HAL
open science

Elaboration de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique : nanoparticules métalliques (Au et Au-Pd) supportées sur dioxyde de titane

Camella Oumahi

To cite this version:

Camella Oumahi. Elaboration de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique : nanoparticules métalliques (Au et Au-Pd) supportées sur dioxyde de titane. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066503 . tel-01144886

HAL Id: tel-01144886

https://theses.hal.science/tel-01144886v1

Submitted on 23 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Melle Camella OUMAHI

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Elaboration de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique: nanoparticules métalliques (Au et Au-Pd) supportées sur dioxyde de titane

Soutenance prévue le 21 octobre 2014

Devant le jury composé de :

Mme Sabine VALANGE	Maître de Conférences, Univ. Poitiers	Rapporteur
M. Yannick GUARI	Directeur de Recherches, Univ. Montpellier 2	Rapporteur
Mme Emmanuelle DUBOIS	Directeur de Recherches, UPMC	Examinateur
M. Xavier CARRIER	Professeur, UPMC	Directeur de thèse
M. Laurent DELANNOY	Maître de Conférences, UPMC	Membre invité

« La vraie générosité envers l'avenir consiste à tout donner au présent »

Albert Camus

REMERCIEMENTS

Mes travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie entre octobre 2011 et septembre 2014.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Mme Claire-Marie Pradier, Directrice du laboratoire pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie Mme Sabine Valange et M. Yannick Guari qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse sans oublier Mme Emmanuelle Dubois qui a accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Xavier Carrier pour avoir été présent tout au long de ma thèse. Il a toujours montré beaucoup d'intérêt à mes travaux. Je le remercie pour ses conseils pertinents, pour son soutien, pour tout ce temps qu'il m'a consacré et pour tout ce qu'il m'a transmis.

Je remercie également Laurent Delannoy et Catherine Louis pour leur disponibilité, pour avoir suivi mes travaux de thèse et pour m'avoir conseillée tout au long de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur aide au quotidien. Je pense en particulier à Jean-Marc pour la partie DRIFTS, aux deux Christophe que j'ai beaucoup sollicités pour la spectroscopie XPS, à Dalil pour le traitement des images de microscopie. Je n'oublierai pas non plus Cyril Domingos pour la partie physisorption ni Vincent Losinho pour la réparation des petits appareils.

Je tiens tout particulièrement à remercier Sandra Casale du service de microscopie qui se surpasse au quotidien pour répondre aux besoins du plus grand nombre. Je la remercie par ailleurs pour tous ces moments de confidence et de sincérité que j'ai partagés avec elle.

Je remercie Annie et Sabine Mendes pour leur gentillesse et leur bienveillance à mon égard, en plus de tout ce qu'elles ont fait pour moi sur le plan administratif.

Je n'oublierai pas de remercier Jessem et Guillaume pour leurs propos rassurants et pour leurs conseils ainsi que Thomas Onfroy pour sa gentillesse et pour ses remarques pertinentes.

Je pense à mes collègues non-permanents : à Colin qui m'a chaleureusement accueillie au sein du bureau, à mes mentors Camille et Jean, à Sarah que je remercie d'être vraie et entière, à Catarina ... Je tiens à remercier ceux que je vais « quitter » : Cédric, Kim, Christophe C., Jane, Tesnim, Marwa, Olfa, Marc, Noémie.
Je pense aussi à Manel et Chyrine, les jumelles avec qui j'ai tout partagé : peines, doutes mais surtout moments de joie. Je remercie tout particulièrement Claire qui m'a tellement apporté. Elle a su m'émouvoir par sa gentillesse, ses mots réconfortants et par ses attentions au quotidien. Je remercie Nesrine qui est l'une de mes plus belles rencontres au laboratoire. J'ai apprécié chaque moment passé en sa compagnie, en particulier ces moments de pure folie et de fous rires que nous avons partagés.

Je remercie aussi Mmes Cécile Rizzi et Véronique Peyre du PHENIX qui m'ont permis d'effectuer des mesures de viscosité, de densité et de teneur en eau au sein de leur laboratoire.

J'adresse un énorme merci à mon entourage : à ma mère, à ma sœur, à mon frère ... pour leur soutien indéfectible et pour tout l'amour qu'ils me portent ...

Merci à mes meilleures amies : Khadija, Sarra, Cama qui m'ont toujours tellement soutenue.

Je ne pourrais finir cette page de remerciements sans citer Christophe F. ... Les mots ne suffisent pas pour lui exprimer ma profonde gratitude. Il a été mon pilier, l'épaule sur laquelle j'ai pu me reposer toutes ces années ... Merci ... Merci d'être là pour moi ...

A mon père,

je dédie ce travail ...

LISTE DES ABREVIATIONS

AR = Agent réducteur

AS = Agent stabilisant

[BMIM][OTf] = [C_4mim][OTf] = trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

[BMIM][PF_6] = [C_4mim][PF_6] = hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

[$C_n$mim] = 1-alkyl-3-méthylimidazolium (C_n = alkyl)

CNHs = Carbènes N-hétérocycliques

DRIFTS = Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Diffuse

DRX = Diffraction des Rayons X

El = Energie de liaison

DES = Deep Eutectic Solvent

DLH = Donneur de Liaisons Hydrogènes

DP = Dépôt-précipitation

DPU = Dépôt-précipitation à l'urée

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LI : Liquide ionique

MET = Microscopie Electronique en Transmission

MIM = 1-méthylimidazole

NP = Nanoparticule

PVA = Alcool polyvinylique

PVP = Polyvinylpyrrolidone

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

SI = support imprégné

XPS = Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique 7

A. LES LIQUIDES IONIQUES 12

I. Généralités 12

II. Les sels d'imidazolium 14

III. Les Deep Eutectic Solvents 21

IV. Conclusion 23

B. SYNTHESE DE MATERIAUX EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE 24

I. Synthèse de nanoparticules métalliques 24

II. Elaboration de catalyseurs hétérogènes (ou homogènes supportés) 29

III. Synthèses de supports oxydes : le dioxyde de titane TiO_2 33

IV. Conclusion 37

C. INTERACTIONS METAL-LIQUIDE IONIQUE ET OXYDE-LIQUIDE IONIQUE 38

I. Interactions entre nanoparticules métalliques et liquides ioniques 38

II. Interactions impliquant les surfaces d'oxydes 45

III. Conclusion 48

D. REACTIVITE CATALYTIQUE 49

I. Introduction générale 49

II. Hydrogénation sélective du butadiène en butènes 49

III. Oxydation du monoxyde de carbone (CO) 54

IV. Conclusion 58

E. CONCLUSION GENERALE 59

F. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 61

CHAPITRE 2 : Etude des liquides ioniques purs 69

I. INTRODUCTION 72

II. LIQUIDES IONIQUES UTILISES 73

III. CARACTERISATIONS 74

1) Physicochimiques 74

2) Spectroscopiques 76

IV. CONCLUSION 89

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 90

CHAPITRE 3 : Elaboration de nanoparticules monometalliques d'or colloïdales et supportees en milieu liquide ionique 93

I. INTRODUCTION 96

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 97

III. RESULTATS ET DISCUSSION 100

1) Nanoparticules colloïdales 100

2) Catalyseurs à base d'or 106

a) Taille des nanoparticules 106

b) Composition de surface (catalyseurs vs supports imprégnés) 109

c) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène .. 120

IV. CONCLUSION 125

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 127

CHAPITRE 4 : Elaboration de nanoparticules bimetalliques supportees a base d'or et de palladium en milieu liquide ionique 129

I. INTRODUCTION 132

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 133

III. RESULTATS 135

1) Teneurs en or et palladium des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 par Fluorescence X 135

2) Tailles des nanoparticules d'Au-Pd supportées sur TiO_2 138

3) Etude des catalyseurs bimétalliques par spectroscopie DRIFTS 142

4) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène en butènes 150

IV. DISUSSION 159

V. CONCLUSION 164

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 167

CHAPITRE 5 : Synthese de dioxyde de titane en milieu liquide ionique 169

I. INTRODUCTION 172

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 173

III. RESULTATS 176

1) Phases cristallines 176

2) Propriétés texturales 179

3) Morphologie du support, taille des particules d'oxyde et des nanoparticules d'or supportées 183
4) Réactivité des catalyseurs à base d'or préparés par DPU en oxydation du CO 186
IV. DISCUSSION 189
V. CONCLUSION 196
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 198

CONCLUSION GENERALE 201

ANNEXES 209

Introduction générale :

La catalyse occupe une place importante dans le monde industriel dans des domaines tels que la production d'énergie, la synthèse de produits chimiques et la protection de l'environnement (économie d'atomes, dépollution…). Ainsi, près de 80% des réactions chimiques mises en œuvre à l'échelle industrielle nécessitent au minimum une étape catalytique.

Dans ce domaine, les catalyseurs hétérogènes sont majoritairement utilisés puisque 80% des procédés catalytiques impliquent des catalyseurs hétérogènes contre 17% de catalyseurs homogènes et 3% de biocatalyseurs.

En catalyse hétérogène, de nombreuses études ont notamment été menées sur les catalyseurs à base d'or qui ont suscité un grand intérêt à la fin des années 80 avec les travaux de Haruta et al.[1, 2] qui ont mis en évidence la très forte activité catalytique de l'or nanométrique en oxydation du monoxyde de carbone.

Parmi les nombreuses applications potentielles des catalyseurs à base d'or,[3, 4] on peut par exemple citer :

- **la production d'acétate de vinyle**,
- **la purification de l'air** (CO, composés azotés légers, composés organiques volatils, ozone) **ou la dépollution automobile**,
- **l'économie émergente de l'hydrogène** avec l'utilisation de l'or pour la production d'hydrogène (par réaction du gaz à l'eau ou water gas shift), l'élimination de CO pour la purification de H_2 (Preferential Oxydation ou PROX) et l'utilisation de l'or comme électrocatalyseur pour les piles à combustible,
- **la synthèse de produits chimiques** avec la production de vinyle, de peroxyde d'hydrogène, l'oxydation du propène, ou encore la production d'alcènes légers.

Le développement de la catalyse à base d'or se double aujourd'hui de l'étude de systèmes bimétalliques Au-métal afin de moduler l'activité et/ou la sélectivité des systèmes monométalliques. De manière générale, l'étude des catalyseurs bimétalliques a débuté à la fin des années 40 dans le but d'établir un lien entre les propriétés électroniques et catalytiques.[5] Cependant, les difficultés techniques rencontrées dans la préparation et la caractérisation des surfaces bimétalliques ont constitué un frein à ces études. Ce n'est qu'à partir des années 60-70 avec le développement de catalyseurs bimétalliques Pt-Re ou Pt-Sn pour le reformage des hydrocarbures dans l'industrie pétrochimique que les catalyseurs bimétalliques connaissent un

réel intérêt.[6] Les travaux concernant les systèmes Au-métal sont beaucoup plus récents.[7-10] Des études par exemple ont montré que les systèmes Au-Pd mènent à une augmentation de l'activité et/ou de la sélectivité par comparaison avec leurs homologues monométalliques dans de nombreuses réactions catalytiques telles que l'hydrogénation du 1,3-butadiène, du 2-hexyne, la décomposition du méthanol, etc…[11] L'or est généralement utilisé comme diluant du palladium qui est un métal plus hydrogénant et moins sélectif.[12] La synthèse contrôlée de systèmes bimétalliques Au-métal supportés pour la catalyse hétérogène reste un défi en raison de la nature nanométrique de la phase active.

La préparation des catalyseurs hétérogènes se fait généralement par dépôt d'un oxyde ou d'une phase active sur un support en milieu aqueux, pour des raisons économiques et environnementales.[13] L'eau est un solvant aux propriétés exceptionnelles mais non modulables, ce qui limite les leviers permettant de contrôler les phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface entre le solvant et le support lors du dépôt de la phase active. L'utilisation des liquides ioniques (LIs) constitue une alternative intéressante au niveau académique. Ces sels liquides à température ambiante issus de la combinaison d'un cation organique et d'un anion (in)organique offrent ainsi la possibilité d'ajuster les propriétés du solvant (polarité, viscosité, structuration …) dans une large gamme suivant le type de combinaison cation/anion. Dans le domaine de la synthèse de nanoparticules métalliques, le LI peut ainsi jouer le triple rôle de solvant, d'agent stabilisant et/ou d'agent structurant. Néanmoins, il existe actuellement très peu de travaux[14] qui étudient le dépôt de nanoparticules métalliques sur un support oxyde en milieu liquide ionique pour leur utilisation en catalyse hétérogène.

L'**objectif de ce travail** est d'étudier l'influence du type de LI sur la croissance et le dépôt de nanoparticules d'Au sur TiO_2, sur la nanostructuration de particules bimétalliques Au-Pd et sur la synthèse de TiO_2. Pour cela, deux systèmes modèles ont été étudiés.

- Dans le premier système modèle, nous nous sommes intéressés à la synthèse de NPs d'or suivie de leur dépôt sur un support commercial (TiO_2 P25) en milieu LI. Les performances de ces catalyseurs ont été étudiées par hydrogénation sélective du butadiène en butènes en présence d'un excès de propène, réaction modèle pour la purification des oléfines. Dans le but d'améliorer l'activité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène sans altérer la grande sélectivité en alcènes,

nous avons eu recourt à la démarche récemment développée au laboratoire[15, 16] qui consiste à ajouter une faible quantité de palladium aux catalyseurs à base d'or.

- Dans le second système modèle, nous avons préparé des supports TiO_2 en milieu LI. Afin de nous concentrer sur les effets du support, les NPs d'or ont été déposées par une méthode conventionnelle en phase aqueuse : le dépôt-précipitation à l'urée (DPU). Les performances catalytiques des NPs d'or supportées sur les supports TiO_2 synthétisés en milieu LI ont été étudiées dans la réaction d'oxydation du CO en CO_2 qui est une méthode plus sensible à la nature du support que l'hydrogénation du butadiène en butènes.

Ce travail, présenté dans ce manuscrit, est organisé en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** est une étude bibliographique. Il contient une description des propriétés des LIs, des synthèses de matériaux en milieu LI, des interactions métal-LI et/ou oxydes-LI mises en jeu dans ce type de solvant et enfin il présente les réactions catalytiques étudiées dans le cadre de ce travail.

Le **second chapitre** est consacré à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques utilisés tout au long de cette étude. Pour cela, nous avons effectué des mesures de viscosité, de densité et de teneurs en eau des LIs. Afin de confirmer la structure des LIs, des analyses par spectroscopies RMN, Raman et XPS ont été effectuées.

Le **troisième chapitre** porte sur l'élaboration de nanoparticules monométalliques d'or colloïdales et supportées en milieu LI. Après une étude de la stabilité des NPs d'or en milieu LI, nous avons considéré le cas des catalyseurs monométalliques obtenus par dépôt de ces NPs sur un support TiO_2 commercial en milieu LI. Les performances des catalyseurs ont été étudiées en hydrogénation sélective du butadiène en butènes.

Le **quatrième chapitre** se concentre sur l'élaboration de nanoparticules bimétalliques supportées à base d'or et de palladium, en milieu liquide ionique et sur l'influence de leur nanostructuration en hydrogénation sélective du butadiène.

Le **cinquième et dernier chapitre** porte sur la synthèse de dioxyde de titane en milieu liquide ionique et sur l'effet de la nature du support (structure et texture) sur l'activité en oxydation du CO après dépôt de la phase active (Au) par une méthode conventionnelle en phase aqueuse (DPU).

Références bibliographiques

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **2**, 405-408.
2. M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota and Y. Nakahara, *Chem. Express*, 1988, **3**, 159-162.
3. G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalysis by gold*, Imperial College Press, London, 2006.
4. C. W. Corti, R. J. Holliday and D. T. Thompson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **291**, 253-261.
5. G. M. Schwab, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 166-171.
6. J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.*, 1977, **10**, 15-20.
7. N. Macleod, J. M. Keel and R. M. Lambert, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **261**, 37-46.
8. N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati and A. Villa, *Catal. Lett.*, 2005, **99**, 181-185.
9. C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta and L. Prati, *Catal. Today*, 2005, **102-103**, 203-212.
10. P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1917-1923.
11. R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845-910.
12. B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells and G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.* , 1966, 223-236.
13. K. P. De Jong, *Synthesis of solid catalysts*, Wiley-VCH, 2009.
14. L. Luza, A. Gual, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, S. S. X. Chiaro and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 2471-2478.
15. N. El Kolli, L. Delannoy and C. Louis, *J. Catal.*, 2013, **297**, 79-92.
16. A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, **114**, 10823–10835.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : 7

A. LES LIQUIDES IONIQUES 12

I. Généralités 12

II. Les sels d'imidazolium 14

1) Synthèse 14

2) Propriétés 15

a) Point de fusion 15

b) Stabilité thermique 15

c) Viscosité 17

d) Densité 18

e) Polarité 19

f) Miscibilité avec d'autres solvants 19

III. Les Deep Eutectic Solvents 21

IV. Conclusion 23

B. SYNTHESE DE MATERIAUX EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE 24

I. Synthèse de nanoparticules métalliques 24

1) Réduction de précurseurs métalliques dans les LIs 24

a) Rôle du LI 24

b) Choix de l'agent réducteur 25

c) Méthodes électrochimiques 26

d) Méthodes photochimiques 27

2) Décomposition de précurseurs organométalliques dans les LIs 27

3) Synthèse de NPs par irradiation laser 27

4) Synthèse de NPs métalliques en phase aqueuse ou organique suivie de leur transfert vers un LI 28

II. Elaboration de catalyseurs hétérogènes (ou homogènes supportés) 29

1) Différentes stratégies de synthèse 29

a) Dépôt du précurseur et réduction consécutive 29

b) Réduction du précurseur et dépôt 30

c) Réduction du précurseur et synthèse in-situ du support 30
2) Catalyseurs homogènes supportés = SILPC (Supported Ionic Liquid Phase Catalyst) 31
III. Synthèses de supports oxydes : le dioxyde de titane TiO_2 ..... *33*
1) Généralités : synthèse en milieu aqueux 33
a) Anatase 33
b) Rutile 33
c) Brookite 34
2) Milieu LI 34
IV. Conclusion *37*
C. INTERACTIONS METAL-LIQUIDE IONIQUE ET OXYDE-LIQUIDE IONIQUE 38
I. Interactions entre nanoparticules métalliques et liquides ioniques *38*
1) Stabilisation stérique 38
2) Stabilisation cationique 39
3) Stabilisation anionique 41
4) Stabilisation anionique et cationique 42
5) Stabilisation électronique et stérique 43
II. Interactions impliquant les surfaces d'oxydes *45*
1) Interactions surface oxyde/liquide ionique 45
2) Compétition : interactions surface d'oxydes/LI vs surface de NPs/LI 47
III. Conclusion *48*
D. REACTIVITE CATALYTIQUE 49
I. Introduction générale *49*
II. Hydrogénation sélective du butadiène en butènes *49*
1) Introduction 49
2) Catalyseurs monométalliques à base d'or 51
3) Catalyseurs bimétalliques à base d'Au-Pd 52
III. Oxydation du monoxyde de carbone (CO) *54*
1) Introduction 54
2) Taille des particules 54
3) Influence de la méthode de préparation pour des catalyseurs Au/TiO_2 55
4) Nature du support 56
IV. Conclusion *58*

E. CONCLUSION GENERALE..... 59
F. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 61

A. Les liquides ioniques

I. Généralités

Les liquides ioniques (LIs) sont une classe de solvants aux propriétés uniques et modulables. Ils se caractérisent notamment par une pression de vapeur saturante négligeable,[1-4] une très grande stabilité chimique et thermique et une capacité à dissoudre une grande variété de composés organiques et inorganiques.[2, 5] Ces propriétés font d'eux une alternative intéressante aux solvants organiques volatils[2, 6] dans des domaines tels que la catalyse ou dans des réactions organiques et électrochimiques.[7]

Les LIs sont des sels de faible point de fusion (inférieur à 100°C)[4, 8] donc souvent liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'un réseau étendu de cations organiques (du type imidazolium, ammonium, pyridinium ou phosphonium) et d'anions généralement inorganiques (du type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate ou halogénure)[2, 8] reliés entre eux par des liaisons hydrogènes.[9, 10]

Le nombre de combinaisons entre anions et cations susceptibles de donner lieu à des LIs est très grand (supérieur à [10^{14}]).[2] De ce fait, les LIs sont parfois décrits comme des solvants largement adaptables (« Task-specific » ou « designer solvents »).[2]

Dans la suite du travail, nous utiliserons plusieurs nomenclatures pour représenter les LIs à base d'imidazolium qui sont expliquées avec le Schéma 1.

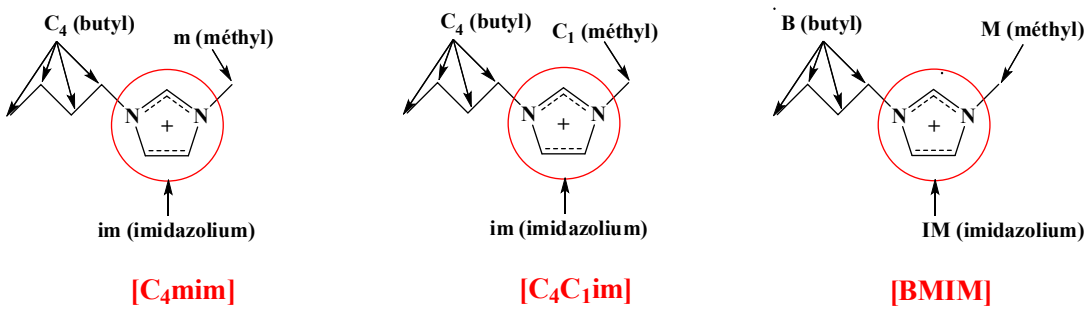


Schéma 1. Trois nomenclatures différentes pour le même LI (1-butyl-3-méthylimidazolium).

Les LIs se caractérisent par une ségrégation de domaines polaires et non-polaires, illustrés sur la Figure 1.[11, 12] Les domaines polaires se présentent sous la forme d'un réseau

tridimensionnel de canaux ioniques alors que les domaines non-polaires sont constitués d'une microphase dispersée (pour les chaines alkyles courtes du type éthyl) ou continue (pour les chaines alkyles plus longues : hexyl, octyl, dodécyl).[9]

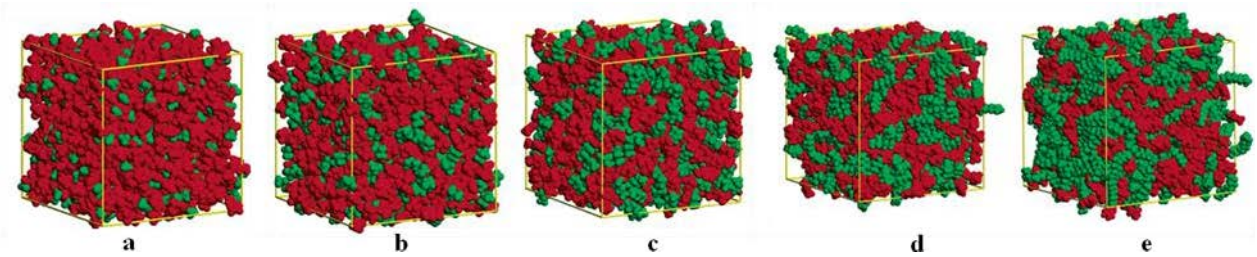


Figure 1. Représentation des domaines polaires (rouges) et non-polaires du LI [$C_n$mim][PF_6] en fonction de la longueur de la chaine alkyle n avec a) [C_2mim][PF_6], b) [C_4mim][PF_6], c) [C_6mim][PF_6], d) [C_8mim][PF_6], e)[C_{12}mim][PF_6].[9]

Cette ségrégation en domaines polaires et non-polaires a une grande influence sur leurs propriétés de solvatation et sur leur capacité à interagir avec différentes espèces. Les espèces polaires sont préférentiellement dissoutes dans les domaines polaires et les espèces non-polaires dans les domaines non-polaires.[11-16]

Les LIs à base d'imidazolium ont été très étudiés dans la littérature mais présentent quelques inconvénients tels qu'une toxicité potentielle[17, 18] une faible biodégradabilité et un coût élevé. De ce fait, une nouvelle classe de solvants aux propriétés similaires a émergé avec l'introduction des Deep Eutectic Solents (DES).[19] Les deux types de solvant seront étudiés au cours de ce travail.

Il est intéressant de présenter dans la suite de ce chapitre les grandes méthodes de préparation des LIs ainsi que les propriétés physicochimiques qui font d'eux des solvants attractifs.

II. Les sels d'imidazolium

Afin de faciliter le choix du LI suivant le type d'application, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques des LIs existants dans la littérature. Nous présenterons essentiellement des résultats tirés de la littérature pour les sels d'imidazolium.

1) Synthèse

Il existe deux grandes méthodes de préparation des LIs schématisées ci-dessous (Schéma 2).[20]

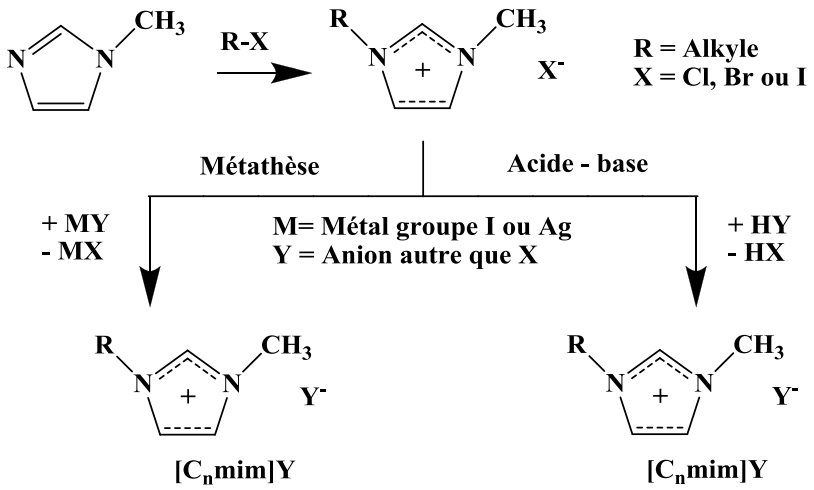


Schéma 2. Préparation générale des LIs à base d'imidazolium.[20]

[$C_n$mim] = 1-alkyl-3-méthylimidazolium (C_n = alkyl),

[BF_4] = tétrafluoroborate, [OTf] = trifluorométhanesulfonate,

[NTf_2] = bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et [PF_6] = hexafluorophosphate.

Dans les deux cas, la première étape consiste en la formation d'un sel halogéné par alkylation à partir d'un halogénure et d'un alkyle. Ensuite, l'une des voies implique la métathèse du sel halogéné avec des sels d'argent ou un sel métallique alcalin comme $NaBF_4$. On obtient alors des sels variés tels que les tétrafluoroborates d'imidazolium. La deuxième voie consiste en des réactions d'échange anionique par ajout de solutions acides (ex : acide trifluorométhanesulfonique), permettant par exemple de former des triflates d'imidazolium. Malgré des tentatives d'extraction dans l'eau, les halogénures sont très difficiles à éliminer complètement.

La synthèse peut aussi se faire par alkylation d'un azole (Schéma 3) avec par exemple des sulfates de dialkyles ou des triflates d'alkyle pour donner lieu à des LIs à base de triflate

ou de sulfate d'alkyle.[21] Cette méthode rapide et peu couteuse ne permet cependant pas de préparer une grande variété de LIs.

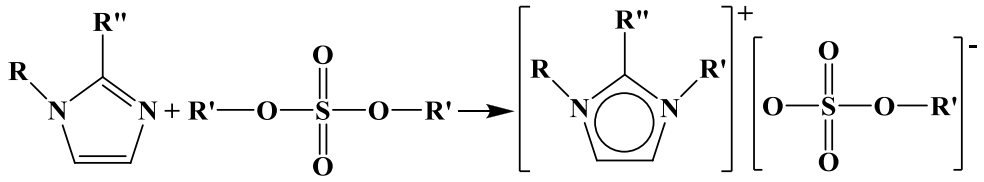


Schéma 3. Préparation des LIs à base d'imidazolium non halogénés.[21]

2) Propriétés

a) Point de fusion

Le point de fusion des LIs (généralement déterminé par calorimétrie différentielle à balayage) et leur stabilité thermique sont des données importantes qui permettent de définir l'intervalle de température dans lequel il est possible d'utiliser un LI comme solvant.

En règle générale, l'augmentation de la chaine alkyle conduit à une diminution du point de fusion[22] (Tableau 1, comme lorsque l'on passe de 4 à 5 ou de 16 à 18). Il n'y a en revanche pas de corrélation claire pour les anions entre la capacité à former des liaisons hydrogènes et le point de fusion. [C_4mim][PF_6] (ou BMIMPF_6) et [C_4mim][OTf] (ou BMIMOTf) sont les deux sels d'imidazolium utilisés pour la préparation des matériaux dans le cadre de ce travail. Leurs points de fusion respectifs sont de 11°C et de 16°C.

b) Stabilité thermique

La décomposition thermique des LIs dépend fortement de leur structure. Des analyses thermogravimétriques (ATG) suggèrent que la plupart des LIs présentent une grande stabilité thermique et commencent généralement à se dégrader autour de 400°C avec une très faible pression de vapeur en dessous de leur température de décomposition. Cette décomposition thermique est endothermique en présence d'anions inorganiques et exothermique en présence d'anions organiques.

Meine et al.[23] ont étudié la stabilité à long terme de quelques LIs à base d'imidazolium ([C_4mim]Cl, [C_2mim]Cl, [C_4mim][CH_3SO_3] et [C_4mim][Tf_2N]). Les analyses de spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray ont montré que les alkylimidazoles sont les produits de décomposition les plus importants.

N°	Liquide ionique	Rapport molaire sel : DLH	Point de fusion (°C)
1	[C_2mim][I]		79 [24]
2	[*i*-C_3mim][I]		114 [24]
3	[C_1mim][I]		213 [24]
4	[C_2mim][PF_6]		62 [24]
5	[C_3mim][PF_6]		40
6	[*i*-C_3mim][PF_6]		102 [24]
7	[C_1mim][PF_6]		166 [24]
8	[C_4mim][PF_6]		11 [25]
9	[C_6mim][PF_6]		-61 [26]
10	[C_1mim][OTf]		39
11	[C_2mim][OTf]		-9 [22]
12	[C_4mim][OTf]		16 [22]
13	[CF_3CH_2mim][OTf]		45 [22]
14	[C_2C_2im][OTf]		23 [22]
15	[C_4C_2im][OTf]		2 [22]
16	[C_1mim][$AlCl_4$]		125 [7]
17	[C_2mim][$AlCl_4$]		84 [7]
18	[C_3mim][$AlCl_4$]		60 [7]
19	[C_4mim][$AlCl_4$]		65 [7]
20	[C_4C_4im][$AlCl_4$]		55 [7]
21	Urée : chlorure de choline	2 : 1	12 [27]
22	1-Méthylurée : chlorure de choline	2 : 1	29
23	Imidazole : chlorure de choline	7 : 3	56 [28]
24	Glycérol : chlorure de choline	2 : 1	- 40 [29]

Tableau 1. Points de fusions de plusieurs LIs.[7, 22, 24-29]

DLH = Donneur de Liaisons Hydrogènes.

[$C_n$mim] = cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium avec C_n = groupement alkyle,

[i-C_3mim] = 1-isopropyl-3-méthylimidazolium.

Les auteurs ont donc comparé les températures de décomposition obtenues par analyses thermo-gravimétriques (ATG) à la quantité d'imidazoles formés à différentes températures pendant 24h par titrages acide-base potentiométriques. Cette méthode consiste à titrer le LI par une solution de NaOH puis à titrer la quantité d'imidazoles produits par une solution d'HCl.

