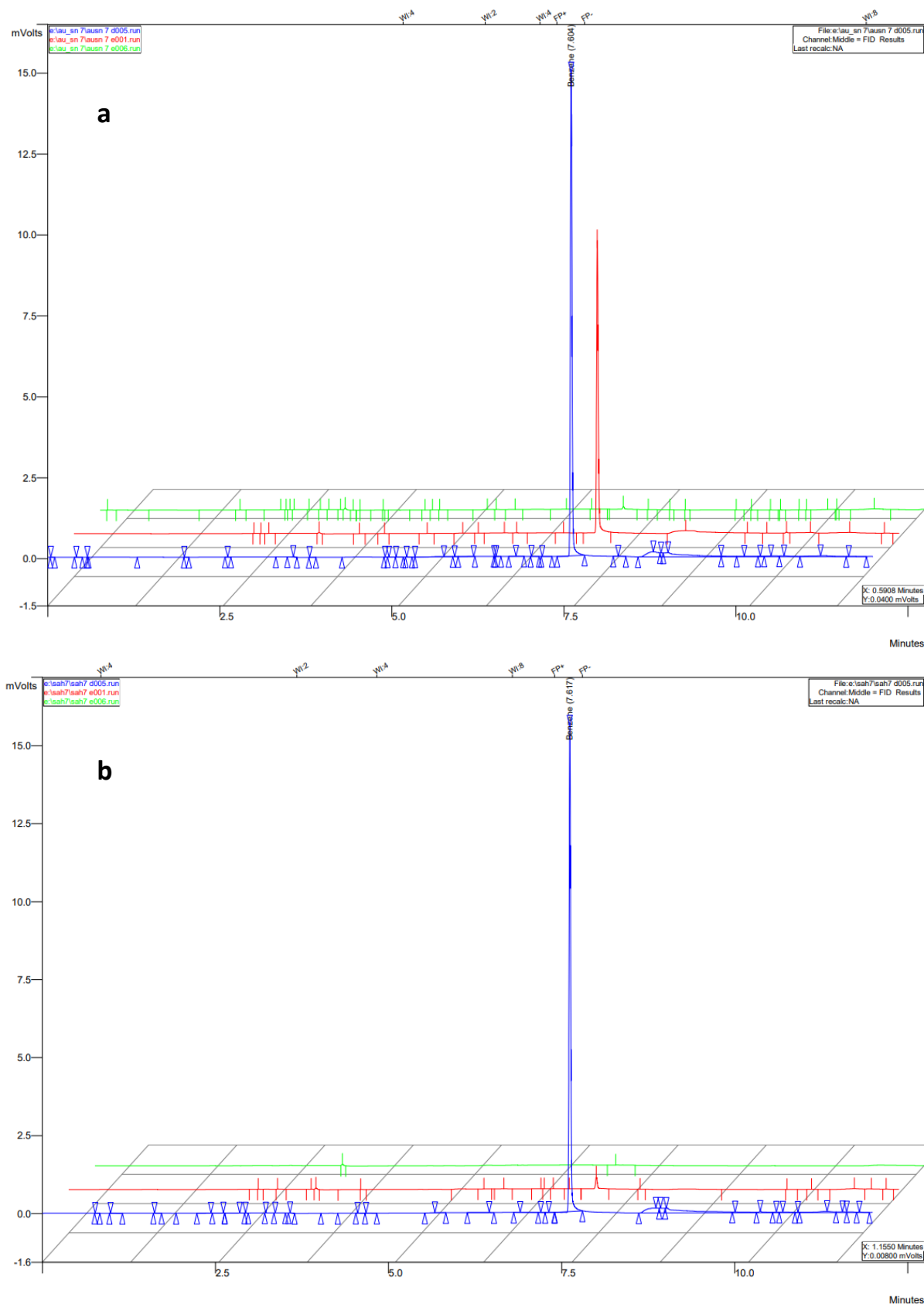


Figure 24 : Chromatogrammes détectant les espèces à la sortie du test catalytique à 300°C (bleu), 350°C (rouge) et 400°C (vert) pour les échantillons SA7 (a), SAH7 (b) et SAH7 SE b (c)