Ils ont montré que la dégradation en imidazoles commence bien avant la température de décomposition donnée par ATG. En effet, alors que l'ATG donne des températures de dégradation de 278 et 291°C respectivement pour [C_2mim][Cl] et [C_4mim]Cl, les résultats des titrages potentiométriques montrent que ces LIs commencent à se décomposer dès 140°C.

De nombreux paramètres semblent influencer la température de décomposition des LIs à base d'imidazolium comme la présence d'impuretés (l'eau[23] et les halogénures[24, 30] par exemple) mais aussi la nature de l'anion du LI[30-32] ($CF_3SO_3^-$ > PF_6^-> $N(SO_3CF_3)_3$ > BF_4 > Cl, Br dans l'ordre décroissant de stabilité). A l'inverse, l'effet du cation semble insignifiant.[30]

La température de décomposition des LIs utilisés pour la préparation des matériaux dans le cadre de ce travail se situe entre 349[26] et 433°C[33] pour [C_4mim][PF_6] (ou BMIMPF_6) et entre 393[34] et 409°C[33] pour [C_4mim][OTf] (ou BMIMOTf).

c) Viscosité

N°	Liquide ionique	Rapport molaire sel : DLH	Viscosité (cP)
1	[C_2mim][CF_3CO_2]	-	35 [22]
2	[C_2mim][CH_3CO_2]	-	182 [22]
3	[C_4mim][CF_3SO_3]	-	90 [22]
4	[C_4mim][CF_3CO_2]	-	73 [22]
5	[C_4mim][$CF_3CF_2CF_2CO_2$]	-	182 [22]
6	[C_4mim][$CF_3SO_2NSO_2CF_3$]	-	52 [22]
7	[*i*-C_4mim][$CF_3SO_2NSO_2CF_3$]	-	83 [22]
8	[C_4mim][I]	-	1110 [26]
9	[C_4mim][BF_4]	-	219 [26]
10	[C_4mim][PF_6]	-	450 [26]
11	[C_6mim][PF_6]	-	585 [26]
12	[C_8mim][PF_6]	-	682 [26]
13	Urée : chlorure de choline	2 : 1	750 [35]
14	Glycérol : chlorure de choline	2 : 1	259 [35]
15	Eau	-	1[36]
16	Huile de silicone	-	1000[37]

Tableau 2 : Viscosités (à [20°C][22] ou [25°C][26, 35]) pour différents LIs en comparaison avec celles de l'eau[36] et de l'huile de silicone.[37]

DLH = Donneur de Liaisons Hydrogènes.

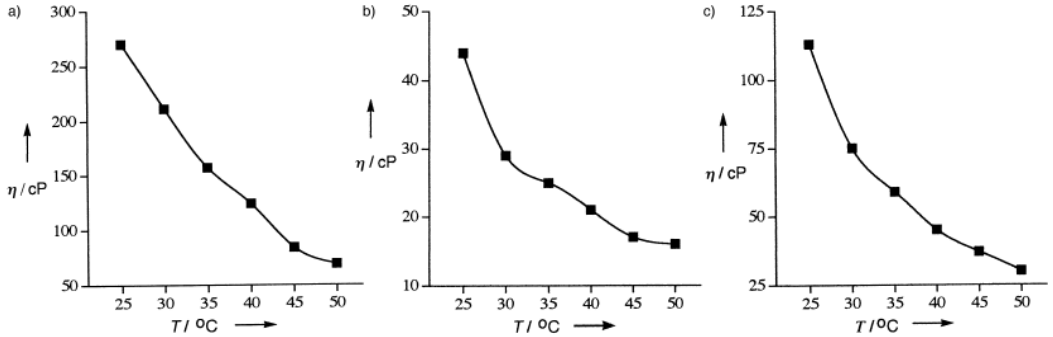


Figure 2. Influence de la température sur la viscosités de a) [C_4mim][PF_6], b) [C_4mim][NTf_2] et c) [$PhCH_2$mim][NTf_2] où [NTf_2] = [$CF_3SO_2NSO_2CF_3$].[38]

La viscosité des LIs (Tableau 2) est de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de fois supérieure à celle de l'eau (1 cP à 25°C)[39] à température ambiante. La viscosité des LIs peut aller jusqu'à des centaines de centipoises pour atteindre des viscosités comparables à celle d'une huile (1000 cP pour l'huile de silicone à température ambiante).[37] Elle dépend de nombreux facteurs.

Au niveau cationique, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (Tableau 2, de 1 à 4 ou de 10 à 12 par exemple) et les ramifications des groupes alkyles (Tableau 2, de 6 à 7) mènent à une augmentation de la viscosité des LIs.[2, 22, 40]

En ce qui concerne la partie anionique, une augmentation de la symétrie de l'anion entraîne une augmentation de la viscosité des LIs (Tableau 2, de 6 à 10 par exemple).[26]

La viscosité diminue sans surprise lorsque la température augmente comme le montre la Figure 2.[38]

d) Densité

N°	LI	Ratio molaire sel : DLH	Densité (g/mL)
1	$[C_4mim][Cl]$		1,08
2	$[C_4mim][I]$		1,44
3	$[C_4mim][BF_4]$		1,12
4	$[C_4mim][PF_6]$		1,36
5	$[C_4mim][NTf_2]$		1,43
6	$[C_4mim][CF_3CO_2]$		1,21 [22]
7	$[C_4mim][CF_3SO_3]$		1,29 [22]
8	$[C_6mim][Cl]$		1,03
9	$[C_6mim][PF_6]$		1,29
10	$[C_8mim][Cl]$		1,00
11	$[C_8mim][PF_6]$		1,22
12	Urée : chlorure de choline	2 : 1	1,25 [35, 41]
13	Glycérol : chlorure de choline	2 : 1	1,18 [29, 42]
14	Glycérol : chlorure de choline	3 : 1	1,20[42]

Tableau 3. Densité (à 25°C) de plusieurs LIs.[26]

Les LIs sont la plupart du temps plus denses que l'eau. L'augmentation de la longueur de la chaine alkyle[26] a une influence sur la densité. En effet, plus la chaine alkyle est longue, plus la densité diminue.[26, 38]

C'est le cas pour [$C_n$mim][Cl] et [$C_n$mim][PF_6] lorsque la longueur de la chaine alkyle passe de 4 à 8 (Tableau 3, n°1, 8, 10 et n°4, 9, 11). Par ailleurs, les sels d'halogénures ont des densités inférieures aux sels contenant un halogénure conjugué (Tableau 3, de 1 à 4).

e) Polarité

La polarité est estimée par mesure de la constante diélectrique statique.

N°	LI	Constante diélectrique (ε)
1	[C_2mim][OTf]	15,2 ± 0,3 [43]
2	[C_4mim][OTf]	12,9 ± 0,5 [44]
3	[C_2mim][BF_4]	12,8 ± 0,6 [43]
4	[C_4mim][BF_4]	11,7 ± 0,6 [43]
5	[C_4mim][PF_6]	11,4 ± 0,6 [43]
6	[C_6mim][PF_6]	8,9 ± 0,9 [43]
7	[$C_4C_1C_1$im][PF_6]	9,4 ± 1,0 [44]
8	[C_2mim][$CH_3CH_2OSO_3H$]	35 ± 1,5 [44]
9	(2-hydroxyethyl)ammonium lactate	85,6 ± 3,0 [44]

Tableau 4. Constante diélectrique pour une série de LIs.[43, 44]

[$C_4C_1C_1$im] = 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium.

Les mesures de constante diélectrique statique effectuées sur une large gamme de LIs donnent des valeurs comprise entre 9 et 86[44] mais elles se situent essentiellement entre 9 et 15 (Tableau 4) pour les LIs les plus utilisés.[43] Ces dernières valeurs correspondent à des milieux modérément polaires tels que les alcools du type n-pentanol (15,1) ou n-octanol (8,8).[43]
La polarité dépend de l'anion du LI. Elle diminue suivant l'ordre suivant : $OTf^- > BF_4^- \approx PF_6^-$ (comme le montre la comparaison entre les n° 2, 4 et 5, Tableau 4). Ces valeurs restent néanmoins très proches.[43] La longueur de la chaine alkyle a aussi une influence sur la constante diélectrique statique.[43, 44] En effet, ε diminue lorsque l'on passe de [C_2mim][OTf] à [C_4mim][OTf] ou bien de [C_2mim][BF_4] à [C_4mim][BF_4] (Tableau 4, de 1 à 2 ou de 3 à 4).

f) Miscibilité avec d'autres solvants

Les LIs sont généralement miscibles avec des liquides ayant une constante diélectrique moyenne à forte tels que les alcools et cétones, le dichorométhane (ε = 8,9), le THF (ε = 7,6). Par exemple, [C_4mim]][BF_4] (Tableau 4, ε = 11,7) est miscible avec l'acétonitrile (ε = 35,9) ou le 1,4-diméthoxyéthane (ε = 7,2) mais pas avec le toluène (ε = 2,4) ou le 1,4-diméthylbenzène (ε = 2,3).[45]

Seddon et al.[45] ont montré qu'à température ambiante, tous les LIs $[C_n mim][PF_6]$ et $[C_n mim][(CF_3SO_3)_2N]$ ne sont pas miscibles avec l'eau ($\varepsilon = 78,5$)[46] à l'inverse de tous les LIs à base d'halogénures, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate. Les LIs à base de $[BF_4]^-$ et $[CF_3SO_3]^-$ se positionnent entre les deux selon la longueur de la chaine alkyle. En effet, $[C_2mim][BF_4]$ et $[C_4mim][BF_4]$ sont complètement miscibles avec l'eau alors que $[C_n mim][BF_4]$ donne lieu à des mélanges biphasiques quand $n > 4$.

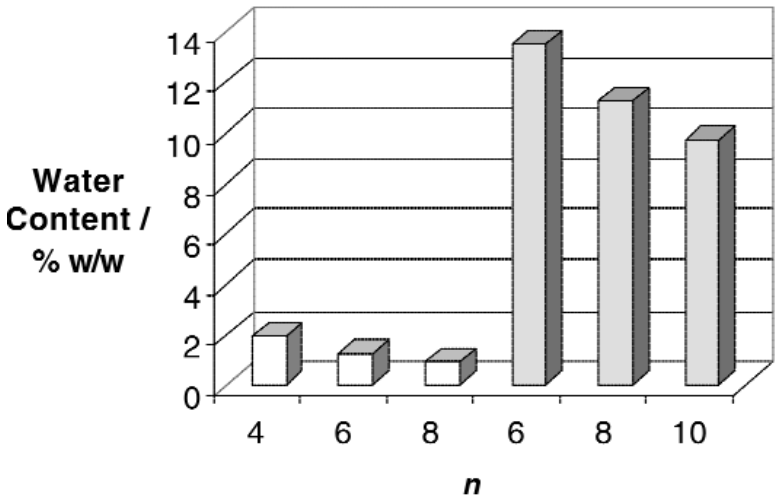


Figure 3. Teneur de saturation en eau à 22°C pour $[C_n mim][PF_6]$ (n = 4 à 6) (blanc) et pour $[C_n mim][BF_4]$ (n = 6 à 10) (gris).[45]

Les hexafluorophosphates de 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont généralement considérés comme hydrophobes dans la littérature alors que certaines études ont montré qu'ils pouvaient absorber des quantités non négligeables d'eau (Figure 3). Cependant les LIs à base de $[PF_6]^-$ absorbent moins d'eau que ceux à base de $[BF_4]^-$ et leur miscibilité avec l'eau diminue lorsque la longueur de la chaine alkyle augmente (Figure 3).

III. Les Deep Eutectic Solvents

Les Deep Eutectic Solvents (DES) ou solvants eutectiques profonds se caractérisent par des propriétés similaires aux LIs présentés précédemment. Ils sont néanmoins plus respectueux de l'environnement (non toxiques, non inflammables, biodégradables ...). L'auto-assemblage de deux composants purs et bon marché via la formation de liaisons hydrogènes donne lieu à des mélanges eutectiques liquides à des températures inférieures à 150°C.[19] Les DES sont généralement constitués de sels d'ammonium quaternaire (ex : le chlorure de choline) et d'un donneur de liaison hydrogène (ex : l'urée). Les DES ne peuvent être considérés comme des LIs stricto sensu puisque les deux composants qui les constituent ne sont pas des ions. Ils seront tout de même désignés par le terme général LI dans la suite de ce travail, du fait de leurs propriétés similaires.

Les mélanges eutectiques se caractérisent par des points de fusion inférieurs à ceux des sels purs qui les constituent comme le montre la Figure 4. Le point de fusion dépend bien évidemment de la composition molaire du mélange. Pour un mélange à base de chlorure de choline et d'urée, le point de fusion le plus bas (12°C) a été obtenu pour un rapport molaire urée sur chlorure de choline de 2.[27] Cette diminution du point de fusion est expliquée par la formation de liaisons hydrogènes entre les anions halogénés et le donneur de liaisons hydrogènes (ici, l'urée).[47]

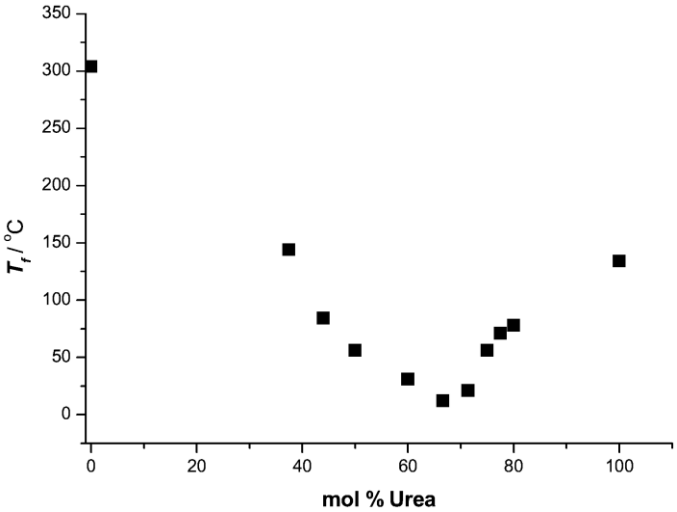


Figure 4. Point de fusion d'un mélange chlorure de choline/urée en fonction de la composition molaire en urée.[27]

Pour les DES, tout comme pour les sels d'imidazolium, peu de LIs sont réellement liquides à température ambiante (Tableau 1) et les DES présentent des points de fusion relativement proches de ceux des LIs à base d'imidazolium. Ainsi, le point de fusion obtenu pour le mélange urée/chlorure de choline (Figure 4, 12°C pour un rapport molaire urée/chlorure de choline de 2) est proche des valeurs obtenues pour [C_4mim][PF_6] (11°C) et [C_4mim][OTf] (16°C) (Tableau 1).

La viscosité des DES se situe dans la gamme haute (Tableau 2) de celle des sels d'imidazolium. Le DES utilisé dans ce travail est ainsi bien plus visqueux (750 cP) que les deux autres LIs à base d'imidazolium utilisés (450cP pour [C_4mim][PF_6] et 90 cP pour [C_4mim][OTf]). La viscosité élevée des DES est attribuée à la présence d'un vaste réseau de liaisons hydrogènes entre les composants du solvant, ce qui diminue la mobilité des espèces constituant le DES.[19]

Tout comme pour les LIs à base d'imidazolium, la densité des DES (Tableau 3) est plus grande que l'eau. Un changement de rapport molaire dans la composition du DES influence cette densité. Ainsi, la densité évolue de 1,18 à 1,20 g/mL lorsque le rapport molaire du mélange glycérol/chlorure de choline passe de 2 à 3 (Tableau 3).

IV. Conclusion

Il est possible de moduler les propriétés des LIs en jouant sur leur composition (longueur de la chaine alkyle, ramification, type d'anion ou de cation etc …). A l'inverse des milieux aqueux pour lesquels les conditions de réaction sont moins ajustables, en milieu LI, il est par exemple possible de travailler dans des gammes de température plus larges en choisissant le bon candidat.

Les LIs présentent par contre une viscosité élevée qui peut constituer un frein lors de leur l'utilisation (opérations de filtration par exemple). Mais cette viscosité peut être contrôlée en jouant sur la température du milieu réactionnel.

Par ailleurs, la constante diélectrique non négligeable de ces solvants permet de solubiliser la plupart des précurseurs métalliques utilisés pour préparer des catalyseurs hétérogènes.

Enfin, l'utilisation de LIs du type DES, bon marché et non toxiques, permet de contourner les limitations des LIs à base de sels d'imidazolium (potentiellement toxiques et très onéreux).

B. Synthèse de matériaux en milieu liquide ionique

Les propriétés physicochimiques des LIs, en particulier à base d'imidazolium ont été exploitées pour la synthèse de matériaux. Nous allons dans cette partie faire un tour d'horizon des préparations de matériaux en milieu LI. Nous aborderons tout d'abord la synthèse de nanoparticules métalliques puis l'élaboration de catalyseurs hétérogènes ou homogènes supportés pour finir avec la synthèse de supports oxydes tels que TiO_2.

I. Synthèse de nanoparticules métalliques

La préparation des NPs métalliques en milieu LI peut se faire suivant les quatre grandes méthodes suivantes: a) réduction de précurseurs à base de complexes de métaux de transition, b) décomposition de complexes organométalliques, c) irradiation laser de précurseurs métalliques, d) transfert de phase de NPs pré-synthétisées dans l'eau ou dans un autre solvant organique vers le LI.[48] Ces quatre méthodes vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

1) Réduction de précurseurs métalliques dans les LIs

La synthèse de NPs de métaux de transition en milieu LI par réduction de complexes ou sels métalliques solubles se fait généralement à l'aide d'agents réducteurs (AR) chimiques ou électrochimiques.

a) Rôle du LI

La structure de LIs à base d'imidazolium, solides à température ambiante a été étudiée par DRX.[49] Les résultats montrent que ces solides sont constitués d'un réseau étendu de cations et d'anions reliés entre eux par liaisons hydrogènes via les hydrogènes aromatiques du cycle imidazolium mais aussi via les atomes d'hydrogène des groupements méthyles directement liés au cycle. Chaque cation est entouré d'au moins trois anions et *vice-versa*. Il a été accepté que cette structure est aussi applicable en phase liquide.

La structuration des LI mène à une ségrégation de domaines polaires et non-polaires[11, 12] qui définissent un réseau tridimensionnel de canaux ioniques (domaines polaires) coexistant avec des domaines non-polaires dont la taille dépend de la longueur de la chaine alkyle portée par le cation imidazolium.[49]

Il a été proposé que la taille et la forme des NPs obtenues par réduction de complexes métalliques en milieu LI dépendait ainsi fortement de la structuration du LI puisque les précurseurs polaires se concentrent préférentiellement dans les domaines polaires et les espèces non-polaires dans les domaines non-polaires des LI.[10] Le processus de croissance des NPs étant contrôlé par la concentration locale en précurseur, il est limité par la taille des domaines polaires ou apolaires du LI.[13, 14, 48]

Un exemple a été fourni par Gutel et al.[13, 14] qui ont synthétisé des NPs de Ru en milieu LI ($[C_n mim][NTf_2]$ avec n = 2,4,6,8,10) par décomposition du précurseur neutre (apolaire) Ru(COD)(COT) (cod=1,5-cyclooctadiène, cot=1,3,5-cyclooctatriène) sous H_2. Les résultats ont montré une corrélation linéaire entre la longueur de la chaine alkyle pour un nombre de carbone n passant de 4 à 8 et la taille des NPs. Cette taille augmente de 1,1 à 2,3 nm lorsque l'on passe de n = 4 à 8. Les auteurs attribuent l'absence d'agrégation des NPs à l'organisation tridimensionnelle des LIs.[14]

L'influence de l'anion du LI sur la synthèse de NPs a aussi été reportée. Le chauffage d'un mélange contenant $AgNO_3$, de l'éthylène glycol (AR) et un LI a mené à la formation de nanostructures anisotropes d'argent. Des nanofils, nanocubes et nanooctaèdres ont respectivement été obtenus dans $[C_4mim][MeSO_4]$, $[C_4mim][Cl]$, et $[C_4mim][Br]$.[50] Selon les auteurs, la morphologie des nanostructures est liée à la stabilisation par les LIs dues à leur capacité d'auto-organisation.

b) Choix de l'agent réducteur

Les AR à base d'hydrures sont très utilisés dans la littérature pour réduire des précurseurs métalliques en milieu LI. Par exemple, la réduction d'$HAuCl_4$ par $NaBH_4$ dans $BMIMPF_6$ avec [51-54] ou sans eau[55, 56] mène à des NPs d'or de forme sphérique irrégulière et de taille comprise entre 2 et 6 nm. Le LI joue généralement le rôle d'agent stabilisant et/ou d'agent structurant (par le contrôle des propriétés de surface des NPs).

L'hydrazine monohydratée est également utilisée pour la réduction des précurseurs métalliques. A l'inverse du borohydrure de sodium ($NaBH_4$) qui peut laisser des sous-produits difficiles à extraire (Na et B), l'hydrazine ne génère que des sous-produits non réactifs. Elle a notamment été utilisée pour la synthèse de NPs d'or par réduction du précurseur

$HAuCl_4,3H_2O$ dans un LI à base d'éther (méthanesulfonate de 1-triéthylène glycol monométhyl éther-3-méthylimidazolium).[57]

De nombreux groupes ont eu recours à des AR plus doux tels que les ascorbates et/ou citrates pour l'obtention de NPs d'or de diverses tailles et morphologies en milieu LI (nanobâtonnets,[58] nanosphères de 23 à 98 nm,[51] nanoparticules anisotropes[53] sous forme de sphères, framboises, flocons ou dendrites) par réduction d'$HAuCl_4$.

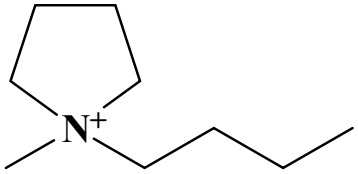
L'hydrogène moléculaire est un autre AR doux utilisé dans la littérature.[13, 59] Cependant, sa faible solubilité dans les LIs entraîne des problèmes de transport, ce qui limite son utilisation.[60]

Certains LIs portent eux-mêmes une fonction réductrice. C'est notamment le cas des sels d'imidazolium hydroxylés. Par exemple, la réduction d'$AgNO_3$ par des LIs hydroxylés (tétrafluoroborate de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylimidazolium) en présence d'eau a donné des NPs d'Ag quasi-sphériques de 2 et 4 nm de diamètre suivant l'équation ci-dessous.[61]

$$2Ag^{+}+[R\text{-}Im\text{-}CH_2CH_2OH]X \rightarrow 2Ag^{0}+[R\text{-}Im\text{-}CH_2CHO]X+2H^{+}$$

c) Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont les méthodes de préparation de NPs les plus propres puisque seuls des électrons entrent en jeu. De nombreux LIs sont ainsi utilisés comme alternative aux bains galvaniques toxiques (de cyanure par exemple) pour l'électrodéposition de nanomatériaux. Ainsi, des films nanocristallins et des nanofils d'argent (200 nm x 3 µm) ont été obtenus par électroréduction d'AgOTf dans $[C_2mim][OTf]$.[62]



$X = CF_3SO_3^-$ ou
$X = N(SO_2)_2(CF_3)_2^-$

Schéma 4. Structure du LIs à base du cation 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium $[C_1C_4P]^+$.

Par ailleurs, des nanocristallites de Cu et Al (respectivement de 30 et 40 nm) ont été obtenus suivant le même procédé respectivement dans le trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium ([C_1C_4P][OTf]) et dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium ([C_1C_4P][NTf_2]) (Schéma 4).[63]

d) Méthodes photochimiques

D'autres méthodes de réduction induites par irradiation permettent d'éviter la génération de sous-produits autres que ceux issus du précurseur métallique. Ainsi, de grosses particules d'or anisotropes pouvant atteindre 1 à 100 µm en taille suivant les conditions de réaction (temps, concentration en réactifs) ont été synthétisées par réduction photo-induite (lumière UV, environ 254 nm) du précurseur métallique ($HAuCl_4$, $4H_2O$) dans un mélange [C_4mim][BF_4]/acétone.[64] La réduction et la croissance des NPs semblent être dues à la génération d'espèces radicalaires du type $(CH_3)_2C^{\bullet}OH$.

2) Décomposition de précurseurs organométalliques dans les LIs

La décomposition thermique ou photolytique[15] de carbonyles métalliques en milieu LI mène à la préparation simple et propre de NPs métalliques. En effet, le seul sous-produit formé est le CO gazeux qui est très peu soluble dans les LIs donc facile à extraire du milieu. Des NPs de Co de 7,7 ± 1,2 nm ont notamment été synthétisées par décomposition du précurseur [$Co_2(CO)_8$] dans le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([C_4mim][NTf_2]) à 150°C. Les NPs obtenues dans le tétrafluoroborate de 1-décyl-3-méthylimidazolium ([C_1C_{10}mim][BF_4]) sont plus petites (4,5 ± 0,6 nm), ce qui suggère que la taille des NPs peut être contrôlée par le type de LI sans qu'aucune rationalisation ne soit apportée.[65]

3) Synthèse de NPs par irradiation laser

L'irradiation laser de particules métalliques de grande taille entraîne leur fragmentation, générant ainsi de plus petites particules de forme plus régulière.[66, 67] Gelesky et al.[67] ont ainsi synthétisé des petites NPs de Pd^0 et Rh^0 (Φ_{Pd} = 4,2 ± 0,8 nm ; Φ_{Rh} = 7,2 ± 1,3 nm) dans $BMIMPF_6$. Pour cela, ils ont procédé à une irradiation laser in situ (λ = 532 nm) de gros agrégats de Pd et de Rh.

4) Synthèse de NPs métalliques en phase aqueuse ou organique suivie de leur transfert vers un LI

Le but de cette méthode est d'obtenir des NPs de taille et de forme contrôlées par des méthodes conventionnelles en phase aqueuse puis de les transférer en milieu LI, de manière à pouvoir procéder, par exemple, à des réactions catalytiques dans ce nouveau milieu.[68]

Des nanoparticules d'or de 48,1 nm ont été synthétisées en milieu aqueux par réduction de $HAuCl_4$ par des ions citrates.[69] L'ajout d'un surfactant (le bromure de tétradecyltriméthylammonium ou TTAB) dans la phase aqueuse s'est révélé nécessaire pour limiter le phénomène d'agrégation des NPs. Une agitation vigoureuse du mélange ainsi formé avec l'eau a permis le transfert total des NPs du milieu aqueux vers le LI.

II. Elaboration de catalyseurs hétérogènes (ou homogènes supportés)

Nous avons mentionné l'utilisation des LIs pour la préparation de NPs métalliques en solution. Les LIs jouent le rôle de solvant, d'agent stabilisant et/ou d'agent structurant. Cependant, l'utilisation de liquides ioniques en tant que solvant pour la synthèse de catalyseurs supportés à base de NPs *supportées* a été très peu étudiée.[70-72]

D'autre part, l'utilisation des LIs a connu un intérêt important pour l'hétérogénéisation des systèmes homogènes[73] afin de combiner les avantages des catalyseurs homogènes (grande activité et grande sélectivité) avec ceux des catalyseurs hétérogènes (grandes interfaces de réaction et facilité de séparation des produits).

Les différentes stratégies de synthèses des catalyseurs hétérogènes seront tout d'abord décrites. Elles seront suivies du cas des catalyseurs homogènes supportés.

1) Différentes stratégies de synthèse

Les grandes méthodes de préparation de catalyseurs hétérogènes (à base de NPs supportées) en milieu LI ont été reportées par Ma et al.[74] Quelques exemples sont décrits ci-dessous.

a) Dépôt du précurseur et réduction consécutive

La première méthode consiste à mélanger le précurseur métallique, le support et le liquide ionique en même temps. Huang et al.[75] ont ainsi préparé une suspension en mélangeant un précurseur de Ru ($RuCl_3$), un support SiO_2 mésoporeux (SBA-15), un LI (lactate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium (TMGL)) (Schéma 5) et un co-solvant (méthanol). Après séchage de cette suspension sous vide, la réduction du précurseur de Ru sous H_2 à 150°C a donné lieu à des NPs de Ru de 2 à 5 nm.

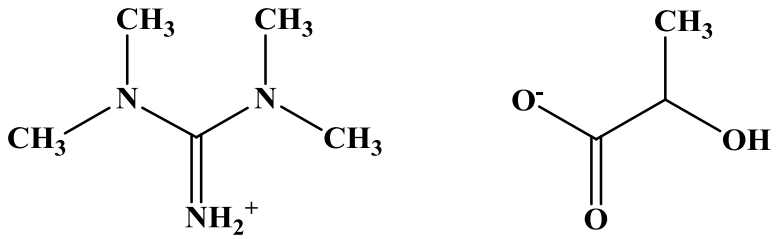


Schéma 5. Lactate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium ou TMGL.

Après décomposition du LI à 220°C, le catalyseur à base de Ru a été utilisé en hydrogénation du benzène en cyclohexane. Le catalyseur est très actif (TOF = 85,3 $mol_{benzène}.mol^{-1}_{Ru}.h^{-1}$ à 20°C, 1 MPa) et reste actif après 5 runs consécutifs.

b) Réduction du précurseur et dépôt

Dans la deuxième méthode, les nanoparticules sont d'abord synthétisées puis déposées sur un support en milieu LI. Huang et al.[74, 76] ont ainsi synthétisé des NPs de Pd en dissolvant le précurseur ($Pd(OAc)_2$) dans un mélange contenant du tétrafluorofurane, du méthanol et le LI (TMGL). Après ajout de l'AR (hydrazine), des NPs de Pd de 1 à 2 nm en taille ont été obtenues. Le support (tamis moléculaire avec Si/Al = 1:1) a ensuite été introduit, suivi d'une évaporation des solvants organiques. Les catalyseurs ont été testés en hydrogénation du cyclohexène, du 1-hexène et du 1,3-cyclohexadiène en absence de solvant. Ces catalyseurs donnent des activités bien meilleures que leurs homologues homogènes (systèmes biphasiques à base de NPs de Pd protégées par de la phénanthroline en milieu LI ou NPs de Pd non supportées en milieu LI). De plus, ces catalyseurs sont très sélectifs en hydrogénation du cyclohexadiène en cyclohexène. Certains catalyseurs ont pu être réutilisés pour cinq runs supplémentaires. Les auteurs suggèrent l'existence d'effets de synergie entre les NPs, le LI et le tamis moléculaire, contribuant à l'amélioration de l'activité, la sélectivité et de la durabilité des catalyseurs.

c) Réduction du précurseur et synthèse in-situ du support

Dans une troisième méthode, les nanoparticules sont préparées et stabilisées en milieu LI avant la formation *in-situ* du support. En effet, la faculté des LIs à dissoudre des composés organiques et inorganiques, leur faible volatilité et leur capacité à stabiliser des colloïdes métalliques permet de préparer des supports de type gels contenant des NPs supportées de tailles contrôlées.[77]

Ainsi, des catalyseurs Pd/SiO_2 ont été préparés par réduction de l'acétate de Pd(II) par la triphénylphosphine dans le LI $[C_4mim][NTf_2]$, à 80°C pendant 20 min. Suite à cette réduction, un gel de silice a été formé à partir de $Si(OEt)_4$ et d'acide formique.

Les catalyseurs obtenus présentent des conversions totales en hydrogénation du cinnamaldéhyde en alcool cinnamyl et dans la réaction de couplage de Heck de l'iodobenzène en acrylate de butyle. Après recyclage du catalyseur, on observe une perte d'activité mais la bonne sélectivité est conservée.[77]

Dash et al.[70] ont utilisé une méthode similaire mais les NPs ont été préparées au préalable dans un solvant conventionnel. Des NPs d'or ont été synthétisées par réduction d'$HAuCl_4$ par le $NaBH_4$ en présence de polyvinylpyrolidone (PVP) dans du méthanol. Les auteurs ont ensuite procédé à l'encapsulation des NPs formées ex situ dans des xérogels de TiO_2 formés en milieu LI. Pour cela, de l'eau a d'abord été ajoutée au sol de NPs d'or préalablement préparées suivie du précurseur de titane (tétraisopropoxide de titane ou TTIP) préalablement dissous dans du méthanol et enfin du LI $[C_4mim][PF_6]$. Un gel est formé au bout de 15 à 20 s. Des NPs de petite taille (5,5 ± 2,3 nm) ont été obtenues après lavage, filtration et séchage. Après calcination à 350°C, on observe un frittage des NPs d'or (8,8 ± 2,5 nm) et une augmentation de la surface spécifique (de 2 à 200 $m^2.g^{-1}$). La faible surface spécifique avant calcination peut s'expliquer par la présence de grandes quantités de PVP piégé au sein du support TiO_2. Le PVP joue ici un rôle double d'agent stabilisant (AS) pour la synthèse des NPs et de porogène pour le matériau sol-gel final.[70]

2) Catalyseurs homogènes supportés = SILPC (Supported Ionic Liquid Phase Catalyst)

Dans ce type de systèmes, un film mince de LI contenant un catalyseur moléculaire ou des NPs métalliques est immobilisé sur la surface d'un support poreux inerte. Le matériau solide d'un point de vue macroscopique peut être manipulé comme un catalyseur hétérogène et peut être utilisé dans des processus fonctionnant en continu. Durant ce processus, les molécules entrent dans l'espace poreux résiduel du système, se dissolvent dans la phase LI et réagissent au niveau du catalyseur. Les molécules des produits formés diffusent en retour, hors du système poreux et quittent finalement les particules des SILPC.

A titre d'exemple, Mehnert et al.[78] ont procédé à l'immobilisation d'un catalyseur homogène d'hydrogénation dans une phase LI, à la surface d'un support conventionnel (SiO_2). Après dissolution d'un complexe de Rh ($[Rh(NBD)(PPh_3)_2]PF_6$ (NBD = norbornadiène, PPh_3 = triphénylphosphine) dans un mélange acétone/liquide ionique ($[C_4mim][PF_6]$), un gel de silice a été introduit suivi d'une évaporation des composés volatils pour obtenir le système complexe représenté sur le Schéma 6.

Le catalyseur testé en hydrogénation des 1-hexène, cyclohexène et 2,3-diméthyl-2-butène est bien plus actif que son homologue homogène testé dans des réactions biphasiques. Cette bonne activité est attribuée au fait que le LI ne se coordine pas au centre métallique, ce qui

offre une meilleure accessibilité des réactifs aux centres métalliques. De plus, les catalyseurs obtenus présentent une remarquable stabilité à long-terme compte tenu du fait qu'ils ont été réutilisés 18 fois sans perte significative de l'activité.

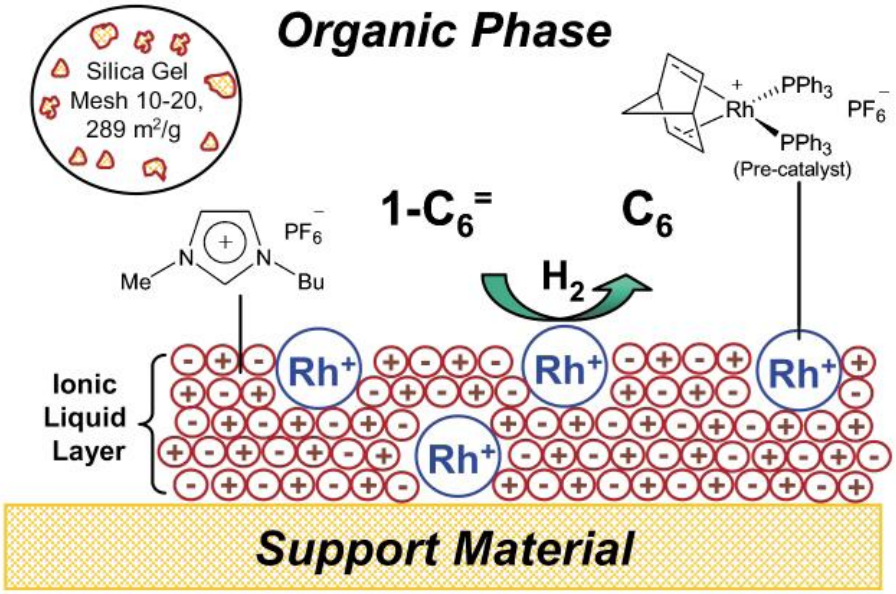


Schéma 6. Exemple de SILPC : immobilisation d'une phase LI ($BMIMPF_6$) contenant un complexe de rhodium dissous sur la surface d'un support modifié.[78]

Une autre méthode consiste à préparer un catalyseur puis à l'imprégner de LI. Arras et al.[79] ont ainsi synthétisé des catalyseurs à base de NPs de Pd supportées (Pd/SiO_2 et Pd/polyaniline) par imprégnation à humidité naissante ou dépôt-précipitation en milieu aqueux. Les catalyseurs testés en hydrogénation du citral sont très sélectifs. Cette grande sélectivité a été attribuée à un rôle crucial joué par l'anion (fluorures ou dicyanamide) dans cette réaction. Dans une autre étude, des catalyseurs commerciaux à base de Ni/SiO_2 imprégnés par un mélange LI (fluorés ou à base de dicyanamide) et de dichlorométhane ont également donné d'excellentes sélectivités en hydrogénation du cyclooctadiène (COD) sans lessivage du LI.[80] Cependant, de faibles activités ont été obtenues qui peuvent s'expliquer par la diminution de la concentration en COD en milieu LI (3 fois moins grande qu'en phase organique) et par une diminution de la surface spécifique des matériaux du fait du remplissage des pores du support par le LI.

III. Synthèses de supports oxydes : le dioxyde de titane TiO_2

1) Généralités : synthèse en milieu aqueux

Depuis sa production commerciale datant du 20ème siècle, le dioxyde de titane est très utilisé comme pigment, dans les crèmes solaires, les peintures, les dentifrices … La découverte en 1972, par Fujishima et Honda, du phénomène de fractionnement catalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 sous rayonnement UV a aussi initié des efforts considérables dans la recherche de matériaux à base de TiO_2 pour de nombreuses autres applications tels que la photocatalyse, [81-90], les batteries au lithium[91] et les cellules solaires sensibles aux colorants.[92-94]

TiO_2 existe sous les trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite. Dans chacune de ces formes, l'atome de Ti est coordiné à 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre distordu et l'atome d'oxygène est partagé par 3 atomes de Ti adjacents. La distorsion de l'octaèdre mène à des différences cristallographiques et à différents arrangements des liaisons Ti-O et Ti-OH à la surface des particules.[95]

De nombreuses méthodes de synthèse permettent de former des NPs de TiO_2 en phase aqueuse dont une partie est décrite ci-dessous suivant le type de phase cristalline désirée. Il est possible d'obtenir sélectivement les trois formes allotropiques à partir du même précurseur : $TiCl_4$, dans des conditions contrôlées où différents mécanismes sont mis en jeu.[96]

a) Anatase

L'ajout d'une base à une solution contenant $TiCl_4$ à un pH compris entre 2 et 6 mène instantanément à la formation d'un précipité amorphe qui évolue vers la phase anatase après une semaine de vieillissement à 60°C.[96, 97] La solubilité du précurseur de titane en conditions acides est très faible et aucun changement de taille de particules n'est observé lors du vieillissement. Ceci montre que le processus de cristallisation se fait par déshydratation et structuration in situ de la phase solide amorphe de départ.

b) Rutile

Lorsqu'une solution de $TiCl_4$ fortement acidifiée par ajout d'un acide non-complexant tel que l'acide perchlorique est chauffée quelques jours à 100°C, des nanobâtonnets de rutile sont progressivement obtenus.[98] L'augmentation de la longueur des nanobâtonnets de rutile

avec l'acidité et la durée de la thermolyse suggère que la formation du rutile se fait suivant un processus de dissolution-cristallisation.

c) Brookite

La thermolyse d'une solution de $TiCl_4$ acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique (1 à 6 mol.L^{-1} dans HCl) à 100°C mène à la formation de NPs de brookite et de rutile, dans des proportions qui dépendent fortement de l'acidité.[98] La nature de la phase cristalline dépend en effet du rapport chlorure/titane dans la mesure où il détermine la spéciation des complexes de titane de départ. Ainsi, lorsque la composition du milieu correspond à la prédominance du complexe neutre $[Ti(OH)_2Cl_2(OH_2)_2]$, environ 80% du solide est constitué de nanoplaquettes de brookite. La présence de deux ligands chlorures dans la sphère de coordination du précurseur oriente les étapes de la condensation permettant la cristallisation préférentielle de la phase brookite. La phase brookite peut aussi être obtenue par thermolyse dans les acides nitrique ou HBr concentrés puisque les nitrate et les bromures sont suffisamment complexants pour former des précurseurs $[Ti(OH)_2X_2(OH_2)_2]$.[99]

2) Milieu LI

A l'inverse des synthèses en milieu aqueux, peu d'études ont été menées sur la synthèse de TiO_2 en milieu LI. Dans ce type de synthèse, les LIs sont utilisés comme solvant, agent structurant et/ou surfactant.

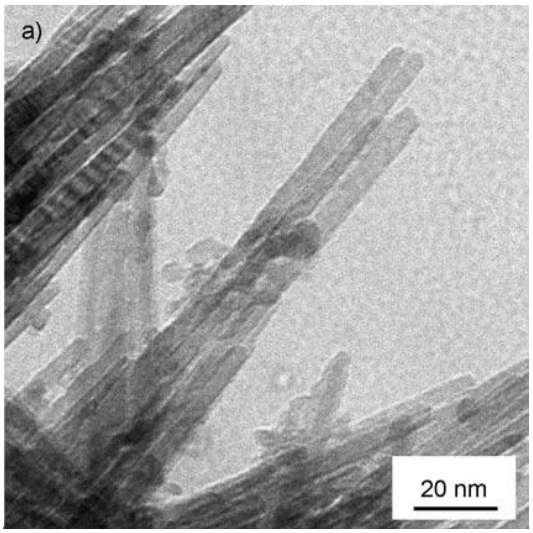


Figure 5. Images MET des nanobâtonnets de rutile après extraction du LI ($[C_2mim][NTf_2]$).[100]

Des nanobâtonnets de rutile (Figure 5) de 130 m²/g de surface spécifique après calcination à 400°C sont ainsi obtenus en mélangeant du $TiCl_4$, de l'eau et un LI ([C_2mim][NTf_2]) à 100°C pendant 14h. Le traitement du solide amorphe obtenu avec de l'isopropanol permet ensuite d'extraire le LI. Les auteurs ont noté une influence de la concentration en eau sur la phase cristalline finale. Si la quantité d'eau augmente sensiblement, l'hydrolyse et la condensation de $TiCl_4$ mène à la formation de l'anatase alors qu'une diminution (en dessous d'une certaine concentration) de la quantité d'eau ne permet pas d'hydrolyser le précurseur de titane.[100]

La même synthèse effectuée dans d'autres LIs : [C_4mim][BF_4], [C_2mim][BF_4] ou [C_{16}mim][Cl] donne de l'anatase à température ambiante. A la différence des autres LIs, [C_1C_2mim][Tf_2N] possède une fonction imide qui interagit fortement avec le TiO_2, ce qui favorise la précipitation du TiO_2 amorphe en rutile.[100]

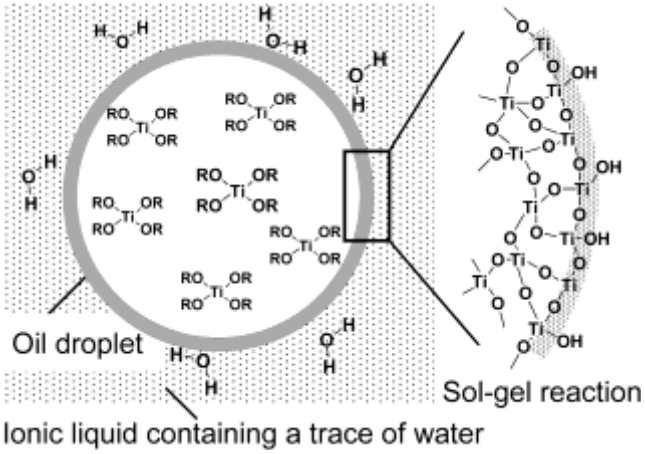


Schéma 7. Processus de formation de microsphères creuses de TiO_2 à l'interface entre une gouttelette d'huile et un LI [C_4mim][PF_6].[101]

Nakashima et al.[101] ont procédé à la synthèse de microsphères de TiO_2 creuses par une méthode sol-gel. Pour cela, ils ont mélangé le LI ([C_4mim][PF_6]) qui contenait des traces d'eau avec du toluène et le précurseur de titane (tétrabutoxyde de titane, $Ti(OBu)_4$). Après centrifugation et filtration, le gel est séché. La faible miscibilité entre le LI et le toluène mène à la formation de microgouttelettes d'huile sous agitation (Schéma 7).

Les auteurs postulent que l'hydrolyse du $Ti(OBu)_4$ contenu dans les gouttelettes, se fait à l'interface huile/LI par l'intermédiaire de traces d'eau contenues dans le LI (Schéma 7). Le matériau amorphe à température ambiante évolue vers la phase anatase après calcination.
La taille des microsphères (3 à 20 µm) peut être contrôlée en jouant sur l'agitation et la température.

Un autre groupe a synthétisé de l'anatase pure de grande surface spécifique (177 m²/g) par voie sonochimique en milieu LI. Pour cela, un mélange constitué de tétraisopropoxyde de titane (TTIP, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) d'eau et de LI (1-(3-hydroxypropyl)-3-méthylimidazolium-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) a été placé dans un bain à ultrasons pendant 9h à température ambiante.[102]

A l'image des exemples présentés ci-dessus, d'autres préparations de TiO_2 ont été effectuées en milieu LI en faisant varier de multiples paramètres tels la température, le temps de réaction, le type de solvant ou encore le type de LI. Les résultats regroupés dans le Tableau 5 montrent qu'il n'y a pas de lien évident entre les caractéristiques du solide obtenu (surface spécifique, polymorphe …) et les conditions expérimentales. L'influence du LI est encore méconnue et relève principalement du domaine de l'observation sans apport de prédiction concrète.

LI	S^1	S^2	T (°C)	t (h)	Ss ($m^2.g^{-1}$)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)	Φ_P (nm)	φ
$[C_4mim][BF_4]$	H_2O/HCl	éthanol	TA	24	497	0,64	5,1	A[103]
$[C_4mim][BF_4]$*	H_2O	-	80	12	554	-	6,3	A
$[C_4mim][PF_6]$	H_2O	isopropanol	TA	0,5	273	0,31	4,5	A[104]
$[C_4mim][Cl]$	H_2O	-	92	3	151	0,26	5,0	A[105]
$[C_2mim][Tf_2N]$*	H_2O	isopropanol	100	14	130	-	3,8	R[100]
$[C_4mim][PF_6]$**	H_2O	Toluène	TA	0,2	-	-	-	A
$[C_3OHmim][Tf_2N]$	H_2O	-	TA	9	177	-	-	A[102]

Tableau 5. Résumé des résultats des synthèses de TiO_2 en milieu LI décrites dans cette partie.

S^1 = solvant ayant permis l'hydrolyse du précurseur, S^2 = solvant additionnel

Précurseur de titane = TTIP sauf pour les synthèses* ($TiCl_4$) et ** ($Ti(OBu)_4$)

φ = phase crystalline où A =Anatase, R = Rutile ; TA = température ambiante

IV. Conclusion

De nombreuses méthodes de préparation de NPs métalliques en milieu LI ont été utilisées dans la littérature. Les méthodes de réduction électrochimique, photochimique ou de décomposition de précurseurs par irradiation laser sont propres puisqu'elles ne produisent pas de sous-produits autres que ceux issus du précurseur métallique. Cependant, ces méthodes de préparation ne sont pas adaptées à notre étude car elles mènent à des grandes tailles de particules (inexploitables en catalyse) et/ou sont difficiles à mettre en œuvre. La décomposition thermique ou photolytique de complexes organométalliques mène, par contre, à de petites de tailles de particules mais elle nécessite l'utilisation de précurseurs métalliques onéreux. Nous avons privilégié dans ce travail l'utilisation d'un agent réducteur à base d'hydrure ($NaBH_4$) qui mène à des NPs de tailles qui se situent dans une gamme compatible pour une application catalytique (2 à 8 nm). Le LI joue le rôle de solvant et d'agent stabilisant.

La structuration du LI en domaines polaires et apolaires a une forte influence sur la formation des NPs puisque les espèces polaires se concentrent préférentiellement dans les domaines polaires et les espèces non-polaires dans les domaines non-polaires du LI. Ainsi, l'utilisation d'un couple LI/précurseur métallique approprié peut permettre le contrôle de la taille et de la morphologie des NPs.

Les méthodes de préparation du support TiO_2 en milieu aqueux mentionnées dans cette partie ont montré qu'il est possible de synthétiser chacune des trois formes allotropiques du TiO_2 par un choix approprié des conditions de synthèse. En revanche, la synthèse de TiO_2 en milieu LI est peu rationnalisée et aucune étude n'a été effectuée à ce jour à notre connaissance en milieu DES. Les résultats relèvent à l'heure actuelle de l'observation mais pas encore de la prédiction.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de dépôt de NPs sur un support oxyde pour la préparation d'un catalyseur, un état de l'art portant sur les interactions métal-LI et oxyde-LI a été effectué.

C. Interactions métal-liquide ionique et oxyde-liquide ionique

Les LIs constituent des structures organisées résultant de la présence d'un réseau de liaisons hydrogènes entre anion et cation qui génère une directionnalité structurale et la formation de régions polaires et non polaires au sein du LI.

De plus, des empilements π-π entre cycle imidazolium se mettent en place[10, 106] menant à des assemblages moléculaires de type canaux. Ce type d'organisation propre aux LIs a une influence sur les matériaux. Ainsi, il est proposé que le LI interagisse avec les NPs métalliques à travers l'existence d'agrégats anionique-cationique du type $([(DAI)_x(X)_{x-n})]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x)]^{n-})_n$ (où DAI est le cation 1,3-dialkylimidazolium et X l'anion).[59] La nature des interactions mises en jeu entre matériaux (NPs métalliques ou surfaces d'oxydes) et liquide ionique est discutée dans la suite de cette étude bibliographique. Ces aspects sont importants pour le contrôle de la taille et de la forme des nanomatériaux préparés et par conséquent pour leurs performances catalytiques. On distinguera les deux cas successivement : les nanoparticules métalliques et les surfaces d'oxydes.

I. Interactions entre nanoparticules métalliques et liquides ioniques

Différents mode de stabilisation des NPs métalliques en milieu LI ont été recensés dans la littérature.[107] Les NPs peuvent bénéficier d'une stabilisation : (a) stérique, (b) cationique, (c) anionique, (d) anionique et cationique ou encore (e) électronique et stérique. Dans cette partie, nous discuterons ces différents types de stabilisation.

1) Stabilisation stérique

En plus de son rôle de solvant, le liquide ionique peut apporter une stabilisation stérique contre l'agrégation des NPs. Ce type de stabilisation a notamment été mis en avant pour la synthèse de NPs de Ni^0 obtenues par la décomposition d'un complexe organométallique [bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0)] sous hydrogène moléculaire (H_2) dans le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-alkyl-3-méthylimidazolium ($[C_n mim][NTf_2]$).[108] Les auteurs ont constaté que lorsque la longueur de la chaine alkyle C_n augmente, la taille et la distribution en taille des NPs diminuent très légèrement (de 5,9 ± 1,4 nm pour $[[C_4mim][NTf_2]$ à 4,9 ± 0,9 nm pour $[C_{14}mim][NTf_2]$). De plus, des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) montrent que la distance entre NPs augmente lorsque le nombre de carbone n passe de 4 à 14, confirmant ainsi le rôle du LI dans le contrôle de l'état d'agrégation des NPs par effet stérique.

2) Stabilisation cationique

Les cations des LIs peuvent interagir spécifiquement avec la surface des NPs métalliques et mener à leur stabilisation. Dupont et al.[57, 109] ont postulé la stabilisation préférentielle de NPs d'Ag[109] et d'Au[57] par le cation $[BMIM]^+$ du LI (méthanesulfonate de 1-triéthylène glycol monométhyl éther-3-méthylimidazolium) à l'aide de la spectroscopie Raman. En effet, les bandes Raman du cation en présence des NPs ont montré des modes de vibration du cycle imidazolium et des alkyles plus intenses que dans le cas des LIs purs et un déplacement des fréquences vers les plus bas nombres d'onde. Au contraire, aucun changement n'a été observé pour les signaux Raman correspondant aux anions, ce qui suggère l'implication du cation seul dans la stabilisation des NPs.

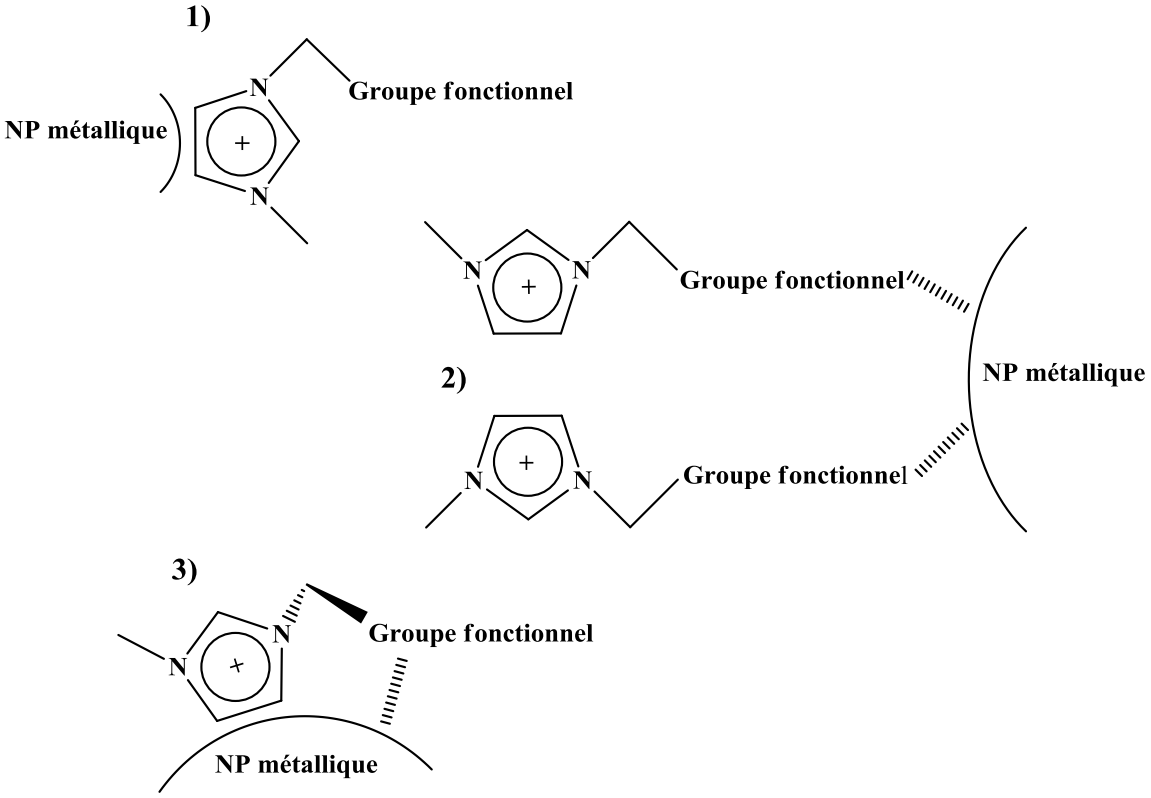


Figure 6. Trois modes de stabilisation cationique possible de NPs métalliques (Au et Pt).[51]

Des analyses XPS effectuées sur des NPs d'Au et de Pt synthétisées en milieu aqueux en présence de LIs (chlorure de 1-carboxyméthyl-3-méthylimidazolium et bromure de 1-aminoéthyl-3-méthylimidazolium) ont permis de confirmer ce mode de stabilisation par des déplacements des signaux du carbone C_{1s} et de l'azote N_{1s} vers les faibles énergies de

liaison.[51] Trois modes d'interactions ont été envisagés (Figure 6) : 1) interactions électrostatiques entre les cations imidazolium du LI et les NPs, 2) entre les NPs et le groupe fonctionnel du LI (acide carboxylique ou amine) et 3) coordination simultanée selon les deux premiers modes.[51]

Un autre type de stabilisation, toujours cationique, a été envisagé via la formation de carbènes N-hétérocycliques (CNHs, Schéma 8).

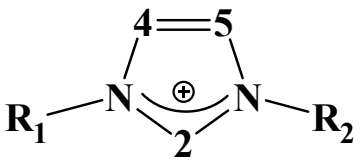


Schéma 8. Structure chimique d'un carbène N-hétérocyclique (CNH).

Serpell et al.[110] ont pour cela comparé la synthèse de NPs d'Au et de Pd en milieu LI pur (bromure de bis(N,N′-propyl)imidazolium et bromure de bis(N,N′-hexyl)-imidazolium) et en présence de CNHs. La présence de CNHs, obtenus par la déprotonation du C_2-H du cation imidazolium (Schéma 9) par une base (NaH) a été confirmée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) par la disparition du déplacement chimique caractéristique du C_2-H. Pour les catalyseurs préparés par dépôt de NPs de Pd sur du carbone dans le LI pur, la taille des NPs augmente de 1,8 à 3,5 nm après dépôt sur support alors que pour la synthèse effectuée en présence des CNHs, la taille n'évolue pas et reste centrée sur 2,6 nm après dépôt. Ces résultats montrent que l'utilisation des CNHs améliore la stabilité des NPs.

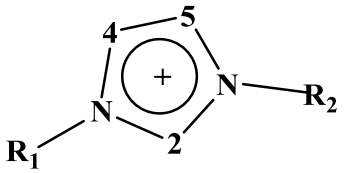


Schéma 9. Structure chimique d'un cation imidazolium avec la numérotation de ses carbones.

La présence d'une base ne semble pas indispensable à la formation de CNHs. Bernardi et al. ont préparé des NPs d'Ir dans [C_2mim][$EtSO_4$] en absence de base. Ils ont suggéré la formation de CNHs par spectroscopie XPS par un déplacement du carbone C_2 (Schéma 9) du

cycle imidazolium vers les basses énergies de liaison. Selon les auteurs, l'interaction forte entre le proton le plus acide du cycle imidazolium (C_2-H du cycle imidazolium,Schéma 9) et l'anion $EtSO_4^-$ mène à une polarisation rapide de la liaison C-H, suffisante pour mener à la formation d'espèces carbènes N-hétérocycliques en présence du métal (Ir^0).[111]

L'impact des espèces CNHs sur l'activité catalytique est aussi à prendre en considération. Certains auteurs suggèrent que les espèces CNHs forment des liaisons fortes avec la surface des NPs pouvant mener à une inhibition de la réaction catalytique du fait du manque d'accessibilité de la surface des NPs. Ceci a été constaté lors de la réduction du nitrobenzène en aniline par des NPs de Pd où l'activité des NPs préparées dans le LI pur est supérieure à celle des NPs préparées en présence de CNHs.[110]

3) Stabilisation anionique

Tout comme pour les cations précédemment, certains travaux mettent en avant une stabilisation des NPs par la partie anionique du LI.

De nombreux groupes ont ainsi montré par spectroscopie XPS une interaction spécifique entre l'anion du LI et les NPs synthétisées en milieu LI.[112-117] C'est le cas des synthèse de NPs de Pt synthétisées en milieu aqueux en présence de [C_2mim][BF_4].[118] Un déplacement de l'énergie de liaison du Pt vers les plus basses valeurs a été observé et peut-être interprété par l'existence d'interactions entre NPs et espèces donneuses d'électrons (BF_4^- ici). De manière similaire, Dupont et al.[114, 115] ont montré par XPS pour des NPs de Pd et Pt stabilisées en milieu LI ([BMIM][PF_6] et [BMIM][BF_4]), la présence de liaisons Pd-F en surface[114] et Pt-F ou Pt-O et Pt-O-F.[122] La présence d'oxygène est probablement due à une brève exposition à l'air.[122]

La spectroscopie RMN a aussi permis d'apporter des informations qui vont dans le même sens. Redel et al.[119] ont préparé des NPs d'or en milieu LI par décomposition/réduction (chauffage, irradiation photolytique ou microonde) de précurseurs d'or (Au(CO)Cl ou $KAuCl_4$) et suggèrent que de faibles interactions Au---F participent à la stabilisation des NPs. En effet, un déplacement (faible) observé en RMN du ^{19}F (non observé pour le ^{11}B ou le ^{1}H) pour les NPs obtenues dans [C_4mim][BF_4] peut s'expliquer par l'existence d'un contact entre les atomes de fluor de BF_4^- et la surface des NPs d'Au. Des calculs DFT confirment ce type d'interactions Au^0---F-BF_3^- entre anions du LI et NPs d'Au.[119]

Pour finir, dans le domaine de la science des surface, des analyses par spectroscopie de réflexion-absorption infrarouge (IRRAS) suggèrent aussi une interaction entre anions du LI [C_4mim][NTf_2] déposé en phase vapeur et NPs de Pd déposées sur un film d'alumine, via les groupes SO_2 de l'anion.[112]

Le type d'anions a aussi une influence sur la taille, la forme et l'état d'agrégation des NPs (cf. Tableau 6).[117, 120] Khare et al. ont préparé des NPs d'or de différentes morphologies en mélangeant le glycérol, $HAuCl_4,3H_2O$ et de LI. Des NPs sphériques individuelles de 15 nm, des agrégats d'éponge de grande taille (200 nm) et un ensemble de particules individuelles et de gros agrégats ont respectivement été obtenues dans [C_2mim][$CH_3CH_2OSO_3$], [C_2mim][CH_3SO_3] et [C_2mim][CF_3SO_3].

[C_2mim][X]	Taille (nm)	Forme
X= $CH_3CH_2OSO_3$	15	sphérique
X= CF_3SO_3	-	particules individuelles et gros agrégats
X= CH_3SO_3*	200	agrégats d'éponges

Tableau 6. Evolution de la taille, la forme et l'état d'agrégation des particules d'or métalliques en fonction du type d'anion.
(Les synthèses ont été effectuées dans le glycérol à 160°C).[118]
Tous les agrégats obtenus sont constitués de particules individuelles de 5 nm.

Selon Banerjee et al.,[120] la stabilisation des NPs en milieu LI augmente avec le pouvoir coordinant des anions du LI. En effet, ils ont observé que la stabilité des NPs d'Au et Pd dans des LIs à base de tétraalkylphosphonium augmente dans l'ordre suivant Cl^- >> Br^- > PF_6^- > OSO_3Me^- > Tosylate (OTs^-).