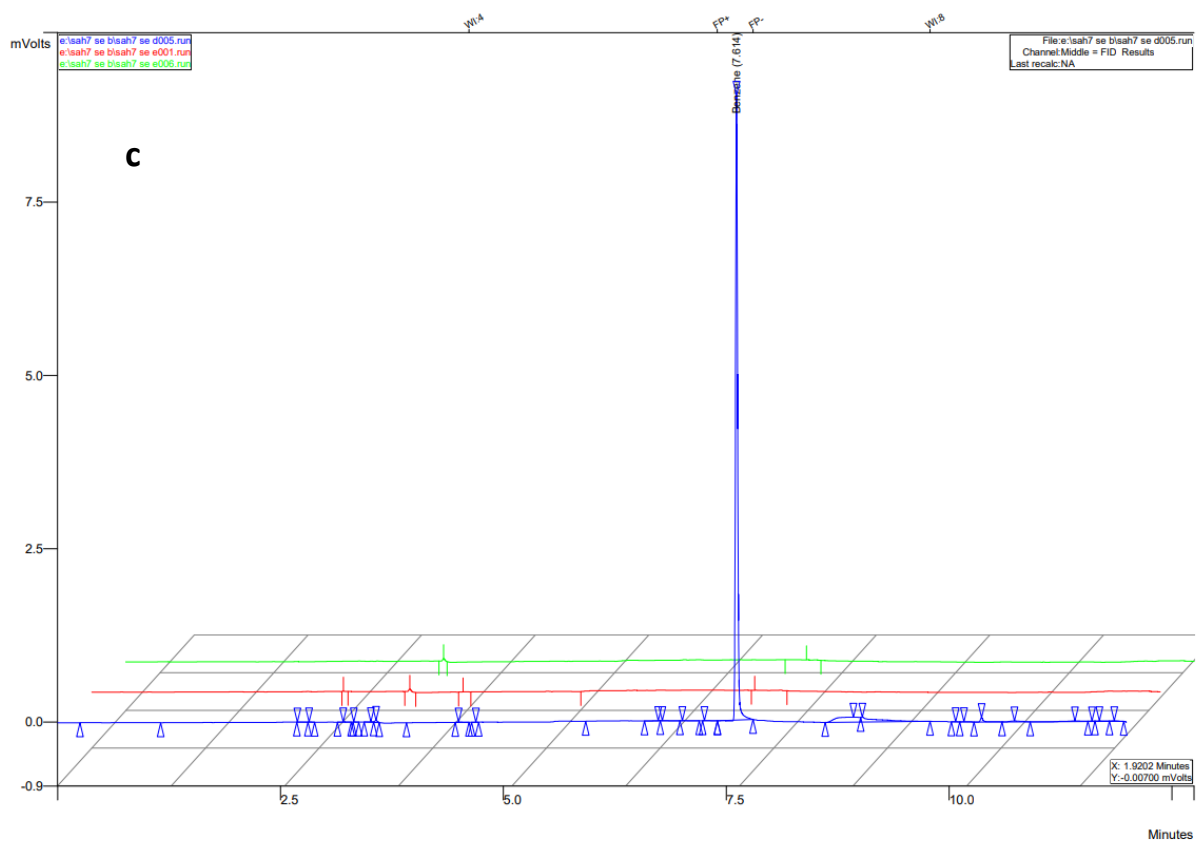


Figure 24 : Suite

7.10. Diffractogramme du solide obtenu en exposant une solution contenant uniquement le précurseur HAuCl_4

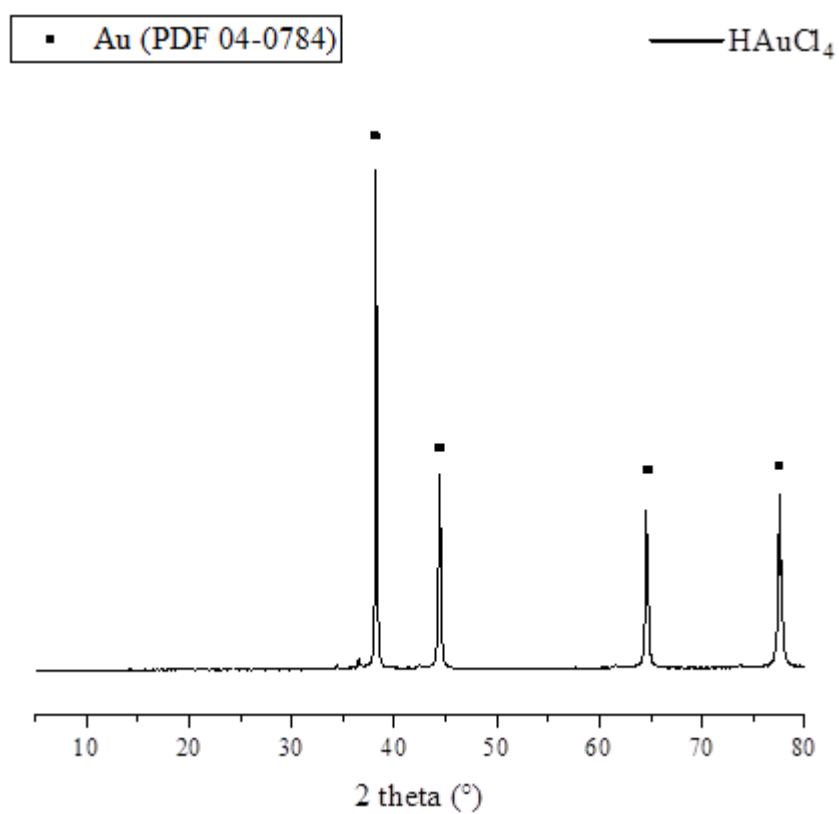


Figure 25 : Diffractogramme du solide obtenu en exposant une solution contenant uniquement le précurseur HAuCl_4

Synthèse de catalyseurs supportés M/MOx par plasma glidarc à air humide

Martin Ben Haddou

La catalyse hétérogène est un acteur fondamental de la société actuelle. En effet, elle permet de répondre aux besoins économiques et énergétique dans de nombreuses applications chimiques, qui fait de celle-ci un élément essentiel utilisé en masse dans le monde de l'industrie. Aussi bien dans la valorisation de la biomasse, réduction des émissions de polluants, traitements des eaux usées, dépollution de l'air, les catalyseurs hétérogènes sont essentiels pour relever les défis environnementaux actuels. Dès lors, le développement et l'optimisation des méthodes de synthèse constituent des axes de recherche incontournables pour rendre, tant bien les catalyseurs en eux-mêmes que leur synthèse, plus efficace, économique et respectueuse de l'environnement.

Parmi les méthodes de synthèse de catalyseurs utilisées actuellement en industries, la préparation par plasma glidarc (PG) à air humide apparait comme étant potentiellement plus durable. Celle-ci a déjà prouvé son efficacité dans la synthèse de catalyseurs massiques de type oxydes métalliques et de type oxydes métalliques supportés sur oxydes métalliques. Dans ce mémoire, la capacité de cette méthode à synthétiser des catalyseurs de type métal supporté sur oxyde métallique est étudiée. L'évaluation porte en particulier sur la synthèse de nanoparticules (NP) d'or sur des supports de type TiO_2 et de SnO_2 , dans le but d'obtenir des catalyseurs présentant une activité catalytique significative pour la réaction de combustion totale du benzène, tout en utilisant des conditions de synthèse avantageuses.