4) Stabilisation anionique et cationique

D'autres auteurs privilégient une combinaison entre stabilisation anionique et cationique. Il a ainsi été montré par des études DFT, effectuées pour élucider la solvatation de NPs de Ru dans un LI du type [C_4mim][NTf_2], que les cations et anions sont tous les deux en contact avec la surface des NPs. L'orientation du cation est perpendiculaire à la surface métallique ; les atomes terminaux de la chaine alkyle du cation imidazolium ainsi que les CF_3 de l'anion pointant loin de la surface des NPs.[121]

De manière similaire, une combinaison entre DFT et spectroscopies vibrationnelles (Infrarouge et Raman) a permis de confirmer l'interaction à la fois entre anions et cations du LI [C_2mim][BF_4] avec la surface de NPs de Pd.[122] L'interaction du cation imidazolium avec la surface des NPs se fait perpendiculairement. L'anion du LI est quant à lui lié à la surface des NPs via deux ou trois atomes de fluor.

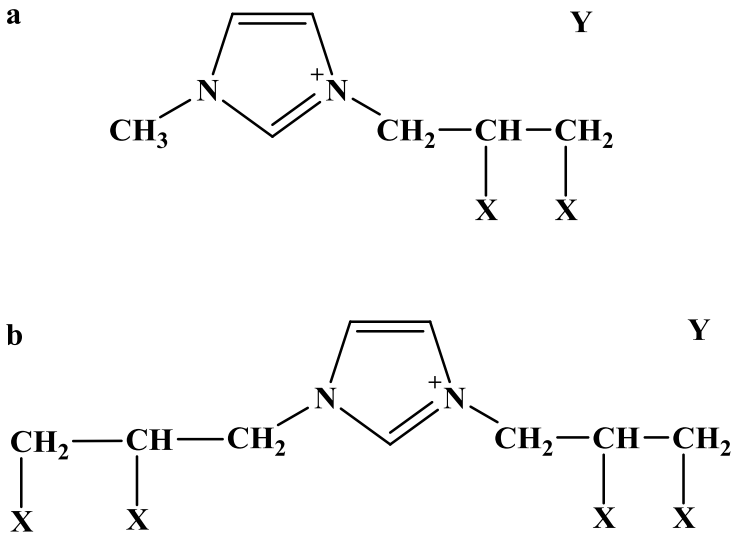


Figure 7. Structures moléculaires de LIs fonctionnalisés par des thiols.
X = O(CO)CH_2SH, Y = $SO_3(CH_2)_3$SH.[52]

Enfin, il a été montré pour un cas particulier de LI fonctionnalisé par des thiols (Figure 7) que la taille de NPs d'Au et de Pt synthétisées en milieu aqueux en présence d'un LI, ayant des fonctions thiols sur le cation et l'anion, diminue lorsque le nombre de fonctions thiols augmente.[525] La disparition des signaux RMN ^{1}H dans la zone des aliphatiques et des aromatiques et l'élargissement de la bande du proton en alpha des groupes thiols du cation et de l'anion suggèrent que les thiols des deux types d'ions sont en contact avec la surface des NPs.

5) Stabilisation électronique et stérique

Dupont et al.[57] ont montré par spectroscopie Raman que la stabilisation de NPs d'Au dans le méthanesulfonate de 1-triéthylène glycol monométhyl éther-3-méthylimidazolium se faisait via un mode de coordination parallèle du cycle imidazolium à la surface des NPs (Schéma 10).

Aucun signal correspondant à la queue éther du LI n'a été détecté par spectroscopie Raman exaltée de surface, ce qui indique que cette fonction est dirigée loin de la surface des NPs et qu'elle contribue à une stabilisation stérique des NPs (Schéma 10). Cela permet d'augmenter la distance entre les NPs, limitant ainsi le processus d'agrégation. En plus de sa stabilisation cationique, le LI apporte donc une stabilisation stérique contre l'agrégation des NPs.

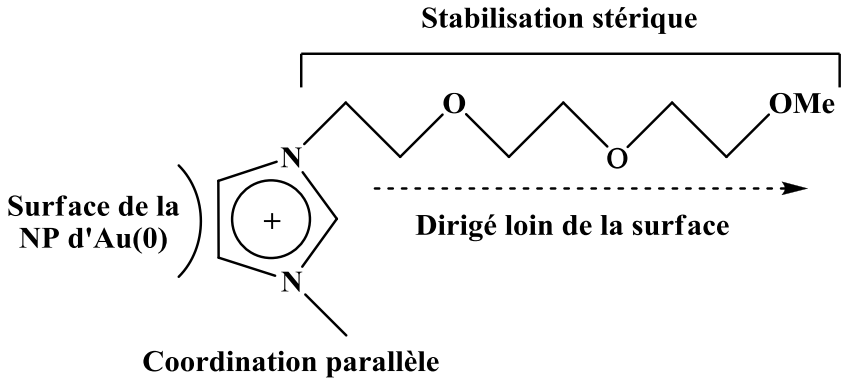
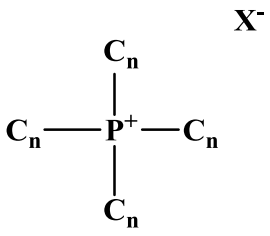


Schéma 10. Coordination du cation imidazolium en surface de NPs d'Au et mode de stabilisation.[57]

En plus des interactions électrostatiques mentionnées dans la partie 1.c lors de la préparation de NPs de Pd, Banerjee et al.[120] ont montré que les cations phosphoniums tétraalkylés (Schéma 11) apportent une protection stérique supplémentaire aux NPs de Pd. La meilleure protection contre l'agrégation a été observée pour les longues chaines alkyles. En effet, alors que des particules de 4,1 ± 0,7 et 5,4 ± 0,9 nm ont été obtenues respectivement dans $[C_6C_6C_6C_{14}P]Cl$ et $[C_6C_6C_6C_{14}P]Br$, une agrégation rapide a été observée dans $[C_4C_4C_4C_1P]OTs$ (où OTs = $CH_3C_6H_4SO_2^-$).



$[C_nC_nC_nC_nP]$ [X]

Schéma 11. Structure d'un LI à base de phosphonium tétraalkylé.[120]

II. Interactions impliquant les surfaces d'oxydes

1) Interactions surface oxyde/liquide ionique

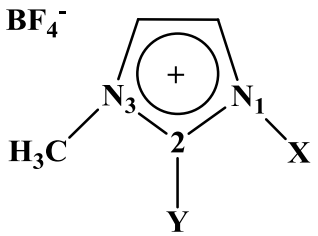
D'autres travaux (moins nombreux) ont aussi étudié les conséquences de l'interaction existant entre un LI et une surface d'oxyde.

LI	Morphologie	Diamètre (nm)	Longueur (nm)
$[C_2mim][BF_4]$	Nanobâtonnets	30-50	500-1500
$[C_4mim][BF_4]$	Nanobâtonnets	100-200	200-600
$[C_4mmim][BF_4]$	Nanoparticules	20-50	-

Tableau 9. ZnO de morphologies et de tailles variées préparées dans trois LIs différents à 80°C.

$[C_4mmim]$ = 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium.

Des nanostructures de ZnO ont été préparées en milieu LI en faisant varier le type de cation du LI. Ainsi, des nanobâtonnets de 500 à 1500 nm de longueur ont été obtenus dans le $[C_1C_2im][BF_4]$ (Tableau 9). Dans $[C_4mim][BF_4]$, la longueur des nanobâtonnets diminue jusqu'à atteindre 200 à 600 nm (Tableau 9).[123]



X = éthyl, Y=H, $[C_1C_2im][BF_4]$
X = butyl, Y=H, $[C_1C_4im][BF_4]$
X = butyl, Y=méthyl $[C_1C_1C_4im][BF_4]$

Schéma 12. Structure de LIs à base de tétrafluoroborates.

Les auteurs suggèrent que la longueur de la chaine alkyle en position 1 du cycle imidazolium (Schéma 12) affecte la morphologie du produit final. L'augmentation de la chaine alkyle de C_2 à C_4 menant à l'inhibition de la croissance 1D des nanostructures de ZnO du fait de l'encombrement stérique. L'interaction entre la surface de ZnO et le LI est probablement le résultat d'une interaction spécifique entre le proton en position 2 du cycle imidazolium (Schéma 12) et la surface de ZnO.

$[C_2mim][Br]$/ $mol.cm^{-3}$	Anatase/%	Rutile/%	Taille anatase (nm)	Taille rutile (nm)	S_{BET}/ $m^2.g^{-1}$
0	92	-	6,0	-	127
0,110	72,8	27,2	5,2	5,5	157
0,218	64,7	35,3	4,8	5,4	172
0,314	55,1	44,9	4,3	5,4	186
0,408	32,9	67,1	4,8	5,8	169
0,541	8,8	91,2	3,6	5,7	165
0,602	0	100		5,8	152

Tableau 10. Conditions de préparation, % de phases, tailles cristallines et surfaces spécifiques du TiO_2.[124]

L'existence de liaisons hydrogènes entre cet atome d'hydrogène et les atomes d'oxygène de ZnO a été confirmée par IR lors de la formation des nanobâtonnets de ZnO par un élargissement et une diminution de l'intensité de la bande correspondant à l'élongation C_2-H du cation imidazolium $[C_1C_2mim][BF_4]$.

Dans le même ordre d'idée, une interaction spécifique LI/surface d'oxyde a été mise en avant pour justifier le contrôle du polymorphe (anatase vs. rutile) lors de la synthèse de NPs de TiO_2 par hydrolyse de $TiCl_4$ en milieu acide en présence de $[C_1C_2im][Br]$ (Tableau 10).[124]

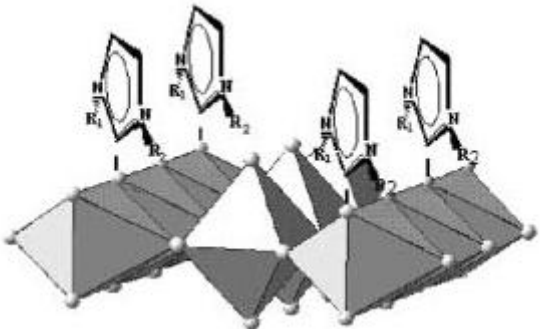


Schéma 13. Modèle représentant l'adsorption du cation $[C_2mim]^+$ à la surface du rutile. Les octaèdres gris représentent les unités TiO_6 de la structure rutile.[124]

Plus la concentration en LI augmente, plus la formation de la phase rutile est favorisée. Les études infrarouge montrent un élargissement et une diminution de l'intensité des bandes

d'élongation C_2-H du cycle imidazolium, ce qui implique à nouveau l'existence de liaisons hydrogènes entre le cation [C_2mim] et le support TiO_2 rutile.

Les auteurs proposent que l'adsorption du LI sur le rutile se fait via des cations orientés perpendiculairement à la surface en favorisant simultanément l'interaction par empilement-π entre les cycles aromatiques et par liaisons hydrogènes avec l'oxygène du rutile (Schéma 13). A l'inverse, pour l'anatase, la distance entre atomes d'oxygène des octaèdres de TiO_6 n'est pas suffisante pour permettre l'empilement-π des cycles aromatiques, ce qui explique la prédominance du rutile à forte concentration en LI.[124]

2) Compétition : interactions surface d'oxydes/LI vs surface de NPs/LI

L'adsorption du LI peut aussi se faire à la fois sur une surface métallique et sur une surface d'oxyde. A nouveau, les résultats sont souvent contradictoires et rarement mis en perspective.

Dans le cas de NPs de Pd supportées sur alumine et imprégnées du LI [BMIM][NTf_2], des analyses IRRAS montrent que l'adsorption de LI (cation + anion) se fait à la fois sur les NPs et sur le support.[112]

A l'inverse, des études infrarouge de catalyseurs modèles Pt/Al_2O_3[125] et Pd/Al_2O_3 (surface plane)[126] dans des LIs à base d'imidazolium montrent que les interactions LI/NPs sont plus fortes que les interactions LI/support puisque le LI s'adsorbe préférentiellement sur les NPs de Pt et Pd (schéma 14).

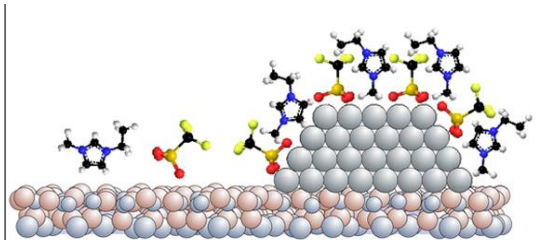


Schéma 14. Orientation et migration probable de l'anion du LI dans la première monocouche du catalyseur Pd/Al_2O_3/NiAl(110).[126]

III. Conclusion

Le rôle du LI sur la stabilisation des NPs métalliques est encore largement débattu et différents types d'interactions entre LI et NPs ont été proposés dans la littérature.

Parmi les différents modes de stabilisation envisagés, la stabilisation stérique des NPs peut avoir lieu en présence d'un cation volumineux du LI. De ce fait, les LIs apportent une protection contre l'agrégation des NPs en assurant une distance interparticule. Des interactions électrostatiques : anionique, cationique, à la fois anionique et cationique sont également envisagées. Pour une stabilisation anionique, l'interaction se fait entre la surface des NPs et certains atomes de l'anion du LI (via les atomes de fluor dans le cas de $[PF_6]^-$ ou $[BF_4]^-$ ou encore via les oxygènes dans le cas de $[CF_3SO_3]^-$). La stabilisation des NPs semble être d'autant plus efficace que le pouvoir coordinant de l'anion augmente ($Cl^- > Br^- > PF_6^- > OSO_3Me^- > OTs^-$). Pour une stabilisation cationique, le cation du liquide ionique interagit avec la surface des NPs de façon électrostatique, par coordination ou encore via la formation de carbènes N-hétérocycliques, formés par déprotonation du cycle imidazolium du LI. Une stabilisation combinant anion et cation est aussi envisagée. Enfin, une stabilisation électrostatique et stérique des NPs est aussi avancée.

Il est important de noter que ces différents modes d'interaction/stabilisation sont peu souvent mis en perspective et qu'il n'existe pas à ce jour de bilan rationnel permettant d'expliquer ces différences. A ce titre, la charge des NPs (qui pourrait favoriser une interaction cationique ou anionique) est rarement discutée ou argumentée.

L'interaction entre un LI et une surface d'oxyde joue un rôle sur la morphologie, la structure ou encore la taille des particules constituant le support. Néanmoins, il existe peu d'études à l'heure actuelle sur les interactions surface d'oxydes/LI, ce qui ne permet pas de dégager des concepts généraux.

D. Réactivité catalytique

I. Introduction générale

Les performances catalytiques des matériaux synthétisés dans ce travail ont été évaluées dans deux réactions catalytiques modèles très étudiées au laboratoire. Il s'agit de l'hydrogénation sélective du butadiène en butènes en présence d'un excès de propène et de l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Dans cette partie, nous allons présenter le contexte de ces deux applications.

II. Hydrogénation sélective du butadiène en butènes

1) Introduction

Les alcènes légers (principalement l'éthylène, le propène et le butène) sont généralement obtenus par vapocraquage à partir d'hydrocarbures saturés issus du gaz naturel ou des coupes pétrolières.

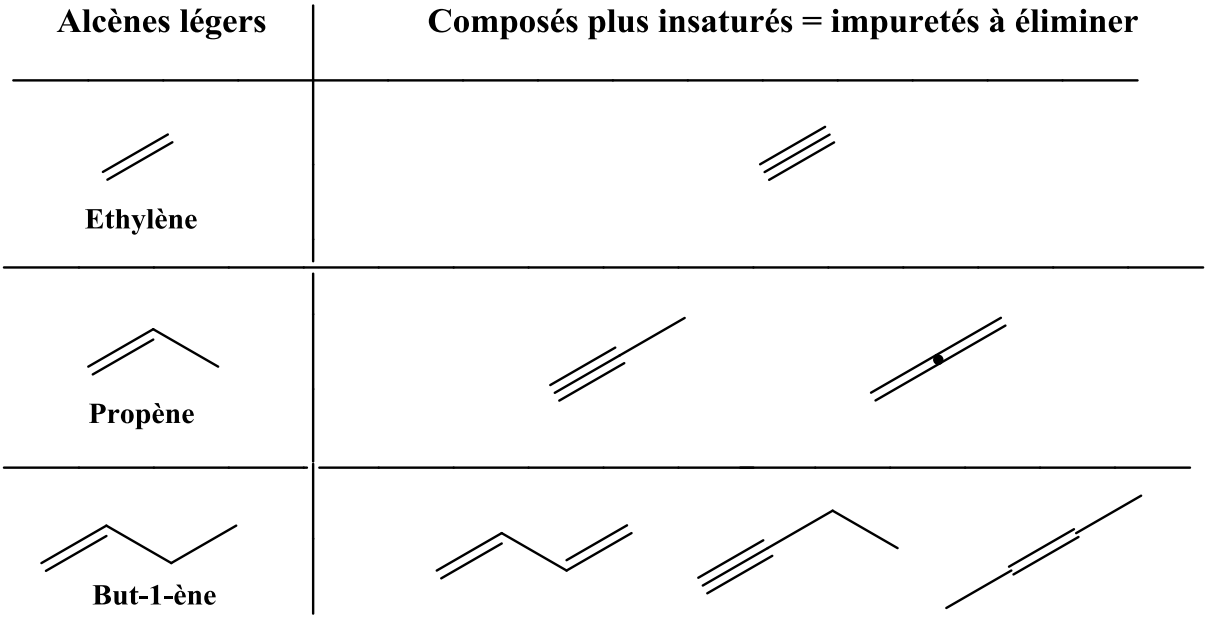


Figure 8. Représentation des alcènes légers et des impuretés à éliminer.

La production de ces oléfines constitue une part importante de l'activité des industries pétrochimiques. La production mondiale d'éthylène dans les années 1950 se situait autour d'un million de tonnes par an. Elle n'a cessé d'augmenter depuis pour faire face aux besoins mondiaux, atteignant 80,5 millions de tonnes en 1998.[127] Ainsi, l'éthylène et le propène sont

très utilisés dans les réactions de polymérisation. Le propène, très utilisé pour la production des résines thermoplastiques (polypropylène), a aussi vu sa production décoller. La quantité de propylène produite de 1996 à 1998 a en effet plus que doublé passant de 22 à 47 millions de tonnes.[127]

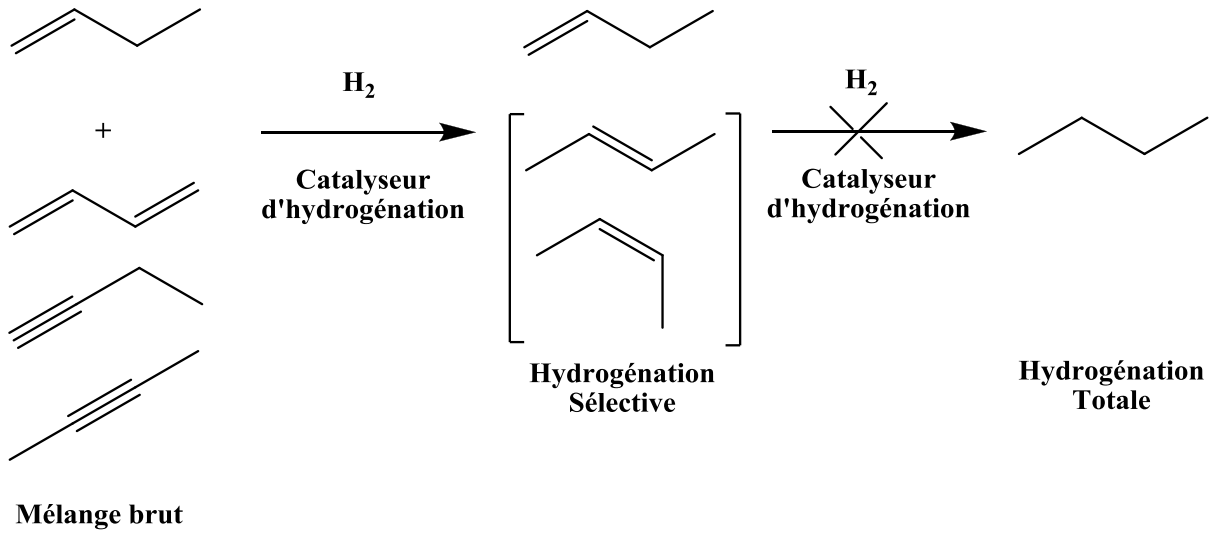


Figure 9. Exemple de purification catalytique par hydrogénation sélective, avec la coupe C4.

Les butènes sont des matières premières très utilisées en synthèse organique industrielle. Le but-1-ène est un co-monomère pour la synthèse de polyéthylène linéaire de faible densité en plus d'être un réactif pour la synthèse de l'alcool sec-butyle, de l'anhydride maléïque et du polybutène. Le but-2-ène joue le rôle d'agent d'alkylation pour la production d'essences à haut d'indice d'octane et de précurseur pour la synthèse du méthyl éthyl cétone et de l'anhydride maléique. L'isobutène et l'isopentène, quant à eux, sont essentiellement utilisés pour les synthèses respectives de méthyl tert-butyl éther et de méthyl tert-pentyl. Ils sont incorporés dans les essences afin d'augmenter l'indice d'octane.[127]

Cependant, les alcènes légers obtenus par vapocraquage contiennent des impuretés de type alcynes et diènes (Figure 8).[128] Ces impuretés sont des poisons qui entrainent la désactivation irréversible des catalyseurs de polymérisation. Il faut donc purifier les alcènes afin de réduire leur teneur en impuretés à moins de 10 ppm,[128] voire 5 ppm.[129] La méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle pour éliminer ces impuretés est l'hydrogénation sélective des alcynes ou diènes en alcènes (Figure 9) sans aller jusqu'à l'hydrogénation totale.

Le palladium est le métal privilégié pour la purification des oléfines légères[130] principalement parce qu'il est très actif du fait de sa grande capacité à dissocier l'hydrogène.[131] Cependant, des oligomères (« green oil ») se forment lors de l'hydrogénation sur ces catalyseurs supportés à base de Pd, entrainant ainsi leur désactivation et réduisant leur temps de vie.[132] Par ailleurs, le palladium est très sélectif lorsque la quantité d'impuretés (alcynes ou diènes) est élevée. Mais lorsqu'il s'agit d'éliminer des traces d'impuretés, à des taux de conversion élevés, la sélectivité du Pd chute et l'hydrogénation des alcènes formés ne peut être évitée.[133]

Afin de limiter ces problèmes, différents types de promoteurs ont été ajoutés au Pd. On peut par exemple citer l'utilisation de métaux (entre autres Ag, Au, Co, Cu), de lanthanides, d'alcalins ou d'alcalino-terreux.[127, 133-136]

2) Catalyseurs monométalliques à base d'or

L'or a longtemps été considéré comme inactif en catalyse jusqu'à la découverte par Haruta et al.[137] de ses propriétés exceptionnelles à l'état nanométrique. Ces auteurs[137] ont montré que les NPs d'or (de taille inférieure à 5 nm) supportées sur oxyde étaient très actives pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) même en dessous de la température ambiante. Dès lors, la catalyse hétérogène par l'or a suscité de l'intérêt.

Les études effectuées sur des catalyseurs à base d'or ont montré que ce métal est très sélectif en hydrogénation sélective des diènes ou alcynes à haute conversion, bien que l'or soit moins actif que le palladium.[132, 138, 139] Les premières études en hydrogénation sélective du butadiène en butènes ont été effectuées par Bond et Webb dans les années 70 sur des catalyseurs constitués de grosses particules d'or (50 nm).[139, 140] Les auteurs avaient tout de même noté que les catalyseurs à base d'or supporté sur alumine ou boehmite étaient capables d'hydrogéner sélectivement le 1,3-butadiène en butènes sans former de butane entre 130 et 260°C.

Hugon et al.[132] ont étudié l'influence de nombreux paramètres sur la réactivité de catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène, en présence d'un excès de propène. Ils ont montré pour une même méthode de préparation (dépôt-précipitation à l'urée ou DPU) que la taille des NPs (de 2 à 5 nm), la teneur en or (1 à 3%) et la nature du support (TiO_2, Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2) n'avaient pas d'influence sur le TOF de la réaction. En revanche, le type de préparation (dépôt-précipitation à l'urée (DPU), imprégnation en excès de solution (IE) ou adsorption anionique (AA)) joue un rôle sur la réactivité des catalyseurs. Dans le cas

de l'IE et de l'AA, des traces de chlorure résiduels ont mené à des catalyseurs moins actifs. En effet, la présence de chlorures semble modifier les propriétés électroniques de l'or, diminuant ainsi l'activité catalytique. A taille de particules et teneur en or égales, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les catalyseurs préparés par DPU. Par ailleurs, Hugon et al.[141] ont observé que les catalyseurs à base d'or, à l'inverse des catalyseurs à base de palladium, sont sélectifs pour l'hydrogénation du butadiène, même à 100% de conversion. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie d'activation pour l'hydrogénation des alcènes légers est plus importante que celle du butadiène dans le cas de l'or.

3) Catalyseurs bimétalliques à base d'Au-Pd

L'or est un métal très peu actif mais très sélectif en hydrogénation du butadiène alors que le palladium est très actif mais peu sélectif à des taux de conversion élevés.[142] Le récent intérêt pour les catalyseurs Au-Pd s'explique par le fait que ces catalyseurs sont plus sélectifs que leur analogue monométallique à base de Pd dans diverses réactions.[143, 144]

L'or a principalement été utilisé comme promoteur ou diluant dans des catalyseurs à base de Pd afin de modifier les propriétés du Pd. En effet, une étude datant de la fin des années 60 a montré, pour des réactions d'hydrogénation sélective du butadiène, une diminution de la quantité de butane produit lors de l'ajout d'or menant ainsi à un catalyseur plus sélectif.[145]

Méthode	Taille NPs_{AuPd} (nm)	$T_{100\%}$ (°C)	Concentration en alcanes à $T_{100\%}$ (ppm)	Activité à 60°C ($\mu mol.s^{-1}.g^{-1}_{métal}$)
DPU_{Au}	2,3	165	100	5
$DPU_{Au/Pd=20}$	2,7	90	200	28

Tableau 11. Résultats catalytiques pour les catalyseurs Au/Al_2O_3 et $AuPd(20)/Al_2O_3$ préparés par DPU et en présence de PVA.[146]

La démarche inverse a récemment été utilisée pour la première fois au laboratoire.[142, 146] Dans le but d'améliorer l'activité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène en butène en présence d'un excès de propène, sans altérer la grande sélectivité en alcènes, une faible quantité de palladium a été ajoutée aux catalyseurs à base d'or. Pour des catalyseurs préparés par dépôt-précipitation, l'ajout de Pd entraîne en effet une augmentation

de l'activité du catalyseur de 5 à 28 $\mu mol.s^{-1}.g^{-1}_{métal}$ à 60°C (Tableau 11). De plus, les propriétés catalytiques ont pu être modulées en jouant sur le rapport Au/Pd afin d'obtenir le meilleur compromis entre activité et sélectivité avec peu d'alcanes produits à 100% de conversion. Le meilleur compromis a été obtenu pour un rapport Au/Pd de 20 pour lequel la production d'alcanes n'excède pas 200 ppm (Tableau 11).[146]

III. Oxydation du monoxyde de carbone (CO)

1) Introduction

Cette réaction peut par exemple trouver une application dans l'élimination du CO des piles à combustible, compte tenu du fait que le CO constitue un poison pour les électrodes en platine de ces piles à combustible.

L'activité des catalyseurs à base d'or supporté pour l'oxydation du CO dépend principalement de trois facteurs : 1) la taille des NPs d'or, 2) le mode de préparation et 3) la nature du support.[147]

2) Taille des particules

A la suite de Haruta et al.,[137] de nombreuses études ont montré que seules les particules d'or nanométriques sont actives en oxydation du CO[148-150] et que le TOF de la réaction[148, 150, 151] et l'activité du catalyseur[152] augmentent rapidement lorsque la taille diminue en dessous de 4 nm (Figure 10). Ceci s'explique par le fait que plus la taille des NPs d'or diminue, plus la proportion d'atomes de basse coordination augmente en surface. Or, des études ont montré que le CO s'adsorbe préférentiellement sur les sites de basse coordination de l'or, [153-155] d'où la nécessité d'obtenir de petites tailles de particules.

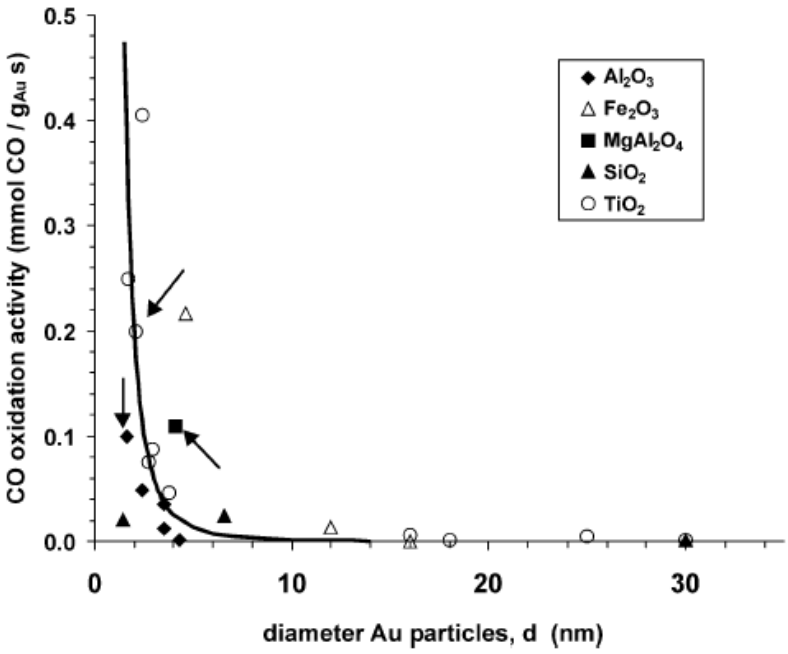


Figure 10. Activités mesurées en oxydation de CO à 0°C en fonction du diamètre moyen des particules.[152]

La Figure 10 montre que la taille optimale se situe entre 2 et 3 nm.[149, 156] De telles tailles de particules sont accessibles par un choix approprié de la méthode de préparation.

3) Influence de la méthode de préparation pour des catalyseurs Au/TiO_2

Plusieurs méthodes de préparation ont été utilisées dans la littérature pour préparer des catalyseurs Au/TiO_2. On peut notamment citer le dépôt-précipitation (DP), l'imprégnation (IMP), la photo-déposition (PD).[149]

La méthode de dépôt-précipition (DP à l'urée ou avec NaOH) est la plus appropriée car elle donne les meilleurs résultats en oxydation du CO.[148] Ce type de préparation permet d'obtenir des petites tailles de particules de 2 à 3 nm. De plus, cette méthode ne génère pas de sous-produits à l'inverse de la méthode d'imprégnation qui laissent des chlorures en surface qui sont responsables de la baisse de l'activité.[132]

Méthode	Φ_{Au} (nm)	$T_{50\%}$ (°C)	Activité à 27°C ($mol.s^{-1}.g_{cat}^{-1}$)	TOF à 27°C (s^{-1})	Ea ($kJ.mol^{-1}$)
DP ($0,7\%_{Au}$)	3,1 ± 0,7	9	$6,9 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-2}$	19
PD ($1\%_{Au}$)	4,6 ± 1,5	204	$1,5 \times 10^{-10}$	$9,6 \times 10^{-6}$	56
IMP ($1\%_{Au}$)	-	208	$1,7 \times 10^{-10}$	-	58

Tableau 12. Activité en oxydation de CO de catalyseurs Au/TiO_2 préparés par dépôt-précipitation (DP) ; photo-déposition (PD) et imprégnation (IMP).[149]

$T_{50\%}$ est la température à laquelle on atteint 50% de conversion

Activation : 200°C sous air.

Conditions de réaction : 1% vol. CO dans l'air (p_{CO} = 3,67 kPa), GHSV=20000 mL/h/g_{cat}.

TOF calculé à partir du nombre d'atomes de surface.

Le Tableau 12 montre en effet pour des teneurs en or équivalentes (environ 1% en poids), l'activité des catalyseurs préparés par DP ($6,9 \times 10^{-7}$ $mol.s^{-1}.g_{cat}^{-1}$) est bien supérieure à celle des catalyseurs préparés par PD et IMP (respectivement de $1,5 \times 10^{-7}$ et $1,7 \times 10^{-10}$ $mol.s^{-1}.g_{cat}^{-1}$). La faible activité des catalyseurs préparés par PD s'explique par le fait que la taille des particules (4,6 ± 1,5 nm) est plus grande que celle des catalyseurs préparés par DP (3,1 ± 0,7 nm).

4) Nature du support

Les catalyseurs à base d'or supportés sont généralement préparés sur des supports tels que TiO_2, CeO_2, Fe_2O_3, ZrO_2, Al_2O_3 et Charbon par des méthodes de dépôt– précipitation, coprécipitation, ou dispersion colloïdale.[157]

Au/TiO_2 est le catalyseur le plus utilisé en oxydation du CO[158] car il s'agit du catalyseur le plus actif pour cette réaction à basse température.[101] Le support TiO_2 le plus souvent utilisé étant le support commercial TiO_2 P25 Evonik.

Des travaux ont été menés par Comotti et al.[158] (Tableau 12) sur l'influence de différents supports commerciaux (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 et ZnO) sur l'activité en oxydation du CO, après dépôt de NPs d'or (1% en poids) par voie colloïdale en présence d'un agent stabilisant (alcool polyvinylique ou PVA).

	TiO_2	γ-Al_2O_3	ZnO	ZrO_2
$Taille_{Au}$ (nm)	3,0 ± 1,3	3,1 ± 1,3	2,1 ± 1,1	2,8 ± 1,2
$T_{50\%}$ - 1er run	-13,7	-11,6	50,1	74,3
$T_{50\%}$ - 2ème run	-11,2	29,5	43,6	100,6
$T_{50\%}$ - 3ème run	-11,7	-10,5	44,2	92,1
$T_{50\%}$ - 4ème run	-19,5	45,6	-	89,4

Tableau 13. Températures pour 50 % de conversion ($T_{50\%}$) du CO et reproductibilité des tests des catalyseurs à base d'or.[158]

$T_{50\%}$ est la température à laquelle on atteint 50% de conversion.

Pour cette étude, les résultats du Tableau 13 montrent que pour des tailles de particules équivalentes ($2,1 \leq \Phi \leq 3,1$ nm), les supports TiO_2 (-13,7°C) et Al_2O_3 (-11,6°C) donnent les meilleures conversions aux plus basses températures dès le 1er run. TiO_2 est de plus le support qui donne la meilleure reproductibilité catalytique. En effet, la $T_{50\%}$ évolue peu même après plusieurs runs (Tableau 13, $-10 \leq T_{50\%} \leq -20$°C).

L'influence de la porosité du support en oxydation du CO est aussi à prendre en considération. Olea et Iwasawa[159] ont synthétisé un support mésoporeux (tailles de pore $\Phi_P > 10$ nm) par hydrolyse du TTIP dans une solution aqueuse d'ammoniac. L'influence de la porosité de ce support sur la réactivité a été comparée à celle du support P25 qui est

microporeux (Φ_P < 2nm). Pour cela, les catalyseurs ont été préparés par dépôt de la phase active par imprégnation à humidité naissante de $[Au(PPh_3)]NO_3$ dissous dans l'acétone. Les échantillons ont ensuite été calcinés à 400°C. Le catalyseur le plus actif a été obtenu pour le catalyseur supporté sur le TiO_2 mésoporeux.
Des analyses temporelles des produits (TAP) ont permis de mettre en évidence le fait que la morphologie et la surface spécifique du support ont une influence sur la diffusion intraparticulaire et sur l'adsorption des réactifs et produits. Pour le support mésoporeux, la surface interne est efficacement utilisée en oxydation du CO alors que pour le support microporeux, la réaction n'a lieu qu'à la surface externe du catalyseur. La taille des micropores du support P25 ne facilite pas la diffusion de dioxygène, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption de dioxygène sur la surface interne du support.

L'oxydation du CO est par ailleurs sensible à la taille des particules du support. En effet, pour des catalyseurs Au/ZrO_2 préparés par dépôt-précipitation (DP) et calcinés à 400°C, l'activité, estimée à $1{,}1 \times 10^{-7}$ mol/s/g_{cat} pour des particules de zircones de 10 à 200 nm, est multipliée par 6 ($7{,}2 \times 10^{-7}$ mol/s/g_{cat}) pour des taille de l'ordre de 5 à 10 nm.[160] La diminution de la taille des particules du support ZrO_2 mène à une augmentation des contacts Au-oxyde au sein du catalyseur Au/ZrO_2. De plus, elle favorise la formation d'un grand nombre de lacunes en oxygènes à la surface des petites particules de ZrO_2. Ainsi, les atomes d'oxygène sont plus facilement activés pour réagir avec le CO adsorbé.

L'influence de la phase cristalline du support a également été reportée.[95, 161, 162] Mais il faut noter qu'elle est encore mal comprise.
Comotti et al.[95] ont étudié l'influence des supports TiO_2 de type anatase, rutile, brookite ou P25 (mélange de 75% d'anatase et de 25% de rutile) sur la réactivité en oxydation du CO. Pour cela, les auteurs ont préparé des catalyseurs Au/TiO_2 par dépôt-précipitation (DP). Les résultats montrent que la phase cristalline (anatase, rutile) ne joue pas un rôle déterminant sur la réactivité. Les auteurs notent néanmoins que le support P25 mène à un catalyseur plus actif et plus stable après traitement thermique que les supports anatase ou rutile purs.
Les résultats de Yan et al.[162] sur des catalyseurs Au supporté sur anatase, rutile, brookite et P25 préparés par DP sont globalement en accord avec ceux de Comotti et al.[95] La meilleure stabilité thermique a néanmoins été obtenue pour le catalyseur Au/brookite.

IV. Conclusion

Deux réactions catalytiques modèles seront utilisées dans ce travail afin de tester les performances catalytiques des matériaux préparés en milieu liquide ionique : l'hydrogénation sélective du butadiène en butènes en présence d'un excès de propène et l'oxydation du CO en CO_2.

Le Pd est le métal privilégié en hydrogénation sélective du butadiène car il est très actif. Cependant, il est très peu sélectif lorsque l'on s'approche de la conversion totale du butadiène. L'or est quant à lui un métal très sélectif mais il est moins actif que le Pd. Compte tenu de ces informations, nous étudierons dans un premier temps la réactivité des catalyseurs à base d'or préparés en milieu LI par dépôt de NPs d'or sur un support commercial (TiO_2 P25). Ensuite, afin d'améliorer l'activité de ces catalyseurs, nous aurons recourt à la méthode récemment développée au laboratoire qui consiste à ajouter une faible quantité de palladium aux catalyseurs à base d'or.

Dans le cadre de ce travail, des supports TiO_2 seront également préparés en milieu LI. Après dépôt de la phase active sur ces supports, nous privilégierons la réaction d'oxydation du CO puisque, d'après la littérature, cette réaction est sensible à la nature du support (texture et composition anatase/rutile notamment). L'effet de la nature du polymorphe est moins clair. Afin de nous concentrer sur les effets du support, le dépôt de la phase active sera effectué par DP (à l'urée) compte tenu du fait que cette méthode de préparation mène à la formation de NPs d'or de taille homogène.

E. Conclusion générale

Les LIs sont une nouvelle classe de solvants aux propriétés modulables que l'on désigne sous les termes de «task-specifif ou designer solvents ». Ces solvants bénéficient d'une attention particulière notamment du fait de leur pression de vapeur négligeable, de leur grande stabilité thermique et chimique, ce qui fait d'eux une alternative intéressante aux solvants organiques volatils notamment.

Le potentiel des LIs a été exploité dans de nombreux domaines. Ils ont ainsi permis de préparer des NPs métalliques de tailles et formes variées par réduction de précurseurs métalliques, par des méthodes électrochimiques, photochimiques, par irradiation laser, ou encore par décomposition de précurseurs organométalliques. Dans ce cas, le LI joue le double rôle de solvant et d'agent stabilisant. La croissance des NPs est notamment contrôlée par la concentration locale du précurseur donc dépendante de la taille des domaines polaires et non polaires du LI.

La synthèse de supports oxydes pour la catalyse reste aussi peu développée en milieu LI. Quelques exemples ont été mentionnés pour la synthèse de TiO_2 mais il existe peu de rationalisation des résultats. Certains auteurs ont montré que le LI a une influence sur la morphologie, le polymorphisme ou encore sur la taille des particules constituant le support.

Au niveau de la préparation de catalyseurs hétérogènes, très peu d'études ont été menées en milieu LI. Des catalyseurs homogènes supportés ont été par contre élaborés en LI afin de combiner les grandes activités et sélectivités des catalyseurs homogènes, les grandes interfaces de réaction et la facilité de séparations des produits des catalyseurs hétérogènes.

Différents types d'interactions entre LI et NPs métalliques ont été proposées dans la littérature dans le but de décrire le rôle du LI sur la stabilisation des NPs métalliques. La stabilisation des NPs peut se faire soit par un mode de stabilisation stérique, électrostatique (anionique, cationique ou à la fois anionique et cationique) ou encore par une combinaison des stabilisations stériques et électrostatiques.

Deux réactions catalytiques modèles ont été décrites dans ce chapitre: l'hydrogénation sélective du butadiène en butènes et l'oxydation du CO en CO_2. Pour la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène, il a été montré que l'or seul est très sélectif mais peu actif. Cette faible activité peut-être promue par ajout de Pd. La réaction d'oxydation du CO est sensible à de nombreux paramètres tels que la taille des NPs d'or, le type de préparation

(DP, imprégnation, photo-déposition) et le type de support (porosité, taille des particules du support).

F. Références bibliographiques

1. M. J. Earle, J. M. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831-834.
2. C. Chiappe and D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 275-297.
3. A. Heintz, D. Kulikov, V and S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics*, 2002, **34**, 1341-1347.
4. A. Chapeaux, L. D. Simoni, M. A. Stadtherr and J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 2462-2467.
5. A. Modaressi, H. Sifaoui, M. Mielcarz, U. Domanska and M. Rogalski, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **302**, 181-185.
6. A. Mele, C. D. Tran and S. H. De Paoli Lacerda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**.
7. A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes and J. I. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2614-2621.
8. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772-3789.
9. J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3330-3335.
10. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15**, 341–350.
11. U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 1009-1015.
12. J. L. Anderson and D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 4851-4858.
13. T. Gutel, J. Garcia-Antõn, K. Pelzer, K. Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret and J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3290.
14. T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. A. H. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin and J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3624-3631.
15. E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2008, 1789-1791.
16. E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 14-16.
17. R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2003, **5**, 361.
18. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin and R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 3596-3604.
19. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jerome, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7108-7146.
20. C. Villagran, M. Deetlefs, W. R. Pitner and C. Hardacre, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 2118-2123.

21. J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2002, **4**, 407-413.
22. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168-1178.
23. N. Meine, F. Benedito and R. Rinaldi, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1711.
24. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, 2000, **357-358**, 97-102.
25. S. M. Dibrov and J. K. Kochi, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2006, **62**, o19-o21.
26. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156-164.
27. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, 2003, 70-71.
28. Y. Hou, Y. Gu, S. Zhang, F. Yang, H. Ding and Y. Shan, *J. Mol. Liq.*, 2008, **143**, 154-159.
29. A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden and M. D. Mantle, *Green Chem.*, 2011, **13**, 82-90.
30. M. Kosmulski, J. Gustafsson and J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta*, 2004, **412**, 47-53.
31. U. Domańska, *Thermochim. Acta*, 2006, **448**, 19-30.
32. W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong and D. M. Fox, *Thermochim. Acta*, 2004, **409**, 3-11.
33. H. Tokuda and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16593-16600.
34. Y. Cao and T. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 8651-8664.
35. C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden and M. D. Mantle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 21383-21391.
36. W. A. S. Kumara, B. M. Halvorsen and M. C. Melaaen, *Int. J. Mult. Flow*, 2010, **36**, 467-480.
37. J. R. Burns and C. Ramshaw, *Lab. Chip*, 2001, **1**, 10-15.
38. S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.*, 2002, **3**, 161-166.
39. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1992.
40. R. Hagiwara and Y. Ito, *J. Fluor. Chem.*, 2000, **105**, 221-227.
41. A. P. Abbott, G. Capper and S. Gray, *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, 803-806.

42. A. P. Abbott, R. C. Harris and K. S. Ryder, *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**, 4910-4913.
43. C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott and H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 17028-17030.
44. M.-M. Huang, Y. Jiang, P. Sasisanker, G. W. Driver and H. Weingärtner, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 1494-1499.
45. K. R. Seddon, A. Stark and M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275-2287.
46. K. R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 3645.
47. Q. Li and T. C. W. Mak, *Cryst. Eng.*, 1998, **1**, 169-176.
48. J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780-1804.
49. J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3330-3335.
50. T. Y. Kim, W. J. Kim, S. H. Hong, J. E. Kim and K. S. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3806-3809.
51. H. Zhang and H. Cui, *Langmuir*, 2009, **25**, 2604-2612.
52. K.-S. Kim, D. Demberelnyamba and H. Lee, *Langmuir*, 2004, **20**, 556-560.
53. E. Dinda, S. Si, A. Kotal and T. K. Mandal, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 5528-5537.
54. H. Itoh, K. Naka and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3026-3027.
55. P. Dash, S. M. Miller and R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **329**, 86-95.
56. P. Dash and R. W. Scott, *Chem. Commun.*, 2009, 812-814.
57. H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. Schrekker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **316**, 189-195.
58. H. J. Ryu, L. Sanchez, H. A. Keul, A. Raj and M. R. Bockstaller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7639-7643.
59. J. D. Scholten, G. Ebeling and J. Dupont, *Dalton Trans.*, 2007, 5554-5560.
60. P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance and T. Welton, *Chem. Commun.*, 2003, **19**, 2418-2419.
61. S. Choi, K.-S. Kim, S.-H. Yeon, J.-H. Cha, H. Lee, C.-J. Kim and I.-D. Yoo, *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, **24**, 856-859.
62. S. Z. El Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 5673-5677.
63. S. Z. El Abedin, M. Pölleth, S. A. Meiss, J. Janek and F. Endres, *Green. Chem.*, 2007, **9**, 549-553.
64. J. Zhu, Y. Shen, A. Xie, L. Qiu, Q. Zhang and S. Zhang, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 7629-7633.

65. D. O. Silva, J. D. Scholten, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira, A. C. B. Dos Santos, E. F. Souza-Aguiar and J. Dupont, *Chem. Sus. Chem.*, 2008, **1**, 291-294.
66. W. C. Bell and M. L. Myrick, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **242**, 300-305.
67. M. A. Gelesky, A. P. Umpierre, G. Machado, R. R. B. Correia, W. C. Magno, J. Morais, G. Ebeling and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4588-4589.
68. W. Wang, S. Efrima and O. Regev, *Langmuir*, 1998, **14**, 602-610.
69. G.-T. Wei, Z. Yang, C.-Y. Lee, H.-Y. Yang and C. R. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5036-5037.
70. P. Dash and R. W. J. Scott, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 7-9.
71. L. Luza, A. Gual, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, S. S. X. Chiaro and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 2471-2478.
72. D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326-1332.
73. J. Scholz and M. Haumann, in *Nanomaterials in catalysis*, eds. P. Serp and K. Philippot, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, pp. 251-280.
74. Z. Ma, J. Yu and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 261-285.
75. J. Huang, T. Jiang, B. Han, W. Wu, Z. Liu, Z. Xie and J. Zhang, *Catal. Lett.*, 2005, **103**, 59-62.
76. J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang and G. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1397-1399.
77. K. Anderson, S. C. Fernandez, C. Hardacre and P. C. Marr, *Inorg. Chem.*, 2004, **7**, 73-76.
78. C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, *Chem. Commun.*, 2002, **24**, 3010-3011.
79. J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert and P. Claus, *Green Chem.*, 2009, **11**, 716-723.
80. U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth and A. Jess, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 985-994.
81. K. Del Angel-Sanchez, O. Vazquez-Cuchillo, M. Salazar-Villanueva, J. F. Sanchez-Ramirez, A. Cruz-Lopez and A. Aguilar-Elguezabal, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **58**.
82. Z. Liu, H. Bai and D. Sun, *Appl. Catal. B*, 2011, **104**, 234-238.

83. J. Zhao, X. X. Zou, J. Su, P. P. Wang, L. J. Zhou and G. D. Li, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4365-4368.

84. S. Chin, E. Park, M. Kim, J. Jeong, G. N. Bae and J. Jurng, *Powder Technol.*, 2011, **206**, 306-311.

85. G. Tian, Y. Chen, W. Zhou, K. Pan, C. Tian, X. R. Huang and H. Fu, *CrystEngComm.*, 2011, **13**, 2994-3000.

86. S. Chin, E. Park, M. Kim and J. Jurng, *Powder Technol.*, 2010, **201**, 171-176.

87. J. Sun, L. Gao and Q. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**, 1677-1682.

88. M. Ge, J. W. Li, L. Liu and Z. Zhou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 6681-6687.

89. M. Andersson, A. Kiselev, L. Österlund and A. E. C. Palmqvist, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 6789-6797.

90. C. Perego, Y. H. Wang, O. Durupthy, S. Cassaignon, R. Revel and J. P. Jolivet, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 752-760.

91. S. Patra, C. Davoisne, S. Bruyère, H. Bouyanfif, S. Cassaignon, P.-L. Taberna and F. Sauvage, *Part. Part. Syst. Char.*, 2013, **30**, 1093-1104.

92. K. S. Jacob, P. A. Abraham, N. R. Panicker and N. C. Pramanik, *AIP Conf. Proc.*, 2014, **1576**, 63-66.

93. J. Das, F. S. Freitas, I. R. Evans, A. F. Nogueira and D. Khushalani, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4425.

94. K. Li, J. Xu, W. Shi, Y. Wang and T. Peng, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 1886-1896.

95. M. Comotti, C. Weidenthaler, W.-C. Li and F. Schüth, *Top. Catal.*, 2007, **44**, 275-284.

96. J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy and D. Portehault, *C. R. Chimie*, 2010, **13**, 40-51.

97. J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc and P. Euzen, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3281.

98. A. Pottier, C. Chanéac, L. Mazerolles and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1116-1121.

99. S. Cassaignon, M. Koelsch and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 6689-6695.

100. H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y. S. Hu, *Small*, 2007, **3**, 1753-1763.

101. T. Nakashima and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6386-6387.

102. T. Alammar, A. Birkner, O. Shekhah and A.-V. Mudring, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**, 109-113.

103. Y. Liu, J. Li, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He, X. Yang and J. Li, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1643-1649.

104. K. Yoo, H. Choi and D. D. Dionysiou, *Chem. Commun.*, 2004, 2000-2001.

105. R. S. Avellaneda, S. Ivanova, O. Sanz, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno and J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **93**, 140-148.

106. C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. Da Silva and J. Dupont, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4341-4349.

107. I. Favier, D. Madec and M. Gomez, in *Nanomaterials in Catalysis*, eds. P. Serp and K. Philippot, Wiley-VCH, 2013, pp. 203-249.

108. P. Migowski, G. Machado, S. R. Texeira, M. C. Alves, J. Morais, A. Traverse and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4814-4821.

109. J. C. Rubim, F. A. Trindade, M. A. Gelesky, R. F. Aroca and J. Dupont, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19670-19675.

110. C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, C. M. Brown and P. D. Beer, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1385-1393.

111. F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont and J. Morais, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **479**, 113-116.

112. M. Sobota, M. Schmid, M. Happel, M. Amende, F. Maier, H.-P. Steinrück, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. M. Gottfried and J. Libuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10610-10621.

113. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. Alves and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **301**, 193-204.

114. A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1404-1412.

115. C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos and J. Dupont, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13011-13020.

116. S. W. Kang, K. Char and Y. S. Kang, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1308-1311.

117. V. Khare, Z. Li, A. Mantion, A. A. Ayi, S. Sonkaria, A. Voelkl, A. F. Thünemann and A. Taubert, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1332.

118. H. Chen and S. Dong, *Langmuir*, 2007, **23**, 12503-12507.

119. E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Kruger and C. Janiak, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 10047-10059.

120. A. Banerjee, R. Theron and R. W. Scott, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 109-116.
121. A. S. Pensado and A. A. H. Padua, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8683-8687.
122. S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, N. Yan, X. Yuan, Y. Kou and P. J. Dyson, *Chem. Phys. Chem.*, 2012, **13**, 1781-1790.
123. L. Wang, L. Chang, B. Zhao, Z. Yuan, G. Shao and W. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1443-1452.
124. W. Zheng, X. Liu, Z. Yan and L. Zhu, *ACS Nano*, 2009, **3**, 115-122.
125. J.-M. Andanson and A. Baiker, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 12210-12217.
126. S. Schernich, D. Kostyshyn, V. Wagner, N. Taccardi, M. Laurin, P. Wasserscheid and J. Libuda, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 3188-3193.
127. S. A. Nikolaev, L. N. Zanaveskin, V. V. Smirnov, V. A. Averyanov and K. L. Zanaveskin, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 231-247.
128. M. L. Derrien, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1986, **27**, 613-666.
129. Y. Jin, *J. Catal.*, 2001, **203**, 292-306.
130. B. Bridier, D. Karhánek, J. Pérez-Ramírez and N. López, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 1420-1427.
131. M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez and N. López, *J. Catal.*, 2010, **273**, 92-102.
132. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2008, **41**, 127-138.
133. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. K. Datye, D. Kumar and D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 2003, **86**, 1-8.
134. J. Panpranot, K. Kontapakdee and P. Praserthdam, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, **314**, 128-133.
135. A. Sarkany, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1997, **149**, 207-223.
136. A. Sarkany and Z. Révay, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **243**, 347-355.
137. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **2**, 405-408.
138. M. Okumura, T. Akita and M. Haruta, *Catal. Today*, 2002, **74**, 265-269.
139. D. A. Buchanan and G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1974, **71**, 134-144.
140. G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb and D. A. Buchanan, *Chem. Commun.*, 1973, **13**, 444-445.
141. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2009, **42**, 310-320.
142. A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, **114**, 10823–10835.

143. A. Sarkany and A. H. A. Beck, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **229**, 117-125.

144. M. Bonarowska, J. Pielaszek, V. A. Semikolenov and Z. Karpinski, *J. Catal.*, 2002, **209**, 528-538.

145. B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells and G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.* , 1966, 223-236.

146. N. El Kolli, L. Delannoy and C. Louis, *J. Catal.*, 2013, **297**, 79-92.

147. G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, in *Catalysis by gold*, ed. G. J. Hutchings, Imperial College Press, London, 2006, vol. 6, pp. 161-203.

148. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357-367.

149. G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura and M. Haruta, *Catal. Lett.*, 1997, **44**, 83-87.

150. A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 2000, **196**, 56-65.

151. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, **144**, 175-192.

152. N. Lopez, T. V. W. Janssen, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J. K. Norskov, *J. Catal.*, 2004, **223**, 232-235.

153. M. A. Bollinger and M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996, **8**, 417-443.

154. J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Catal.*, 1999, **186**, 458-469.

155. S. Minico, S. Scrire, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 1997, **47**, 273-276.

156. M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, *Science*, 1998, **281**, 1647-1650.

157. Z. Ma and S. Dai, *Nano Res.*, 2011, **4**, 3-32.

158. M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 917-924.

159. M. Olea and Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **275**, 35-42.

160. X. Zhang, H. Wang and B.-Q. Xu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9678-9683.

161. W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, S. Dai and S. H. Overbury, *Chem. Commun.*, 2004, **275**, 1918-1919.

162. W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10676-10685.

Chapitre 2 :

Etude des liquides ioniques purs

SOMMAIRE

CHAPITRE 2 : 69

I. INTRODUCTION 72

II. LIQUIDES IONIQUES UTILISES 73

III. CARACTERISATIONS 74

1) Physicochimiques 74

a) Viscosité et densité des LIs 74

b) Titrations Karl-Fischer 75

2) Spectroscopiques 76

a) Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) 76

b) Spectroscopie Raman 79

α) Sels d'imidazolium 79

β) DES 82

c) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 83

α) $BMIMPF_6$ 83

β) BMIMOTf 85

γ) DES 86

IV. CONCLUSION 89

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 90

I. Introduction

Les liquides ioniques (LIs) sont des solvants complexes qui peuvent présenter des degrés de pureté différents en raison notamment 1) de la présence d'impuretés consécutives à leur synthèse, 2) de réactions de décomposition post-synthèse (hydrolyse pour les anions fluorés des sels d'imidazolium par exemple) et 3) de leur caractère hygroscopique.

La première partie de ce travail a donc été consacrée à la caractérisation des propriétés physico-chimiques et chimiques des solvants utilisés tout au long de cette étude afin d'arriver à une description fine de leur composition.

Pour cela, nous avons effectué des mesures de viscosité et de densité. Ensuite, la teneur en eau des LIs a été mesurée. Afin de confirmer la structure des LIs, des analyses par spectroscopies RMN, Raman et XPS ont été effectuées.

II. Liquides ioniques utilisés

Des LIs commerciaux à base d'imidazolium (hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ($BMIMPF_6$) et trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMOTf)) nous ont servi de solvant dans un premier temps. Ces LIs, synthétisés par la société Solvionic ont été commandés dans des flacons de 500 mg (pour $BMIMPF_6$) et de 250 mg (pour BMIMOTf). Ils sont annoncés comme purs à 99,5% et présentent une teneur en eau inférieure à 0,05%.

Les sels d'imidazolium ont ensuite été comparés à un Deep Eutectic Solvent (DES), préparé au laboratoire par fusion à 100°C d'un mélange constitué de deux sels purs et bon marché : le chlorure de choline et l'urée, avec un rapport molaire urée/chlorure de choline de 2.[1, 2]

Afin de limiter la teneur en eau des LIs à base d'imidazolium, ils ont été conservés dans le flacon d'origine. La quantité de LI nécessaire à une synthèse a systématiquement été transférée dans un erlenmeyer maintenu fermé à l'aide d'un bouchon à jupe et contenant du tamis moléculaire (préalablement déshydraté 10h à 400°C). Un ciel d'argon a été introduit dans l'erlenmeyer avant et après ouverture du contenant. Le DES a, quant à lui, été préparé au laboratoire immédiatement avant utilisation à partir d'un mélange de chlorure de choline et d'urée. Le chlorure de choline pur à plus de 98% et l'urée de grande pureté proviennent respectivement de chez Sigma Aldrich et Amresco.

III. Caractérisations

1) Physicochimiques

a) Viscosité et densité des LIs

La mesure de viscosité a été effectuée avec un viscosimètre AntonPaar (AMVn Automated Micro Viscometer) et la densité avec un appareil Anton Paar (DMA 5000M, logiciel Firmware version : v2.00). Nous avons inclus une mesure à 65°C car il s'agit de la température à laquelle les manipulations ont été effectuées dans le DES.

	T(°C)	BMIMOTf	$BMIMPF_6$	DES
Densité ($g.cm^{-3}$)	25	1,30	1,37	1,20
	40	1,29	1,35	1,19
	60	1,27	1,34	1,18
	65*	1,26	1,34	1,18
Viscosité (cP)	25**	81	444	977
	40	45	122	326
	60	23	50	87
	65	19	41	65

Tableau 1. Densité et viscosité des LIs en fonction de la température.

** valeurs calculées à partir de la droite de corrélation : densité ($g.cm^{-3}$) = f (T(°C)*

*** valeurs calculées à partir de la droite de corrélation : ln viscosité = f (1/T(K)).*

Les droites de corrélation sont fournies en Annexes, Figures 1 et 2.

Les valeurs de densité des LIs obtenues à 25°C (Tableau 1) montrent que les sels d'imidazolium sont plus denses que le DES. En effet, la densité augmente de 1,20 à 1,37 $g.cm^{-3}$ en passant du DES à $BMIMPF_6$. Les valeurs des sels d'imidazolium sont très proches de celles reportées dans la littérature (1,29 et 1,36 $g.cm^{-3}$ respectivement pour BMIMOTf [3] et $BMIMPF_6$ [4]). La densité du DES (1,20 $g.cm^{-3}$) est un peu plus faible que celle reportée par Abbott et al.[5] (1,24 $g.cm^{-3}$). On reste néanmoins dans le même ordre de grandeur pour les trois LIs. Quel que soit le type de LI, la densité diminue faiblement lorsque la température augmente comme le montrent les données du Tableau 1. La mesure de la densité des LIs à 65°C n'a pas été possible avec l'appareil utilisé, c'est pour cette raison que nous

l'avons calculée à partir de la droite de corrélation de la densité en fonction de la température (Annexes, Figure 1).

La mesure de la viscosité à 25°C n'a pas pu être possible du fait de la viscosité importante du DES. De ce fait, nous l'avons mesurée à d'autres températures (40, 60 et 65°C). Puis, à l'aide d'une droite de corrélation (ln viscosité = f (1/T(K))) (Annexes, Figure 2), nous avons pu calculer la valeur de la viscosité à 25°C, en faisant l'hypothèse d'une évolution linéaire.

On constate que la viscosité des LIs à 25 °C est très importante (Tableau 1) (comprise entre 81 et 977 cP) et bien supérieure à celle de l'eau (1cP).[6] La viscosité du DES est de l'ordre de grandeur d'une huile (1000 cP pour l'huile de silicone à température ambiante).[7] Elle augmente dans le sens suivant BMIMOTf (81 cP) < $BMIMPF_6$ (444 cP) < DES (977 cP) à 25°C. Les valeurs de viscosité des sels d'imidazolium sont en accord avec les données de la littérature (450 cP pour $BMIMPF_6$ [4] et 75 à 84 cP pour BMIMOTf).[8] En revanche, la valeur obtenue pour le DES est supérieure à celle reportée dans la littérature. Nos mesures nous donnent une valeur de 977 cP contre 750 cP dans la littérature.[9] Cette différence s'explique probablement par le fait que notre mesure résulte d'une extrapolation à température ambiante.

On observe bien évidemment une diminution de la viscosité des trois LIs lorsque la température augmente (Tableau 1). Cette viscosité importante des LIs est à prendre en considération pour les conditions de synthèse de nos matériaux et cela explique le fait que les synthèses en milieu DES ont le plus souvent été conduites à 65°C.

b) Titrations Karl-Fischer

Les teneurs en eau des LIs à base de sels d'imidazolium ont été mesurées par titrations Karl-Fischer avec un Titrateur Karl Fischer volumétrique, TitroLine KF de la société SCHOTT Instruments.

Les mesures ont été effectuées à différents temps après ouverture du flacon initial dans lequel les LIs ont été conservés. Le Tableau 2 montre les teneurs en eau des sels d'imidazolium.

Après 5 mois, la teneur en eau est faible (inférieure à 250 ppm). Après 10 mois, cette teneur en eau augmente atteignant 510 ppm pour $BMIMPF_6$ et 4034 ppm pour BMIMOTf. Ces résultats montrent que BMIMOTf est plus hygroscopique que $BMIMPF_6$, ce qui est en accord avec les données de la littérature.[10]

Dans le cadre de ce travail, les LIs ont généralement été consommés en moins de six mois après ouverture du flacon. On peut donc considérer que la teneur en eau, pour les deux sels d'imidazolium est faible (< 0,05%) et similaire.