Dans un premier temps, des catalyseurs Au/TiO_2 ont été synthétisés à partir de mélanges aqueux de précurseur d'or HAuCl_4 et de support P25 ayant été exposés, ou non, au PG durant différents temps de contact support-précurseur d'or. Les caractérisations des solides formés ont montré que de l'or avait été déposé sur le support TiO_2 , avec ou sans exposition au PG, et augmente avec le temps de contact support-précurseur. En revanche, l'exposition au PG semble augmenter la taille des NP d'or déposées sur le support, réduisant leur activité catalytique.

Ensuite, des catalyseurs Au/SnO_2 , au support préalablement synthétisé par PG, ont également été synthétisés. Deux méthodes ont été explorées. La première consistait à d'abord synthétiser le support seul par exposition d'une solution de son précurseur (SnSO_4) au PG, avant de le remettre en suspension contenant le précurseur d'or et de réexposer (ou non) celle-ci au PG. La seconde consistait à mélanger directement les deux précurseurs (support + supporté) en solution aqueuse et à les exposer ensemble au PG, suivant donc une préparation « One-Pot ». Concernant la première méthode de synthèse, les mêmes conclusions que celles obtenues pour les catalyseurs Au/TiO_2 sont attestées, l'activité des catalyseurs exposés au PG étant plus faible que celle des catalyseurs non-exposés. Pour la seconde méthode, aucun or n'est détecté à la surface des échantillons, développant, en outre, une surface spécifique plus faible que les autres catalyseurs Au/SnO_2 . De ce fait, les catalyseurs « One-Pot » sont les catalyseurs synthétisés les moins actifs.

En conclusion, la déposition de l'or sur un support oxyde métallique par exposition au PG ne semble pas être une bonne alternative aux techniques de déposition déjà existantes pour la synthèse de catalyseurs d'or supportés.