	BMIMOTf	$BMIMPF_6$
5 mois	236 ppm	233 ppm
10 mois	4034 ppm	510 ppm

Tableau 2. Teneurs en eau 5 et 10 mois après ouverture des flacons des LIs à base de sels d'imidazolium.

2) Spectroscopiques

a) Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre RMN Bruker Avance 200 MHz pour la RMN ^{1}H et avec des spectromètres RMN Bruker Avance 500 et 300 MHz respectivement pour la RMN ^{19}F et la RMN ^{31}P.

Le Tableau 3 regroupe les multiplicités, déplacements chimiques, couplages et attributions des spectres RMN ^{31}P et ^{19}F des LIs : $BMIMPF_6$ et BMIMOTf.

Le spectre RMN ^{31}P (Annexes, Figure 3) donne un septuplet pour $BMIMPF_6$, ce qui correspond à un atome de P couplé à 6 atomes de F. Le spectre RMN ^{19}F (Annexes, Figure 4) donne un doublet pour $BMIMPF_6$, ce qui est en accord avec le couplage de six atomes de F équivalents avec un atome de P. Les constantes de couplages J_{P-F} (710,7 Hz) et J_{F-P} (711,6 Hz) sont proches des données de la littérature (710,8 Hz pour J_{P-F} et 710,5 Hz pour J_{F-P}).[11]

LI	Noyau	Multiplicité	δ_{moyen} (ppm)	Couplage J_{Hz}	Attribution
$BMIMPF_6$	^{31}P	Septuplet	-143,3	710,7	P couplé à 6 F
	^{19}F	Doublet	-70,4	711,6	F couplés à 1 P
BMIMOTf	^{19}F	Singulet	-78,4	-	F non couplés

Tableau 3. Multiplicité, déplacements chimiques, couplage J (Hz) et attribution des signaux RMN ^{31}P et ^{19}F des LIs $BMIMPF_6$ et BMIMOTf.

(Solvant = DMSO).

Ces résultats démontrent la présence de l'anion PF_6^- sans traces de dégradation puisque les signaux décrits sont les seuls pics présents sur les spectres ^{31}P et ^{19}F.

Le spectre RMN ^{19}F (Annexes, Figure 5) du LI BMIMOTf donne un singulet qui correspond à 3 atomes de F équivalents non couplés en accord avec la présence de l'anion $CF_3SO_3^-$ sans traces de dégradation.

Déplacement chimique (ppm)		Multi-plicité	Intégration		Attribution
$BMIMPF_6$[11]	BMIMOTf[12]		$BMIMPF_6$	BMIMOTf	
0,91 (0,71)	0,89 (0,93)	Triplet	3,07	3,00	(1) C**H$_3$**-CH$_2$-
1,27 (1,15)	1,27 (1,33)	Multiplet	2,03	2,00	(2) CH$_3$-C**H$_2$**-CH$_2$-
1,78 (1,70)	1,78 (1,82)	Multiplet	2,04	1,99	(3) -CH$_2$-C**H$_2$**-CH$_2$-
3,50	3,48	Singulet	3,37	2,96	Traces d'eau (DMSO)
3,84 (3,77)	3,87 (3,86)	Singulet	3,04	2,99	(8) C**H$_3$**-N$_{cycle}$
4,16 (4,04)	4,18 (4,17)	Triplet	2,02	2,01	(4) -CH$_2$-C**H$_2$**-N$_{cycle}$
7,64 (7,33)	7,67 (7,47)	Doublet	0,94	0,91	(6) N-CH-C**H**
7,70 (7,29)	7,74 (7,42)	Doublet	0,94	0,92	(5) C**H**-CH-N
9,04 (8,34)	9,06 (8,68)	Singulet	1,00	1,00	(7) N-C**H**-N

Tableau 4. Déplacements chimiques, multiplicité, intégration et attribution des signaux RMN ^{1}H des LIs $BMIMPF_6$ et BMIMOTf.

(Solvant = DMSO). Les valeurs entre parenthèse sont issues de la littérature.

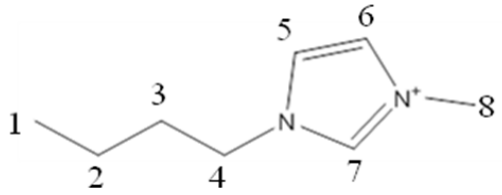


Schéma 1. Numérotation des protons du cycle imidazolium en RMN ^{1}H.

Les spectres RMN ^{1}H des LIs $BMIMPF_6$ et BMIMOTf (Annexes, figures 6 et 7) ont aussi été enregistrés afin de vérifier la structure du cation imidazolium. Les données sont regroupées dans le Tableau 4.

Quel que soit le LI, l'intégration globale, détaillée dans le Tableau 4 à l'aide du Schéma 1, est conforme à la structure du cation imidazolium. Les déplacements chimiques sont en accord avec ceux reportés dans la littérature[11, 12] (entre parenthèses dans le Tableau 4). Les singulets observés à 3,48 pm (BMIMOTf) et 3,50 ppm ($BMIMPF_6$) correspondent à l'eau contenue dans le DMSO. Aucun autre pic n'est observé, ce qui confirme la pureté des LIs $BMIMPF_6$ et BMIMOTf.

Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution
3,13 (3,11)[13]	singulet	9,00	(1) $(C\mathbf{H_3})_3$-N-CH_2-CH_2-OH
3,43 (3,43)[13]	triplet	1,80	(2) $(CH_3)_3$-N-$C\mathbf{H_2}$-CH_2-OH
3,62	singulet	4,25	Traces d'eau
3,83 (3,97)[13]	Multiplet large	1,84	(3) $(CH_3)_3$-N-CH_2-$C\mathbf{H_2}$-OH
5,56	Triplet	0,67	Produit de décomposition de l'urée
5,69 (5,5)[14]	Singulet	6,67	(5) $(N\mathbf{H_2})_2CO$

Tableau 5. Déplacements chimiques, multiplicité, intégration et attribution des signaux RMN^{1}H du DES.

(Solvant = DMSO). Les valeurs entre parenthèses sont issues de la littérature.

Le Tableau 5 regroupe les déplacements chimiques, multiplicité, intégration et attributions du spectre RMN ^{1}H du DES (Annexes, Figure 8) et le Schéma 2 précise ses attributions.

La contribution des protons du chlorure de choline (numérotés 1, 2 et 3) est conforme à sa structure en termes d'intégration et de déplacement chimique.

La contribution de l'urée est matérialisée par un singulet à 5,69 ppm correspondant aux 4 H_5 portés par l'azote de l'urée avec une intégration de 6,67. L'intégration attendue est supérieure (proche de 8) puisque le rapport urée/chlorure de choline est de 2 dans le DES que nous avons synthétisé, ce qui implique 4 fois plus d'atomes H_5 que d'atomes H_2 ou H_3 par exemple. Néanmoins, un pic avec une intégration de 0,67 est observé à 5,56 ppm et n'est pas attribué. Il se peut qu'il soit issu d'un produit de décomposition de l'urée sans que l'on puisse être plus précis. Si l'on additionne les intégrations des pics de l'urée (5,69 ppm) et de l'espèce inconnue à 5,56 ppm, on obtient une intégration globale de 7,34, ce qui se rapproche de la

valeur théorique (8). On peut donc supposer que le DES synthétisé n'est pas totalement pur et qu'il contient un produit de décomposition de l'urée en impureté.

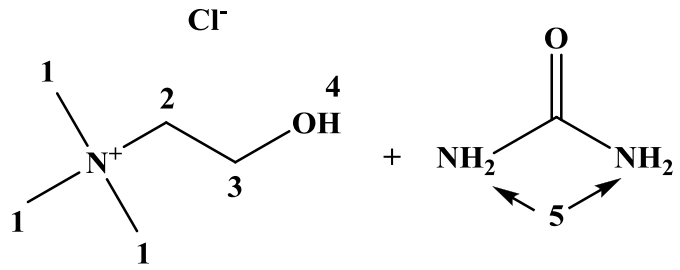


Schéma 2. Numérotation des protons du chlorure de choline et de l'urée, sels purs constituant le DES.

On remarque par ailleurs une absence du proton 4 porté par l'oxygène de l'alcool du chlorure de choline. Cette absence a aussi été observée dans la littérature pour des DES constitués d'acide itaconique et de chlorure de choline[15] ou encore d'éthylène glycol et de chlorure de choline.[9] Pour cette dernière étude, la présence du proton porté par l'oxygène de l'éthylène glycol a été observée à 4,35 ppm alors que le proton de la fonction alcool du chlorure de choline est absent. Ces résultats suggèrent la formation de liaisons hydrogènes entre le chlorure de choline et le donneur de liaisons hydrogènes, ici l'urée.

b) Spectroscopie Raman

α) Sels d'imidazolium

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre Kaiser Optical System, Raman Analyzer RXN1 microprobe, équipé d'une diode laser à 785 nm.

Le Tableau 6 présente les vibrations Raman expérimentales pour les LIs : $BMIMPF_6$ et BMIMOTf ainsi que les bandes reportées de la littérature (expérimentales et calculées par DFT,[16] dans le cas de $BMIMPF_6$ uniquement). Les spectres Raman sont représentés sur les Figures 1 et 2 pour $BMIMPF_6$ et BMIMOTf respectivement.

Pour $BMIMPF_6$, le pic intense observé à 739 cm^{-1} est attribué au cisaillement symétrique des liaisons HCCH et NC(H)N du cycle, tandis que les deux autres pics moins intenses localisés à 1022 et 1417 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations symétriques et asymétriques dans le plan du cycle.[16]

Le pic situé à 468 cm^{-1} est attribué au cisaillement des liaisons PF_6.[16]

υ_{exp} (cm^{-1}) $BMIMPF_6$	υ_{exp} (cm^{-1}) BMIMOTf	υ_{litt} (cm^{-1})	$\upsilon_{calculée}$ (cm^{-1}) $BMIMPF_6$[16]	Attributions
-	209	206[17]	-	basculement s : CF_3
-	311	308[17]	-	élongation s : CS
-	346	346[17]	-	basculement s : SO_3
468	-	470[16]	452	cisaillement : PF_6
-	571	572[17]	-	cisaillement as : CF_3
598 621	598 621	600[16] 622[16]	633 648	élongation : CH_3(N), CH_2(N) cisaillement dans l'ouverture du cycle
739	Masquée	741[16]	732	cisaillement s du cycle : HCCH, NC(H)N
-	754	752	-	cisaillement s : CF_3
1022	Masquée	1025[16]	1041	élongation s dans le plan du cycle
-	1030	1032[17]	-	élongation s : SO_3
1114	1114	-	1111	cisaillement s du cycle : HCCH et élongation as du cycle dans le plan
-	1223	1222[17]	-	élongation s : CF_3
1337	1337	1340[16]	1347	élongation : CH_3(N), CH_2(N) élongation s dans le plan du cycle
1387	1387	1386[16]	1384	élongation selon CCCC
1417	1417	1420[16]	1451	élongation as dans le plan du cycle et élongation : CH_3(N)
1446	1445	1456[16]	1492	cisaillement s : HCH (chaine alkyle)
1566	1566	1568[16]	1598	élongation : CH_3(N), CH_2(N) et élongation as dans le plan du cycle
2876	2876	2878[16]	3011 3018	élongation s : HCH du CH_2C(N) et élongation s : CH_3 HCH terminal
2916	2915	2917[16]	3055	élongation as : HCH (chaine alkyle)
2940	2940	2942[16]	3060	élongation s : HCH de CH_3(N)
2968	2965	2970[16]	3082	élongation as : HCH (chaine alkyle)
3118	3117	3116[16]	3160	élongation as : HCH du CH_3(N)
3182	3166	3179	3294	élongation s : HCCH du cycle et élongation CH du NC(H)N

Tableau 6. Attributions des vibrations Raman (cm^{-1}) pour $BMIMPF_6$ et BMIMOTf.

exp = expérimental, litt = littérature, s = symétrique, as = antisymétrique.

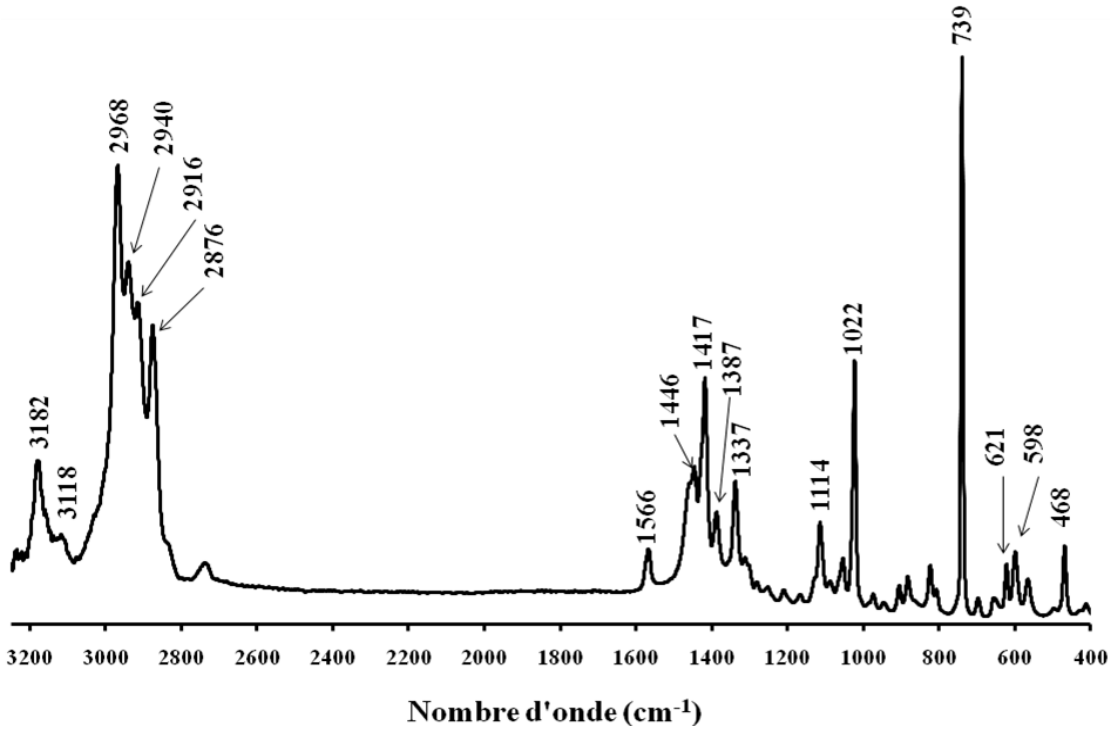


Figure 1. Spectre Raman de BMIMPF$_6$ pur.

Dans le cas de BMIMOTf, on note la présence d'un pic intense à 1030 cm^{-1} que l'on attribue à l'élongation symétrique du groupement SO_3 de l'anion.[17] L'anion $CF_3SO_3^-$ est aussi caractérisé par la présence de pics moins intenses situés à 754, 571, 346 et 311 cm^{-1}.[17, 18]

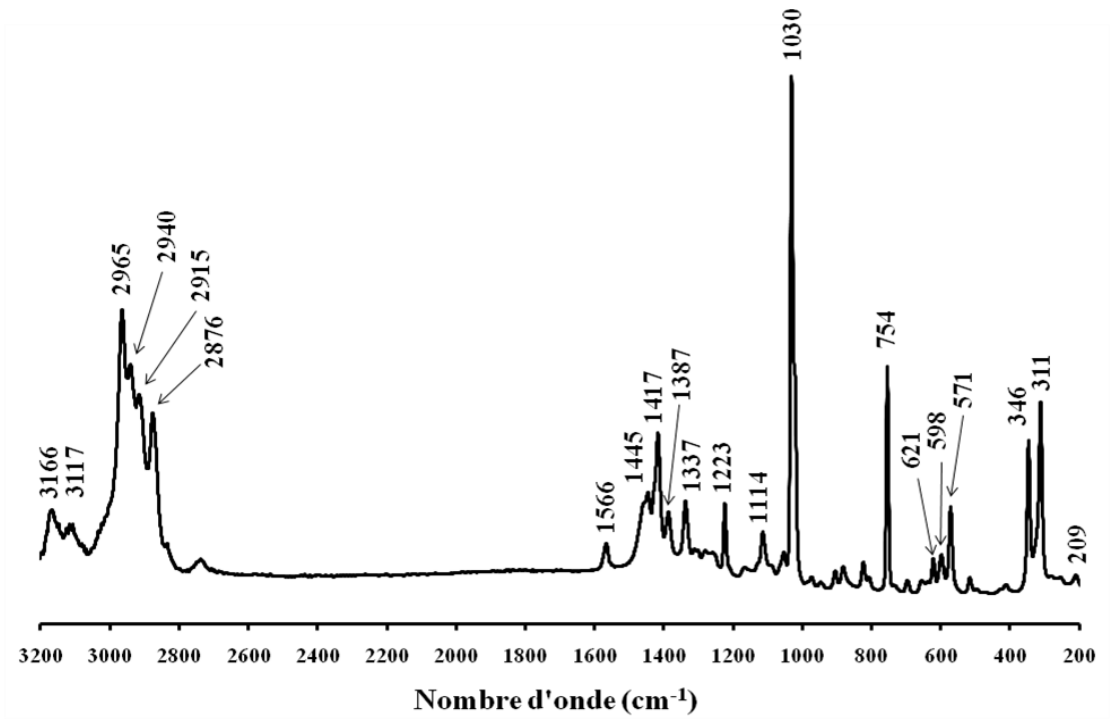


Figure 2. Spectre Raman de BMIMOTf pur.

β) DES

Dans le cas du DES, on constate sans surprise (Figure 3) que le spectre Raman est constitué de la combinaison des spectres de l'urée et du chlorure de choline. Les attributions des pics les plus intenses sont regroupées dans le Tableau 7.

On remarque tout d'abord un décalage et un élargissement des fréquences de vibration du DES par rapport à celles du chlorure de choline et de l'urée. Ceci peut s'expliquer par les interactions entre le chlorure de choline et l'urée, via la formation de liaisons hydrogènes.

Le pic situé à 995 cm^{-1} pour le DES (correspondant au pic à 1008 cm^{-1} pour l'urée), est attribué à l'élongation de la liaison CN.[19, 20] Le pic localisé à 712 cm^{-1} (associé au pic à 716 cm^{-1} du chlorure de choline) correspond à l'élongation symétrique des quatre liaisons CN du chlorure de choline.[21] Le pic situé à 526 cm^{-1} (correspondant au pic à 544 cm^{-1} de l'urée) est attribué au cisaillement de la liaison NCN.[20]

$\upsilon_{exp\ DES}$ (cm^{-1})	$\upsilon_{exp\ CC}$* (cm^{-1})	$\upsilon_{exp\ Urée}$ (cm^{-1})	Attributions
526	-	544[20]	cisaillement : NCN
712	716[21]	-	élongation s : C-N
863	862[21]	-	élongation s : C-N
950	950[21]	-	élongation as : C-N
Masquée	957[21]	-	élongation as : C-N
995	-	1008[19, 20]	élongation : C-N
1167	-	1171[19]	bascule : N-H
1606	-	1537[19]	déformation : N-H
1666	-	1656[19]	élongation : C-O

Tableau 7. Attributions des vibrations Raman (cm^{-1}) pour le DES et ses constituants.

CC = Chlorure de choline

s : symétrique, as : antisymétrique

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman conduisent à confirmer la structure des LIs, mais ne permettent pas aisément de conclure sur la pureté de ces solvants en raison de la multitude des pics observés avec des intensités relatives très différentes. Néanmoins, cette technique met en évidence de manière très claire l'interaction entre le chlorure de choline et l'urée dans le DES par un déplacement et un élargissement des pics observés.

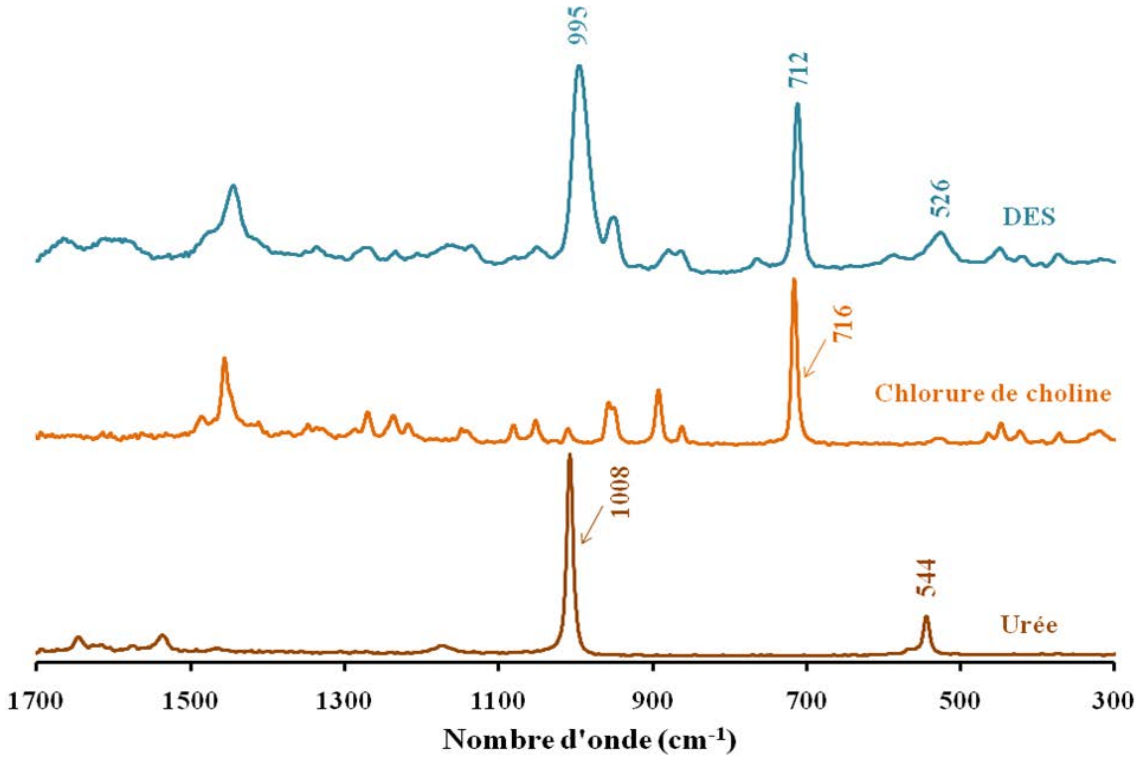


Figure 3. Spectre Raman du DES et de ses constituants purs.

c) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Des analyses par spectroscopie XPS ont été effectuées sur les LIs purs afin de servir de référence pour l'étude des catalyseurs supportés.

α) BMIMPF$_6$

Le spectre XPS du C_{1s} de BMIMPF$_6$ a été décomposé en 4 pics (Figure 4a) attribuées aux 4 différents environnements du cation BMIM$^+$ représentés sur la Figure 4b[18] selon les énergies de liaison reportées dans la littérature. Le pic à plus basse énergie de liaison (El) (284,7 eV) est attribué aux carbones aliphatiques (C_4) alors que le pic localisé à 286 eV correspond aux deux atomes de carbone hors du cycle mais directement liés à un atome d'azote du cycle imidazolium.[18] Les troisième et quatrième pics localisés à 286,2 et 287,1 eV sont respectivement associés aux carbones C_2 et C_1 du cycle liés aux azotes du cycle imidazolium.[18] La contribution située à 288,8 eV pourrait correspondre à des carbonates CO_3^{2-} de contamination.[22] La présence de carbone de contamination aliphatique[23] à 284,7 eV est aussi à prendre en considération puisque le rapport C_1 :C_2 :C_3 :C_4 expérimental est de 1 :2 :2 :4,8 au lieu de 1 :2 :2 :3 pour le cation BMIM$^+$ (Figure 4b).

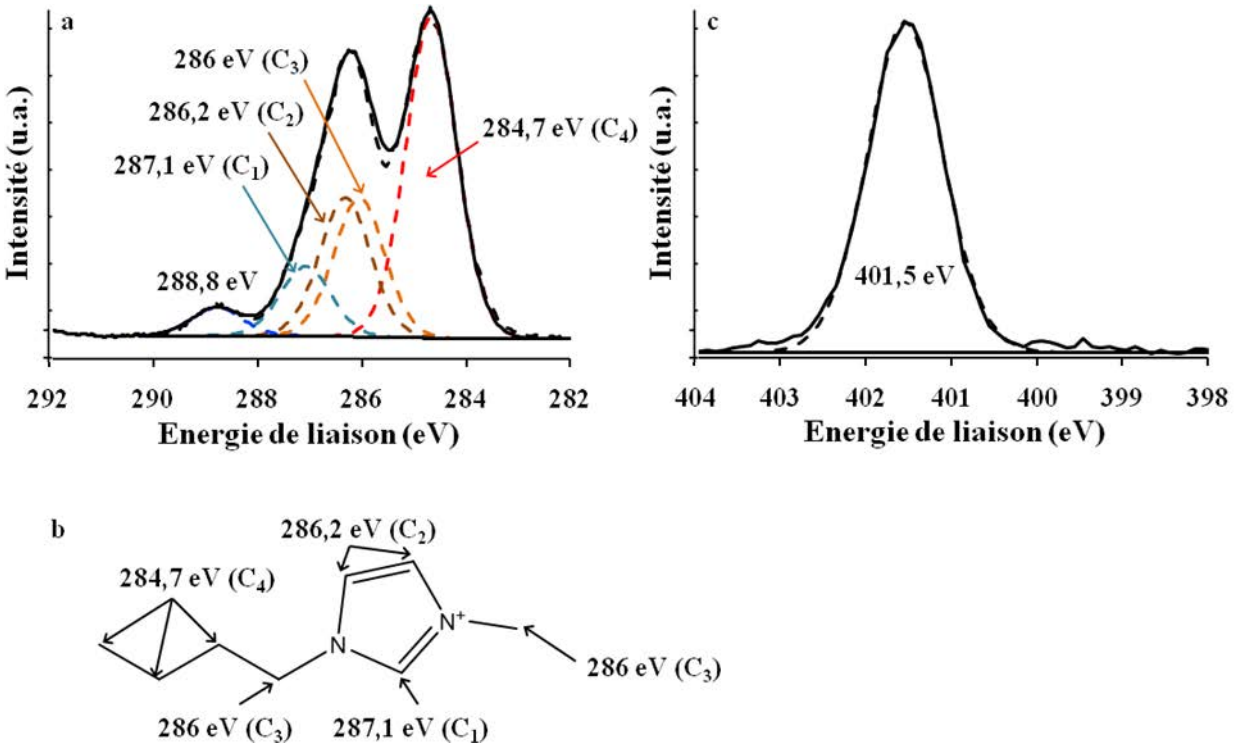


Figure 4. Spectres XPS du C_{1s} et de N_{1s} de $BMIMPF_6$: (a) décomposition du spectre du C_{1s} avec les différents environnements du C_{1s} présentés en (b) et (c) spectre de N_{1s}.

Le rapport expérimental C_1 :C_2 :C_3 :C_4 de la Figure 4a est de 1 :2 :2 :4,8.

Le spectre XPS du N_{1s} de $BMIMPF_6$ (Figure 4c) comporte un pic unique à 401,5 eV que l'on attribue aux atomes d'azote du cycle imidazolium, en accord avec les données de la littérature.[18]

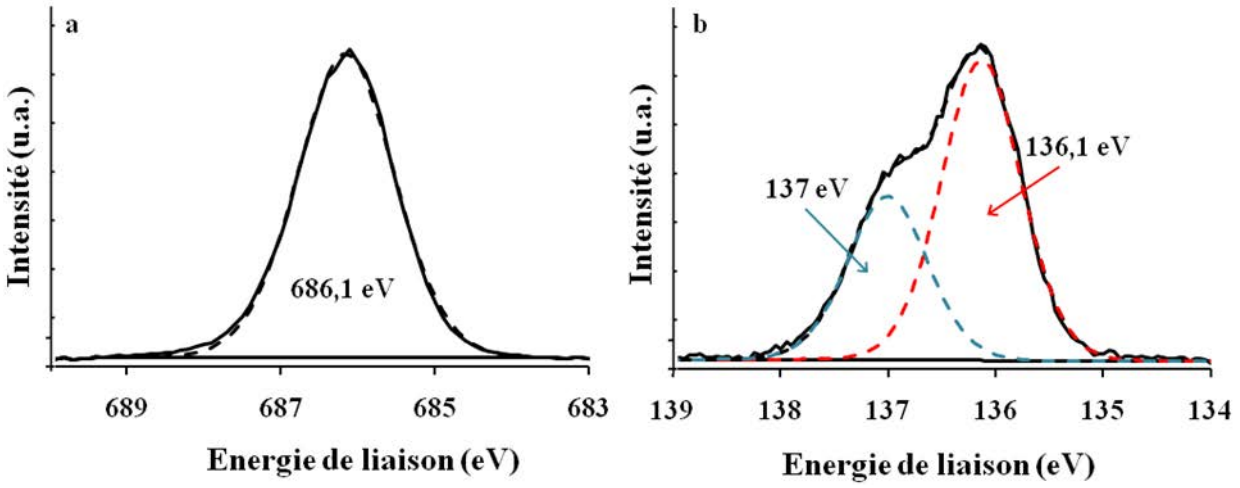


Figure 5. Spectres XPS : (a) du F_{1s} et (b) du P_{2p} de $BMIMPF_6$.

Le spectre XPS du fluor (F_{1s}) représenté sur la Figure 5a est centré sur 686,1 eV. Cette position a été attribuée à l'anion PF_6^- dans la littérature.[24] Enfin, le spectre du phosphore P_{2p} présente deux contributions (Figure 5b) qui correspondent aux contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du phosphore de l'anion PF_6^-.[25] Le pic à 136,1 eV est attribué au pic $2p_{3/2}$ tandis que le pic à 137 eV correspond à la contribution $2p_{1/2}$.

β) BMIMOTf

Le spectre XPS du carbone C_{1s} de BMIMOTf a aussi été décomposé en 4 pics (Figure 6a) selon les énergies de liaison croissantes C_4 aliphatiques (284,6 eV) < C_3 lié à un azote du cycle (285,9 eV) < C_2 du cycle lié à un azote (286,3 eV) < C_1 du cycle lié à deux azotes (286,8 eV).[18] La contribution située à 288,7 eV pourrait à nouveau correspondre à des carbonates de contamination.[22] Le pic localisé à 292,2 eV est dû à la liaison C-F du contre-ion triflate ($CF_3SO_3^-$).[18] L'intensité de ce pic est d'ailleurs proche de celle du C_1 en accord avec la stœchiométrie du LI (1 anion par cation).

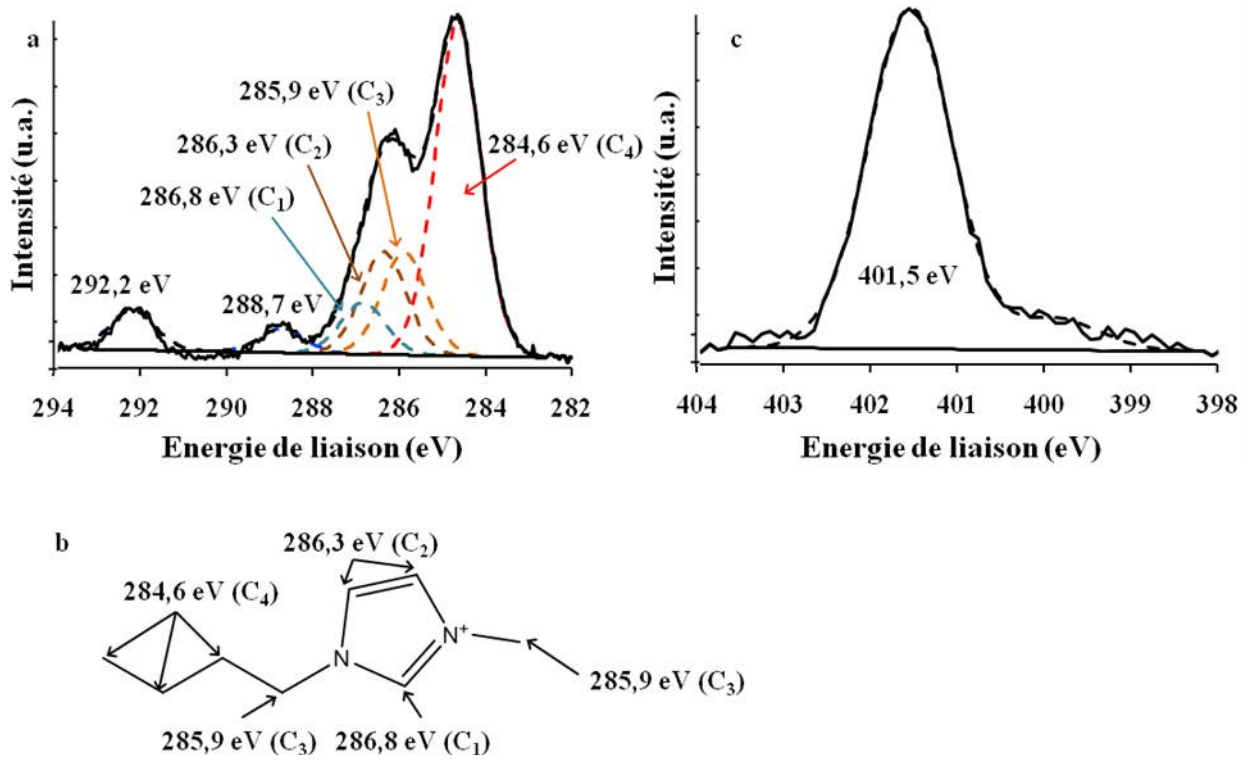


Figure 6. Spectres XPS du C_{1s} et N_{1s} de BMIMOTf : (a) décomposition du spectre du C_{1s} avec les différents environnements du C présentés en (b).

Le rapport C_1 :C_2 :C_3 :C_4 expérimental est de 1 :2 :2 :6,5. (c) spectre de N_{1s}.

A nouveau, le rapport C_1 :C_2 :C_3 :C_4 expérimental (1 :2 :2 :6,5) est supérieur à la théorie (1 :2 :2 :3) du fait de la présence de carbone aliphatique de contamination dont la contribution est centrée vers 284,6 eV[23] à la position du carbone C_4.

Le spectre XPS N_{1s} de BMIMOTf (Figure 6c) comporte un pic majoritaire à 401,5 eV que l'on attribue aux atomes d'azote du cycle imidazolium.[18]
Par ailleurs, le spectre du fluor F_{1s} illustré sur la Figure 7a ne comporte qu'un pic situé à 688,1 eV, correspondant à l'anion $[CF_3SO_3]^-$.[26] Le spectre du soufre S_{2p} (Figure 7b) présente un pic comportant deux composantes à 169,2 et 168 eV qui correspondent respectivement aux contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du soufre de l'anion $[CF_3SO_3]^-$.[26]

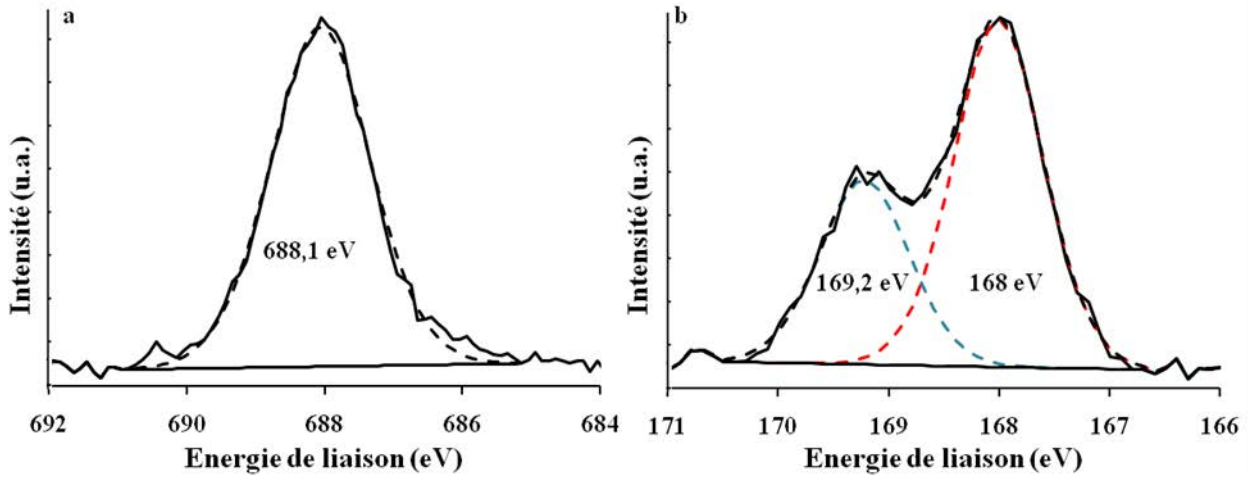


Figure 7. Spectres XPS (a) du F_{1s} et (b) du S_{2p} de BMIMOTf.

γ) DES

Le spectre C_{1s} du carbone du DES représenté sur la Figure 8 comprend 3 pics que l'on peut décomposer en 4 composantes. Le pic C_4 à plus basse énergie de liaison (284,6 eV) correspond au carbone aliphatique, probablement issu d'une contamination.[23]
Les pics C_3 et C_2 situés à 286,3 eV et 286,7 eV sont attribués respectivement aux liaisons C-N et C-O du chlorure de choline (Figure 8b).[27] Enfin, le pic à plus haute El (289 eV) correspond au carbonyle de l'urée (Figure 8b).[28]

Le spectre de l'azote N_{1s} du DES (Figure 8c) présente 2 pics que l'on attribue à l'ammonium du chlorure de choline[29] (402,5eV) et à l'amide de l'urée[30] (399,5 eV) (Figure 8d).

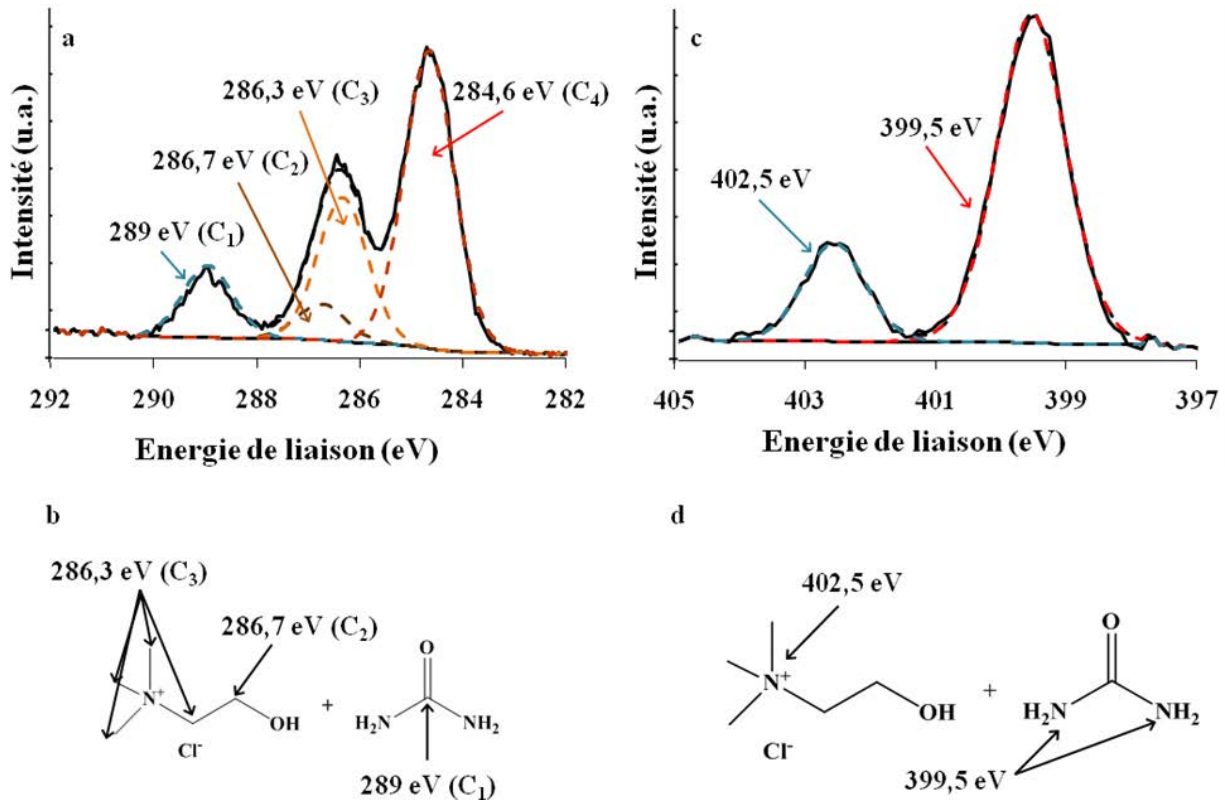


Figure 8. Spectres XPS C_{1s} et N_{1s} du DES : (a) décomposition du spectre C_{1s} avec les différents environnements du C_{1s} présentés en (b) ; (c) décomposition du spectre N_{1s} avec les différents environnements de l'azote présentés en (d).

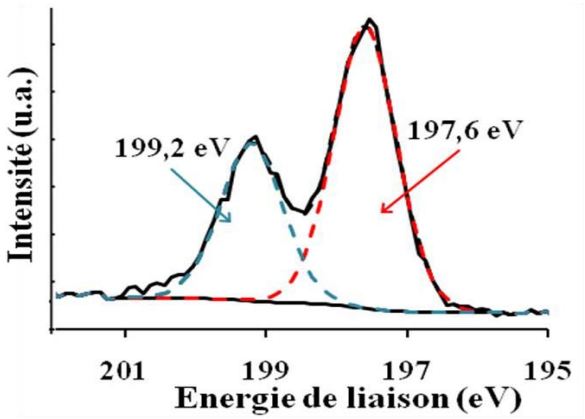


Figure 9. Spectre XPS du Cl_{2p} du DES.

En RMN ^{1}H, nous avions observé un pic supplémentaire à 5,56 ppm pour l'urée que nous avions attribué à un produit de décomposition de l'urée alors qu'un pic unique centré sur 399,5 eV est visible en XPS pour le N_{1s}. L'espèce observée à 5,56 ppm en RMN^{1}H est minoritaire et sa contribution en XPS est probablement confondue dans le pic à 399,5 eV.

De plus, le rapport d'intensité des aires N_{1s} urée : chlorure de choline est de 3,8. Ce rapport est proche du rapport attendu (4) compte tenu du rapport molaire urée/chlorure de choline initial (2). Ceci est en accord avec la quantification du C_{1s} qui donne un rapport urée/chlorure de choline conforme (Figure 8a, Aire C_1/Aire C_2 = 2).

Le spectre du chlore Cl_{2p} présenté Figure 9 comporte 2 pics à 199,2 et 197,6 eV qui correspondent respectivement aux contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ des ions chlorures.[31]

IV. Conclusion

Les LIs purs ont été caractérisés en termes de propriétés physicochimiques (densité, viscosité) et structurales (RMN, Raman, XPS).

Les mesures de densité ont montré que les sels d'imidazolium sont plus denses que le DES, la densité évoluant dans le sens suivant : DES < BMIMOTf < $BMIMPF_6$. Au contraire, la viscosité du DES à température ambiante est nettement supérieure aux sels d'imidazolium et elle évolue dans le sens BMIMOTf < $BMIMPF_6$ < DES. Cette viscosité importante est une contrainte pour l'utilisation de ces solvants en synthèse. La viscosité diminue de manière significative lorsque la température augmente. Pour le DES, elle passe de 977 à 65 cP lorsque la température passe de 25 à 65°C.

La pureté et l'intégrité chimique des LIs ont été étudiées par RMN, Raman et XPS. Les résultats obtenus par RMN et XPS nous ont montré que les LIs à base d'imidazolium sont purs. Les résultats pour le DES sont plus contrastés. La RMN^{1}H suggère la présence minoritaire d'un produit de décomposition de l'urée tandis que l'XPS tend à montrer que les teneurs urée/chlorure de choline sont respectées.

Les spectres enregistrés en Raman présentent des pics multiples qui ne permettent pas de donner une réponse aisée sur la pureté des produits étudiés. Cette technique permet néanmoins de mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogènes entre l'urée et le chlorure de choline dans le DES.

Les analyses XPS des LIs purs constituent une base de données de référence pour l'étude des catalyseurs dans la suite du travail.

V. Références bibliographiques

1. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jerome, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7108-7146.
2. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, 2003, 70-71.
3. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168-1178.
4. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156-164.
5. A. P. Abbott, G. Capper and S. Gray, *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, 803-806.
6. W. A. S. Kumara, B. M. Halvorsen and M. C. Melaaen, *Int. J. Mult. Flow*, 2010, **36**, 467-480.
7. J. R. Burns and C. Ramshaw, *Lab. Chip*, 2001, **1**, 10-15.
8. M.-L. Ge, R.-S. Zhao, Y.-F. Yi, Q. Zhang and L. S. Wang, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2408-2411.
9. C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden and M. D. Mantle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 21383-21391.
10. K. R. Seddon, A. Stark and M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275-2287.
11. B.-M. Su, S. Zhang and Z. C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19510-19517.
12. N. V. Ignat'ev, P. Barthen, A. Kucheryna, H. Willner and P. Sartori, *Molecules*, 2012, **17**, 5319-5338.
13. D. Ribitsch, W. Karl, E. Wehrschutz-Sigl, S. Tutz, P. Remler, H. J. Weber, K. Gruber, R. Stehr, C. Bessler, N. Hoven, K. Sauter, K. H. Maurer and H. Schwab, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, **81**, 875-886.
14. K. B. Main, T. Medwick, L. C. Bailey and J. H. Shinkai, *Pharm. Res.*, 1987, **4**, 412-415.
15. S. Bednarz, M. Fluder, M. Galica, D. Bogdal and I. Maciejaszek, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 1-8.
16. E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle and W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 13177-13184.
17. D. H. Johnston and D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1045-1047.
18. S. Caporali, U. Bardi and A. Lavacchi, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 2006, **151**, 4-8.

19. R. Holze and S. Schomaker, *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 613-620.
20. R. L. Frost, J. Kristof, L. Rintoul and J. T. Kloprogge, *Spectrochim. Acta A* 2000, **56**, 1681-1691.
21. H. Akutsu, *Biochemistry*, 1981, **20**, 7359-7366.
22. V. K. Kaushik, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 1991, **56**, 273-277.
23. K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. AlBayati, J. Kulik, R. A. Zuhr and J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1995, **13**, 2110-2122.
24. A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1404-1412.
25. P. Brant, L. S. Benner and A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**.
26. I. Niedermaier, N. Taccardi, P. Wasserscheid, F. Maier and H. P. Steinruck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8904-8907.
27. A. Zafar, J. Schjødt-Thomsen, R. Sodhi, R. Goacher and D. Kubber, *Surf. Interface Anal.*, 2012, **44**, 811-818.
28. T. H. Lee and J. W. Rabalais, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 1977, **11**, 123-127.
29. T. T. T. Ho, T. Zimmermann, R. Hauert and W. Caseri, *Cellulose*, 2011, **18**, 1391-1406.
30. J. Charlier, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**, 353.
31. H. Piao, K. Adib and M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, 2004, **557**, 13-20.

Chapitre 3 :

Elaboration de nanoparticules monométalliques d'or colloïdales et supportées en milieu liquide ionique

SOMMAIRE

CHAPITRE 3 : 93

I. INTRODUCTION 96

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 97

1) Synthèse de nanoparticules colloïdales 97

2) Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur dioxyde de titane (support commercial) 98

3) Réaction d'hydrogénation sélective du butadiène en butènes 98

III. RESULTATS ET DISCUSSION 100

1) Nanoparticules colloïdales 100

2) Catalyseurs à base d'or 106

a) Taille des nanoparticules 106

b) Composition de surface (catalyseurs vs supports imprégnés) 109

α) Partie organique 109

β) Partie inorganique 115

γ) Conclusion 118

c) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène .. 120

IV. CONCLUSION 125

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 127

Note = ce chapitre est en grande partie extrait d'une publication acceptée à Catalysis Today : Heterogeneous catalyst preparation in ionic liquids: Titania supported gold nanoparticles, C. Oumahi, J. Lombard, S. Casale, C. Calers, L. Delannoy, C. Louis, X. Carrier, *Catal. Today*, 2014, **235**, 58-71, DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.029.

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous reportons l'utilisation de liquides ioniques comme solvant pour la préparation de catalyseurs hétérogènes Au/TiO_2. Pour cela, la synthèse et le dépôt de NPs d'Au sur TiO_2 sont réalisés par une méthode colloïdale dans deux types de liquides ioniques (LIs) à base 1) de sels d'imidazolium ($BMIMPF_6$ et BMIMOTf) et 2) de DES (chlorure de choline/urée). La stabilisation des NPs dispersées est étudiée dans les LIs purs et en présence d'agents stabilisants (AS) supplémentaires (1-méthylimidazole ou polyvinylpyrrolidone). Le 1-méthylimidazole est un précurseur des sels d'imidazolium qui, selon Dash et Scott,[1] peut jouer un rôle sur la stabilisation des NPs en tant qu'impureté. L'ajout du polyvinylpyrrolidone (PVP) est aussi étudié puisque ce polymère est très utilisé dans la synthèse de colloïdes métalliques pour sa capacité à se lier faiblement à la surface des NPs et apporter une stabilisation stérique, empêchant ainsi le processus d'agrégation.[2]

Le but de ce travail est d'étudier l'influence du type de LI sur la croissance et le mécanisme de dépôt des NPs d'Au sur TiO_2. Les catalyseurs obtenus sont testés, in fine, en hydrogénation sélective du butadiène en butènes, en présence d'un excès de propène.

Après une description du protocole expérimentale, nous étudierons la stabilité des NPs colloïdales non supportées par UV-visible et leur taille par microscopie électronique en Transmission (MET). Ensuite, nous traiterons le cas des catalyseurs monométalliques obtenus par dépôt de ces NPs sur un support commercial. La taille des nanoparticules d'or sera déterminée par MET et la composition de surface par spectroscopie de photoélectrons X. Enfin, les performances des catalyseurs seront étudiées en hydrogénation sélective du butadiène en butènes par le calcul du turnover frequency (TOF).

II. Protocole expérimental

1) Synthèse de nanoparticules colloïdales

Une solution jaune d'Au (III) a été préparée en dissolvant le précurseur d'or $HAuCl_4,3H_2O$ dans le LI ($BMIMPF_6$, BMIMOTf ou DES) sous argon avec une concentration en or de 10 mM. Du borohydrure de sodium (agent réducteur, AR) a ensuite été dissout dans chacun des LIs, de façon à avoir une concentration de 0,1 M. Ce dernier a été préparé un jour avant utilisation et agité 24h sous argon. Les solutions d'Au(III) et de $NaBH_4$ ont été préparées à température ambiante dans les sels d'imidazolium et à 65°C dans le DES dans le but de diminuer sa viscosité (cf. Chapitre 2-III-1-a). Les NPs d'or ont ensuite été synthétisées en mélangeant la solution d'or avec le borohydrure de sodium, en présence ou non d'agents stabilisants (AS) supplémentaires (1-méthylimidazole (MIM) ou (polyvinylpyrrolidone (PVP) (Schémas 1b-c)).

En règle générale, 1 mL de la solution d'$HAuCl_4,3H_2O$ à 10 mM a été ajouté à 8 mL du LI correspondant. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 15 minutes avant l'introduction d'1 mL de la solution de borohydrure de sodium à 0,1 M. La solution s'est instantanément colorée en bleu foncé à la fois dans $BMIMPF_6$ et dans BMIMOTf. Dans le DES, dont la température a été maintenue à 65°C, la solution s'est tout d'abord colorée en rouge foncé après réduction, avant de virer rapidement au violet puis au bleu après 30 minutes.

Le précurseur d'or annoncé pur à 99,99% a été acheté chez Acros Organics. Le 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanamonium (choline chloride), le borohydrure de sodium (99.99%) et le poly(vinylpyrrolidone) (M = 40 000 $g.mol^{-1}$) ont été commandés chez Sigma Aldrich. Les détails sur la provenance et la pureté des sels d'imidazolium sont mentionnées dans la partie II du Chapitre 2. La préparation du DES pour lequel $n_{urée}/n_{chlorure\ de\ choline} = 2$ est également décrite dans la partie II du Chapitre 2.

Pour les synthèses effectuées en présence de MIM, cet AS additionnel a été ajouté à la solution d'Au avant l'ajout de borohydrure de sodium avec un rapport MIM sur or de 100.[3] Ces préparations ont mené à un sol rouge foncé dans $BMIMPF_6$ et BMIMOTf. MIM n'a pas été utilisé dans le DES.

Pour les NPs d'Au stabilisées par du PVP, le PVP a préalablement été dissous dans 2 mL de méthanol avant ajout d'1 mL de la solution de précurseur d'or dans le LI à 10 mM et de 8 mL de LI. Le rapport PVP/Au est de 1 pour chacun des LIs. Le méthanol a immédiatement été évaporé sous agitation et sous vide à 65°C. L'ajout d'1 mL de la solution

de borohydrure de sodium à 0,1 M, à température ambiante, a immédiatement mené à une solution rouge foncée dans $BMIMPF_6$ et BMIMOTf. Dans le DES, l'ajout de l'AR à 65°C a donné une coloration rose pale après 10 minutes qui a viré au rouge foncé après 30 minutes.

2) Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur dioxyde de titane (support commercial)

Les catalyseurs à base de NPs d'Au supportées sur TiO_2 (P25, 50 $m^2.g^{-1}$) ont été préparés avec pour objectif de déposer 1% d'Au en poids à partir de NPs d'Au préparées par voie colloïdale selon la procédure décrite ci-dessus. Une solution contenant 2,6 mL d'une solution d'Au (10 mM dans un LI) est ajoutée à 20,5 mL de LI et vigoureusement agitée pendant 15 minutes. 500 mg de TiO_2 préalablement déshydraté une nuit à 100°C sont ensuite ajoutés. Après 15 minutes de sonication (à 65°C dans le DES), l'ajout de 2,6 mL de borohydrure de sodium à 0,1 M a donné lieu à des suspensions roses à violettes, mais la coloration intense finale dans le milieu DES à 65°C n'a été observée qu'après 24h. Après 48h sous agitation, les mélanges ont été filtrés à 65°C sur fritté de porosité 4 dans le but d'éliminer la majeure partie des LIs. Le LI résiduel a été éliminé par lavage (étape d'extraction) avec de l'acétonitrile pour les sels d'imidazolium et avec de l'éthanol pour le DES, à température ambiante, suivi par une filtration. Les catalyseurs résultants ont été calcinés *ex-situ* 1h à 400°C (vitesse de montée : 2°C/min) sous un flux d'air (100 $mL.min^{-1}$) dans un réacteur tubulaire de type piston en U.

A des fins de comparaison, le support TiO_2 seul a aussi été imprégné par 25,7 mL de chacun des LIs ($BMIMPF_6$, BMIMOTf et DES à 65°C), filtré et calciné dans les mêmes conditions que les catalyseurs.

Le TiO_2 (P25, 50 m^2/g), l'acétonitrile (grade HPLC) et l'éthanol absolu (99,9%, 0,79 g/mL) ont été achetés respectivement chez Evonik, Merck et VWR Chemicals.

3) Réaction d'hydrogénation sélective du butadiène en butènes

100 mg du catalyseur ont été introduit sous forme de poudre dans un réacteur tubulaire de type piston en U (en pyrex) d'un diamètre interne de 4 mm.[4] De la laine de quartz a été introduite dans le réacteur à proximité de la partie coudée pour maintenir le catalyseur. Après calcination *ex-situ* sous air (1 h à 400°C), l'activation a été effectuée *in-situ* sous H_2 pur à 300°C (vitesse de montée : 2°C/min, palier : 5 min).

La réaction d'hydrogénation a été suivie dans une gamme de température allant de la température ambiante à 300°C avec une vitesse de chauffage de 1°C/min dans un mélange constitué de 0,3% de butadiene, 30% de propene, 20% d'H_2 et de 49,7% de H_2 dans l'He. La vitesse volumique horaire est de 20,000 h^{-1}. Les concentrations des produits de la réaction ont été analysés toutes les 15 minutes entre 30 et 300°C par chromatographie en phase gazeuse (Perichrom PR 2100, détecteur FID, colonne inox 1/8' 25% sebaconitrile (chromosorb PAW 80/100 MESH, 7,5m). Le logiciel Winilab (version III 5.0.10.0) a été utilisé pour l'acquisition des données et leur analyse.

Les formules utilisées permettant de calculer la conversion du butadiène en butènes, l'activité du catalyseur, la sélectivité et le TOF de la réaction sont présentées ci-dessous.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[Butadiène_{\ consommé}]}{[Butadiène_{\ initial}]} * 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \left[1 - \left(\frac{[Alcanes_{\ produits}]}{[Butadiène_{\ consommé}]}\right)\right] * 100$$

$$\text{Activité (mol.s}^{-1}\text{.g}_{\text{métal}}^{-1}) = \frac{[produits]_{ppm}.Q}{m_{catalyseur}.\%_{Au}} . \frac{P}{R.T}$$

où [produits] = [Butènes + butane], Q = débit réactionnel en $m^3.s^{-1}$, $m_{catalyseur}$ = masse du catalyseur en gramme, $\%_{Au}$ = teneur en or du catalyseur, P/RT = $V_{molaire}$ = 24 $L.mol^{-1}$.

$$\text{TOF (mol.s}^{-1}\text{.mol}_{\text{atome de surface}}^{-1}) = \frac{Activité * M_{Au}}{Dispersion}$$

où Dispersion (%) = 0,6606 * $D^{-0,9297}$, D = diamètre moyen des particules, M_{Au} = 197 $g.mol^{-1}$.

III. Résultats et discussion

1) Nanoparticules colloïdales

La taille et la stabilisation à long-terme des NPs d'or colloïdales (i.e. non-supportées) obtenues par la réduction de solutions d'Au(III) par le borohydrure de sodium dans les LIs purs ou en présence d'AS ont été étudiées par spectroscopie UV-visible (Figure 1) et par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 2).

Les spectres d'UV-visible ont été enregistrés en phase liquide avec un spectromètre Varian Cary 5000 dans la gamme allant de 400 à 800 cm^{-1} avec une cellule en quartz de 1 cm de longueur de trajet. Les images MET ont été effectuées avec un microscope JEOL 100 CXII UHR fonctionnant à 100 kV, muni d'un filament de tungstène et équipé d'une caméra Orius de Gatan.

Les solutions d'or colloïdales synthétisées dans les sels d'imidazolium purs, de couleur bleue foncée, montrent après synthèse une bande plasmon de surface (BPS) localisée à 554 et 590 nm dans $BMIMPF_6$ et BMIMOTf respectivement (Figures 1a et b). Ces BPS sont larges, ce qui suggère une agrégation partielle des NPs. En effet, un processus d'agrégation se traduit par un déplacement de la BPS vers les grandes longueurs d'onde et par un élargissement de celle-ci, menant ainsi à un changement de couleur (de rouge à bleu).[5-7]

Ceci a été confirmé par les images MET (Figures 2a et b) qui montrent des NPs d'or non-isolées de forme sphérique dans $BMIMPF_6$ (avec des tailles autour de 5,7 ± 1,7 nm) et des agrégats formant des rubans dans BMIMOTf. Cette dernière forme ne permet pas de mesurer la taille des particules individuelles.

Lors du vieillissement (7 jours et 30 jours sous agitation), la couleur bleue de la suspension dans $BMIMPF_6$ a disparu, menant à l'observation d'un précipité noir au fond du ballon, et à la disparition de la BPS (Figure 1a). La MET a montré que les NPs sont en effet plus grosses après 7 jours (35 ± 15 nm) (Annexes, Figure 9a) et aucune NP n'a été observée dans la suspension dans le LI après 30 jours (Annexes, Figure 10a). A l'inverse, la couleur bleue de la suspension dans BMIMOTf reste inchangée après 30 jours, ce qui est en accord avec la conservation de la BPS (Figure 1b). La MET a confirmé que le même type d'agrégats, sous forme de rubans a été observé après 7 jours et 30 jours (Annexes, Figures 9b-10b), confirmant ainsi que l'état d'agrégation ne change pas dans le temps dans BMIMOTf.

Dans le cas du DES pur, la couleur de la suspension a viré rapidement (dans la première heure) du rouge foncé au bleu pale.

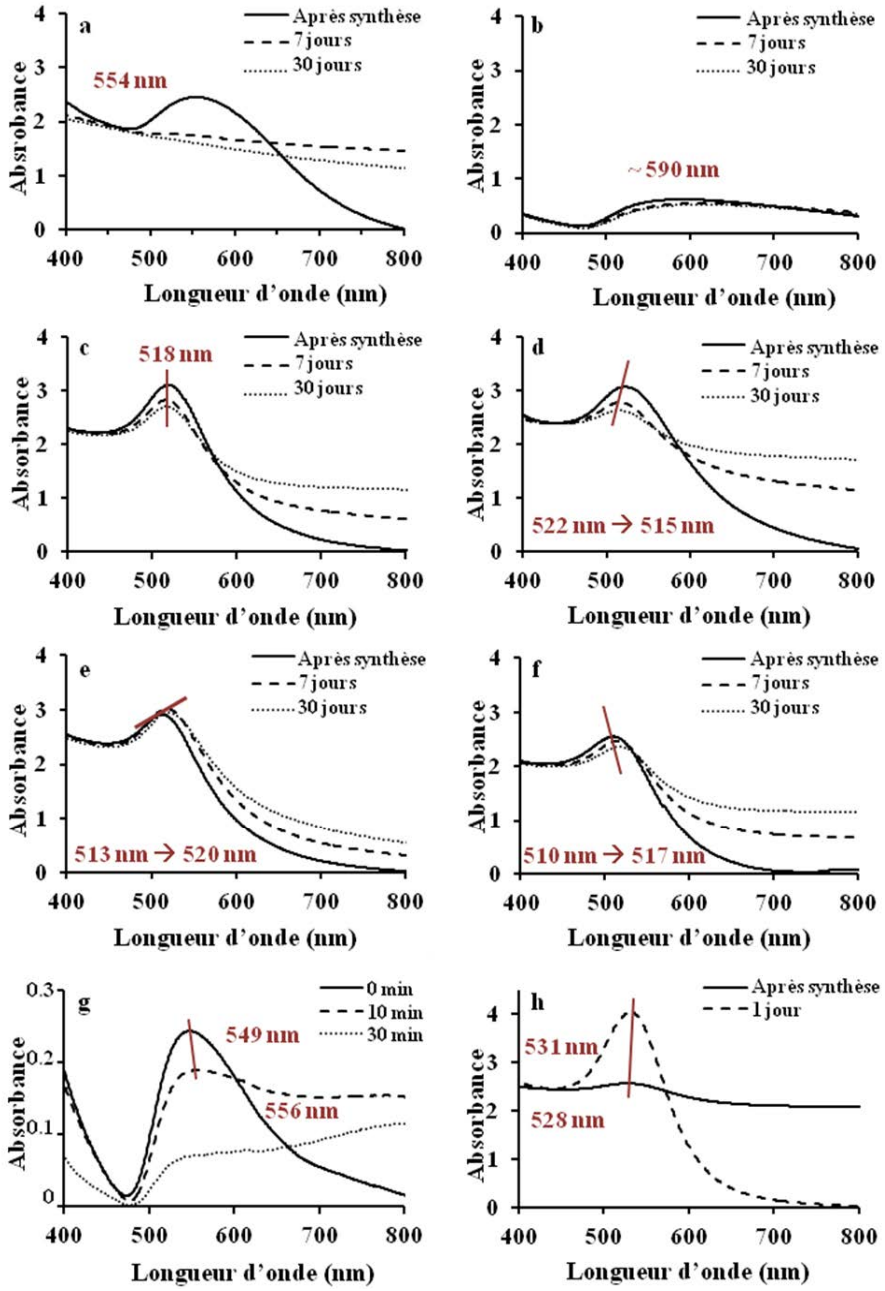


Figure 1. Spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or colloïdales préparées dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) BMIMPF$_6$ avec MIM (Au/MIM = 0,1), (d) BMIMOTf avec MIM (Au/MIM = 0,1), (e) BMIMPF$_6$ avec PVP (Au/PVP = 1), (f) BMIMOTf avec PVP (Au/PVP = 1), (g) DES pur (échelle différente), et (h) DES avec PVP (Au/PVP = 1).

La position de la bande plasmon est indiquée pour la plupart des spectres (traits épais rouges foncés). Le spectre d'absorption des NPs préparées dans le DES après 30 jours n'a pas été enregistrés à cause de la précipitation des NPs.

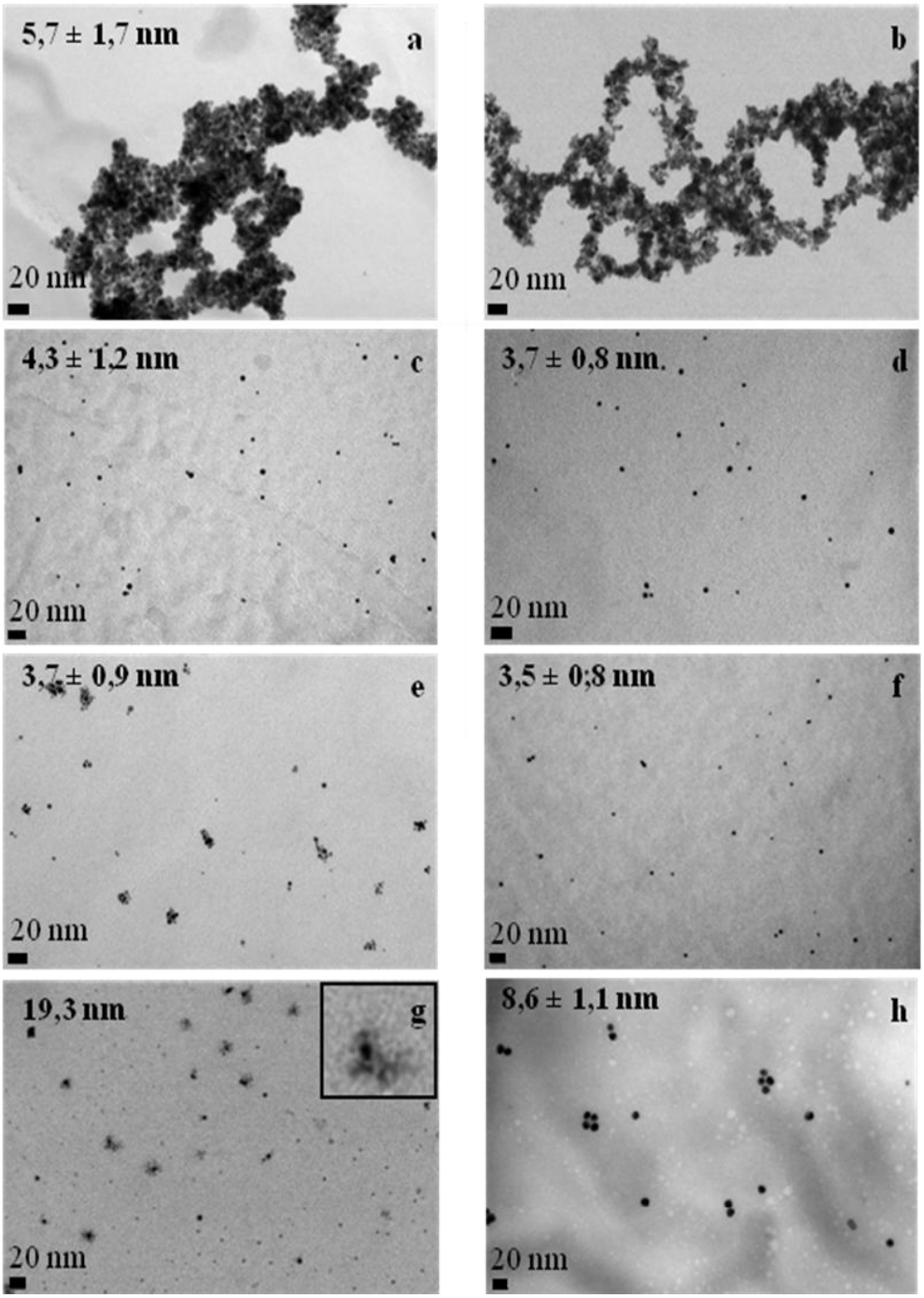


Figure 2. Images MET des nanoparticules d'or immédiatement après ajout de l'agent réducteur dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) BMIMPF$_6$ avec MIM (Au/MIM = 0,1), (d) BMIMOTf avec MIM (Au/MIM = 0,1), (e) BMIMPF$_6$ avec PVP (Au/PVP = 1), (f) BMIMOTf avec PVP (Au/PVP = 1), (g) DES pur, et (h) après 24h dans le DES avec PVP (Au/PVP = 1).

Il n'a pas été possible de mesurer la taille des nanoparticules individuelles pour BMIMOTf pur.

La BPS très peu intense centrée sur 549 nm après la synthèse (Figure 1g, noter que l'échelle est 10 fois plus petite que pour les LIs à base d'imidazolium) perd de son intensité après 10 minutes jusqu'à disparaitre presque totalement après 30 minutes (Figure 1g), indiquant ainsi la croissance et l'agrégation des NPs. Un précipité noir a été observé après un jour de vieillissement. La MET montre des tailles des NPs d'Au (ou plus précisément d'agglomérats) d'environ 19 nm après la synthèse dans le DES (Figure 2g). Ces résultats indiquent que les NPs d'Au formées dans les LIs ont une stabilité à court-terme qui suit cet ordre : BMIMOTf > $BMIMPF_6$ > DES.

Compte tenu de leur grande énergie de surface et de leur grande surface spécifique, les petites NPs métalliques ont tendance à s'agréger et à former de grosses particules, plus stables d'un point de vue thermodynamique.[8] Dans les solvants classiques tels que l'eau, en absence d'AS, les collisions inter-particules sont suffisamment rapides pour mener à un état d'agrégation (en l'espace de quelques secondes) et à une précipitation instantanée des NPs. La stabilité des NPs métalliques à court-terme observée en milieu LI est généralement expliquée par les propriétés physicochimiques du solvant (i.e. viscosité, nanostructuration) et par la stabilisation des NPs avec les constituants anioniques et/ou cationiques du solvant (stabilisation électrostatique et / ou stérique).[9] Ici, dans le LI pur, les viscosités proches et modérées de $BMIMPF_6$ (444 cP à 25°C, cf. Chapitre 2-III-1) et BMIMOTf (81 cP à 25°C, Chapitre 2-III-1) ne suffisent pas à empêcher l'agrégation des NPs à long-terme. Cependant, l'ordre de stabilité à court-terme (BMIMOTf > $BMIMPF_6$) montre une légère influence de la partie anionique des LIs à base d'imidazolium, ce qui implique que la stabilisation électrostatique est prédominante.

Dans le but d'améliorer la stabilité de la suspension colloïdale, un agent stabilisant (AS) supplémentaire : le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou le 1-méthylimidazole (MIM) (Schéma 1b-c) a été introduit lors de la synthèse. Le PVP est très utilisé dans la littérature afin d'empêcher l'agrégation des NPs[2] alors que le MIM, présent en tant que traces dans les LIs à base d'imidazolium, a initialement été suspecté de jouer un rôle dans la stabilisation des NPs par Dash et Scott.[1]

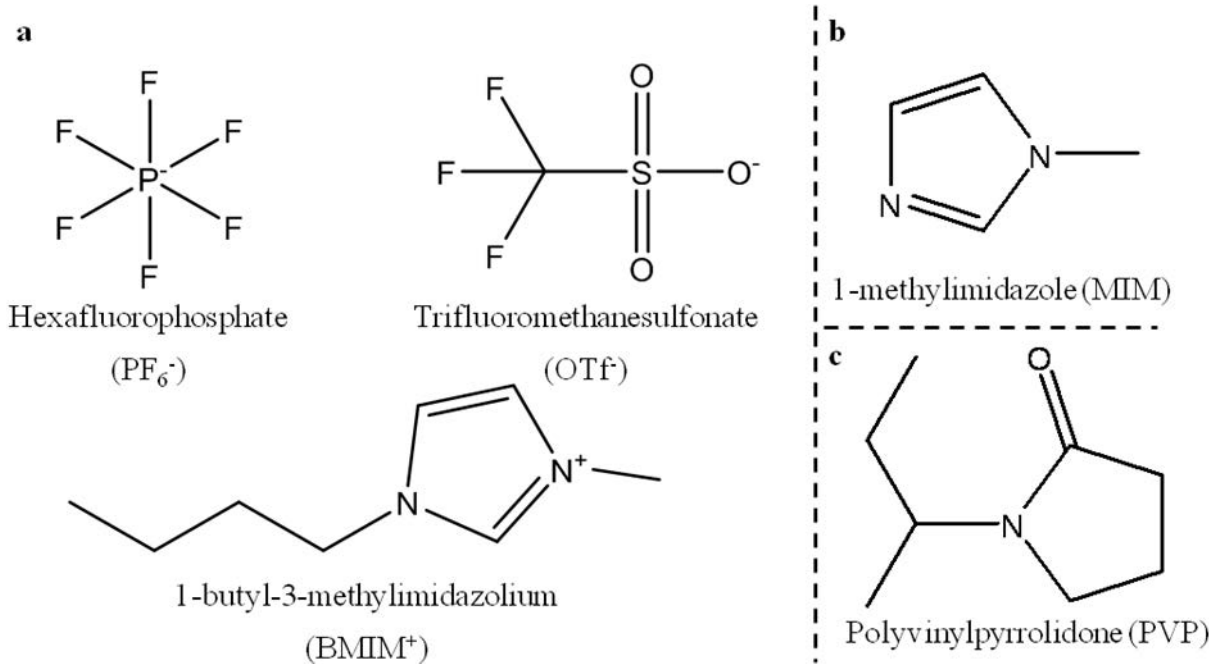


Schéma 1. Structures chimiques (a) des LIs à base d'imidazolium $BMIMPF_6$ et BMIMOTf et (b) et (c) des agents stabilisants MIM et PVP.

Dans les sels d'imidazolium et en présence d'un AS (MIM ou PVP), les sols rouges foncés ont donné des BPS étroites (Figures 1c-f) suggérant ainsi un état d'agrégation limité comparé aux sols sans AS. La MET a confirmé ces résultats avec des clichés illustrant des NPs isolées quelque soit le LI et le type d'AS (Figures 2c-f). Les tailles des particules sont plus petites que dans le cas sans AS (voir $BMIMPF_6$, Tableau 1) avec une taille moyenne de 4 nm. De plus, les tailles des NPs évoluent à peine dans le temps (Tableau 1 et Annexes, figures 9c-d et 10c-d), montrant ainsi que l'ajout d'un AS améliore efficacement la stabilité des NPs dans les LIs à base d'imidazolium. Cependant, une légère augmentation de la taille des NPs a été observée au cours du temps (après 30 jours) dans le cas du PVP, comme le montrent les clichés MET (de 3,7 à 3,9 nm pour $BMIMPF_6$ et de 3,5 à 4,4 nm pour BMIMOTf (Tableau 1 et Annexes, figures 9e-f, 10e-f). Ceci est en accord avec le déplacement vers les grandes longueurs d'onde observé dans les spectres UV-visible (Figures 1e et f).[10, 11] De plus, de petits agrégats sont observés dans le cas $BMIMPF_6$+PVP (Annexes, Figure 9e). Ces résultats confirment le fait que la stabilité est légèrement plus faible dans $BMIMPF_6$ que dans BMIMOTf. Cependant, la nature de l'anion ne montre quasiment pas d'influence sur la taille des NPs d'or puisque des tailles similaires ont été obtenues dans $BMIMPF_6$ (de 3,7 à 4,3 nm) et BMIMOTf (de 3,5 à 4,4 nm). Ces résultats coïncident avec ceux de Fonseca et al.[12] pour la préparation de NPs d'Ir

synthétisées dans les mêmes solvants. En effet, des NPs de 2 à 3 nm ont été obtenues quelque soit le type de contre-ion.

	$BMIMPF_6$			BMIMOTf			DES	
	LI pur	MIM	PVP	LI pur	MIM	PVP	LI pur	PVP
S	5,7 ± 1,7	4,3 ± 1,2	3,7 ± 0,9	*	3,7 ± 0,8	3,5 ± 0,8	19,3	8,6 ± 1,1
7 J	35 ± 15	4,1 ± 1,0	3,9 ± 1,0	*	3,7 ± 0,9	3,8 ± 1,0	-	-
30 J	*	4,0 ± 0,8	3,9 ± 1,1	*	3,7 ± 0,8	4,4 ± 0,9	-	-

Tableau 1. Tailles des NPs d'or (nm) dans les LIs purs et après ajout d'un AS (MIM ou PVP) et leur évolution dans le temps.

**** : dans ce cas, il n'a pas été possible de mesurer la taille des NPs individuelles du fait de l'état d'agrégation.***

S : immédiatement après synthèse, J : jour

Dans le DES avec PVP, la solution colloïdale a montré une BPS plus faible et large après introduction du $NaBH_4$ que pour les LIs à base d'imidazolium (Figure 1h). Cependant, l'intensité de la bande plasmon a augmenté, et la solution a progressivement viré au rouge après 1 jour de vieillissement. Les clichés MET de l'échantillon obtenus après seulement un jour de vieillissement montrent des NPs bien dispersées (Figure 2h) avec des tailles de 8,6 ± 1,1 nm. Etant donnés le changement de couleur et l'augmentation de l'intensité de la bande plasmon dans le temps, on peut conclure que la vitesse de réduction d'Au(III) est bien plus faible dans le milieu DES que dans les LIs à base d'imidazolium. Une situation similaire a été rencontrée par Liao et al. En effet, la réduction totale du précurseur d'or ($HAuCl_4$) par l'acide ascorbique dans le DES pur a duré une semaine en condition anhydre.[13]

On peut suggérer que la faible cinétique de réduction est une conséquence de la complexation d'Au(III) avec l'un des constituants du DES. Cette faible cinétique explique aussi que de grosses NPs agrégées aient été observées dans le DES sans AS (Figure 2g) puisque les cinétiques de réduction lentes favorisent la croissance des NPs. Dans le DES avec PVP, les NPs d'Au sont en effet plus grosses que dans les sels d'imidazolium, mais elles restent isolées du fait de la protection stérique apportée par l'agent stabilisant.

2) Catalyseurs à base d'or

a) Taille des nanoparticules

Le dépôt des NPs d'or sur TiO_2 a été effectué dans les LIs purs ($BMIMPF_6$, BMIMOTf, DES) et en présence de MIM ou PVP dans le but d'étudier le mode de stabilisation des NPs à l'interface LI/oxyde. Afin d'éliminer la majeure partie du LI, les solides obtenus après dépôt des NPs ont d'abord été filtrés, puis une étape d'extraction a été réalisée avec de l'acétonitrile (sels d'imidazolium) ou avec de l'éthanol (DES). Pour finir, les catalyseurs ont été calcinés 1h à 400°C sous air.

	$BMIMPF_6$			BMIMOTf			DES	
	LI pur	MIM	PVP	LI pur	MIM	PVP	LI pur	PVP
E	6,1 ± 1,5	5,7 ± 1,2	5,1 ± 1,7	5,2 ± 1,0	5,6 ± 1,4	4,8 ± 1,1	13 ± 4	5,7 ± 1,8
C	9,2 ± 3,1	9,7 ± 3,3	11 ± 3	9,4 ± 3,0	15 ± 12	12 ± 3,9	15 ± 4	7,6 ± 2,7
$\%_A$	50	80	120	80	170	150	15	30
R	8,3 ± 2,0	9,0 ± 2,8	-	-	-	-	-	-

Tableau 2. Tailles (en nm) des NPs d'or supportées sur TiO_2 dans les LIs purs et après ajout d'un AS (MIM ou PVP) après extraction, calcination (1 h à 400°C) et réduction (5 min. à 300°C).

E : extraction, C: calcination, R: réduction, $\%_A$: pourcentage d'augmentation de la taille entre les étapes d'extraction et de calcination

La teneur massique en or ciblée pour chacun de ces catalyseurs (Au/TiO_2) était de 1%, ce qui correspond à la teneur en or typiquement utilisée en hydrogénation du butadiène.[4, 14, 15] Il faut noter qu'une certaine variabilité a été observée dans les teneurs en or avec une faible teneur dans certains cas lorsque les expériences dans les sels d'imidazolium ont été répétées dans les mêmes conditions. Le filtrat résiduel des catalyseurs ayant une faible teneur en or était alors coloré en rouge foncé, ce qui indique que toutes les NPs n'étaient pas déposées sur le support. Cette variabilité dans les teneurs en or peut être le résultat à la fois d'interactions NPs-support faibles et de la viscosité non négligeable des LIs, qui empêche une migration efficace des NPs d'or vers les particules du support dans un milieu hétérogène. On peut d'ailleurs noter dans le Tableau 2 le frittage non négligeable lors de la calcination des NPs pour les catalyseurs préparés dans $BMIMPF_6$ et BMIMOTf. Ceci confirme l'existence d'interactions NPs/support modérées lorsque la préparation des catalyseurs a lieu dans les LIs à base d'imidazolium.

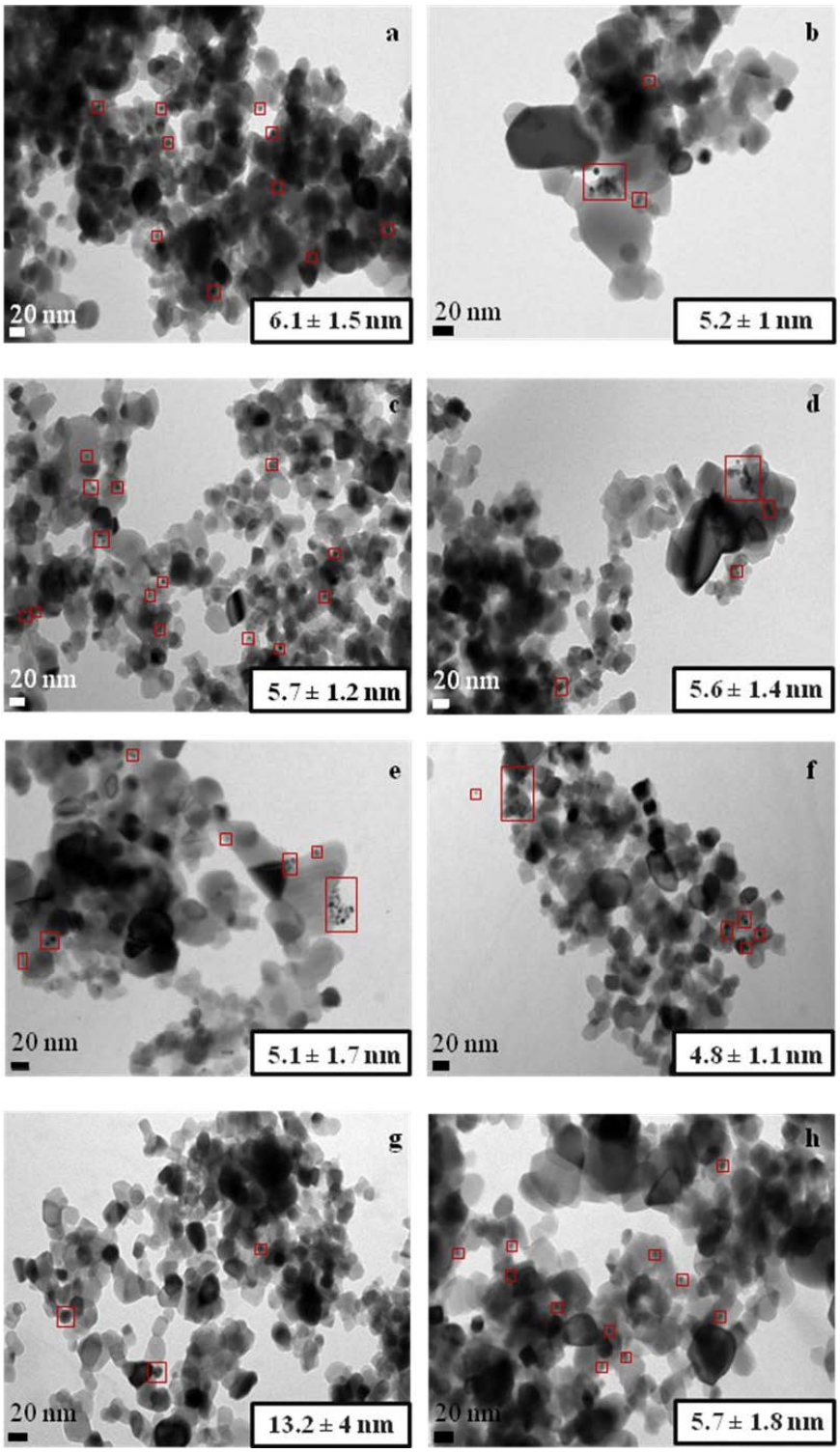


Figure 3. Images MET des NPs d'or supportées sur TiO_2 préparées dans : (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) BMIMPF$_6$ avec MIM (Au/MIM=0,1), (d) BMIMOTf avec MIM (Au/MIM=0,1), (e) BMIMPF$_6$ avec PVP (Au/PVP=1), (f) BMIMOTf avec PVP (Au/PVP=1), (g) DES pur, (h) DES avec PVP (Au/PVP=1).

Les carrés mettent en évidence les NPs.

Les tailles moyennes des NPs mesurées par MET (Figure 3) pour chaque catalyseur Au/TiO_2 après extraction et calcination sont données dans le Tableau 2.

Pour les LIs à base d'imidazolium, les tailles moyennes des NPs supportées après extraction du LI sont dans le même ordre de grandeur quel que soit l'anion (5,2 à 6,1 nm) (Figures 3a-b). L'ajout de MIM ou PVP n'influencent pas fortement la taille des NPs (4,8-5,7 nm, Figures 3c-f). Ces tailles sont dans le même ordre de grandeur que la taille des NPs obtenue pour les solutions colloïdales (3,5-4,3 nm, Tableau 1).

Il est important de noter ici que lors du dépôt des NPs d'or sur TiO_2, l'ajout d'un AS n'est pas nécessaire pour éviter l'agrégation des NPs puisque des NPs d'or isolées et de taille équivalente sont obtenues dans chaque sel d'imidazolium en présence ou absence d'un AS, à l'inverse de la situation rencontrée pour les colloïdes d'or non supportés. Le support oxyde (TiO_2) agit donc comme un agent stabilisant, empêchant l'agrégation des NPs d'or.

Pour les catalyseurs préparés dans le DES pur (Figure 3g), la taille des NPs est bien plus grande (13 ± 4 nm) que dans les sels d'imidazolium, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les colloïdes d'or non supportés (Tableau 1) et avec la réduction lente d'Au(III) dans le DES. A l'inverse, les tailles des NPs d'Au supportées préparées dans le DES avec PVP (Figure 3h) sont dans la même gamme que celles obtenues dans les LIs à base d'imidazolium (5,7 ± 1,8 nm) et sont inférieures à celles des NPs d'Au colloïdales non supportées (DES + PVP, 8,6 nm, Tableau 1). Il apparaît donc que la stabilisation combinée du PVP et du support TiO_2 mène à des NPs d'Au supportées plus petites que dans le DES pur.

En outre, il est important de souligner que les interactions métal-support sont probablement plus fortes dans le DES que dans les LIs à base d'imidazolium, puisque le frittage des NPs d'or est limité lors de la calcination (Tableau 2). En effet, l'augmentation de la taille après calcination est inférieure à 30% pour le DES alors que cette augmentation s'étale de 50 à 170% pour les LIs à base d'imidazolium.

b) Composition de surface (catalyseurs vs supports imprégnés)

α) Partie organique

Des caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées sur les catalyseurs à base d'or supporté sur TiO_2 dans le but de comprendre l'influence de la nature du LI sur la stabilisation des NPs d'or supportées.

La partie organique du LI a tout d'abord été considérée (cation imidazolium, urée, choline). Des analyses quantitatives des teneurs en C (Figure 4a) en N (Figure 4b) (i.e. rapports C/Ti et N/Ti) ont montré des variations importantes suivant les conditions de synthèse (type de LI, présence ou non d'un AS).

Dans les LIs à base d'imidazolium, tout d'abord en absence d'AS, on peut noter qu'une quantité non négligeable de C et N a été détectée en surface après extraction de l'excès de LI avec une évolution assez similaire des contributions de C et N. La quantité de C n'est pas complètement informative puisqu'elle peut-être reliée (tout du moins en partie) à la présence de carbone de contamination (plus particulièrement après calcination), la quantité d'azote est un marqueur représentatif de l'adsorption du cation $BMIM^+$.

L'adsorption du cation $BMIM^+$ a été prouvée après l'étape de filtration dans $BMIMPF_6$ puisque i) le signal de l'azote est détecté (N=17% atomique, Ti non détecté) et ii) le spectre XPS du C_{1s} (Figure 5b) peut être décomposé avec les quatre différents environnements du C du cation $BMIM^+$ (Figure 5c). Les énergies de liaison correspondent à celles préalablement reportées dans la littérature pour $BMIM^+$.[16] Après extraction de l'excès de LI, le pic du C_{1s} est moins bien défini, ce qui indique qu'une partie du cation $BMIM^+$ n'est pas conservée de manière intacte en surface (Figure 5a). Après calcination, la majeure partie du cation $BMIM^+$ a été éliminée comme le montre la disparition de la contribution de l'azote (Figure 4b) et le pic du C_{1s} qui ne correspond plus qu'aux carbones aliphatiques (Figure 5a) provenant certainement du carbone de contamination.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'étude du spectre XPS du N_{1s} du catalyseur synthétisé dans $BMIMPF_6$ pur (Figure 6a). Après filtration ou extraction, le spectre XPS du N_{1s} présente un pic majoritaire à 401 eV pouvant être attribué aux atomes d'azote du cation imidazolium.[16, 17]

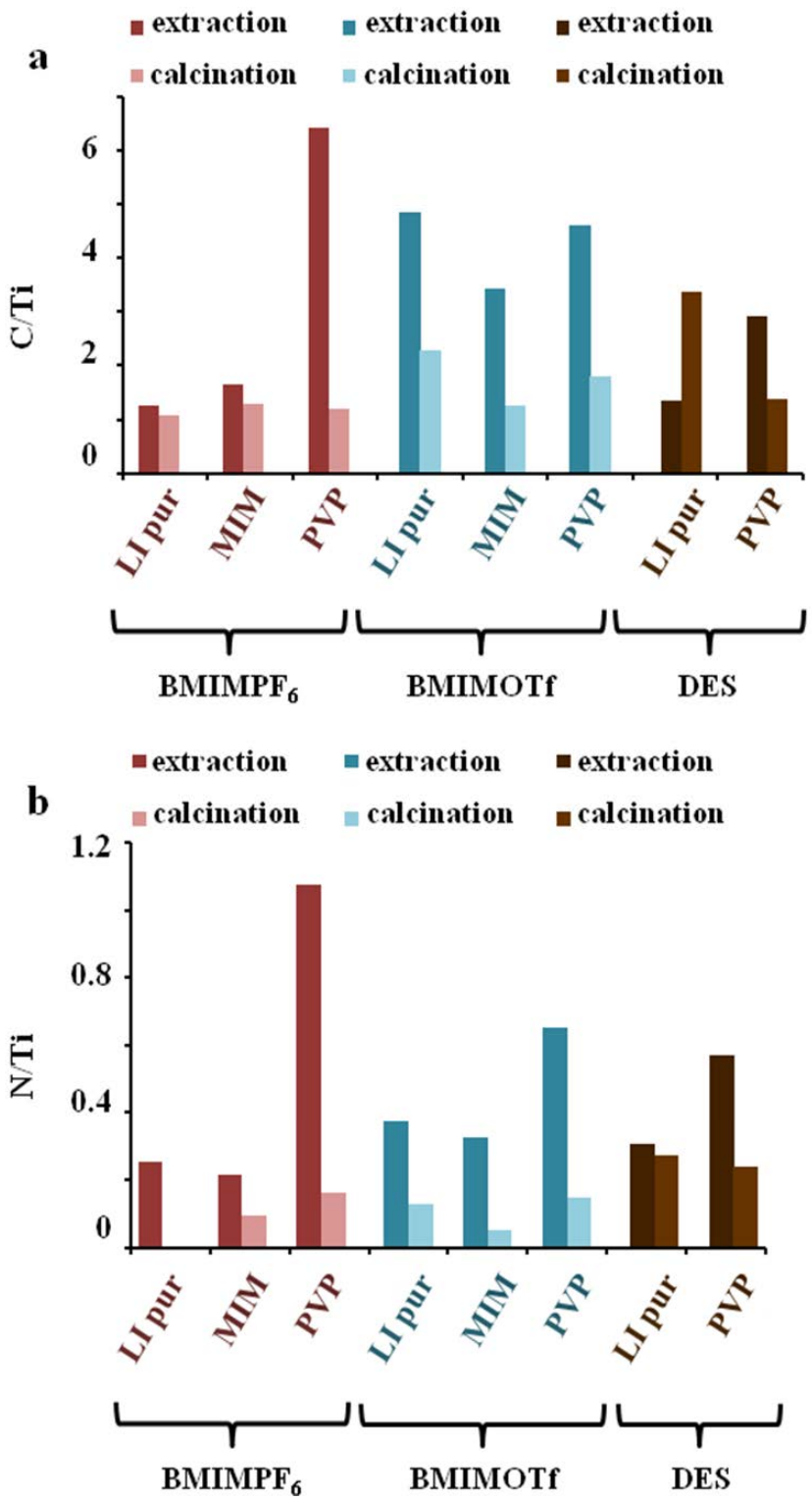


Figure 4. (a) Analyses d'XPS quantitatives: (a) rapports C/Ti et (b) N/Ti de catalyseurs Au/TiO_2 préparés dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu) et DES (marron) avec ou sans agent stabilisant supplémentaire (MIM ou PVP) après extraction du LI (couleur foncée) et calcination (couleur claire).

Après extraction, une composante minoritaire à 399,2 eV peut être associée à la modification du cation $BMIM^+$ avec la formation d'amine aliphatique.[18] Après calcination, l'azote n'est presque pas détecté.

Par conséquent, les spectres XPS du C_{1s} et de N_{1s} suggèrent que dans $BMIMPF_6$, le dépôt de NPs d'or s'accompagne de l'adsorption du cation $BMIM^+$ qui est partiellement altéré lors de la filtration et complètement éliminé après calcination. Lors du dépôt d'or, le cation $BMIM^+$ décore probablement et stabilise les NPs d'Au, en accord avec ce qui a été proposé dans la littérature pour des solutions colloïdales.[19, 20]

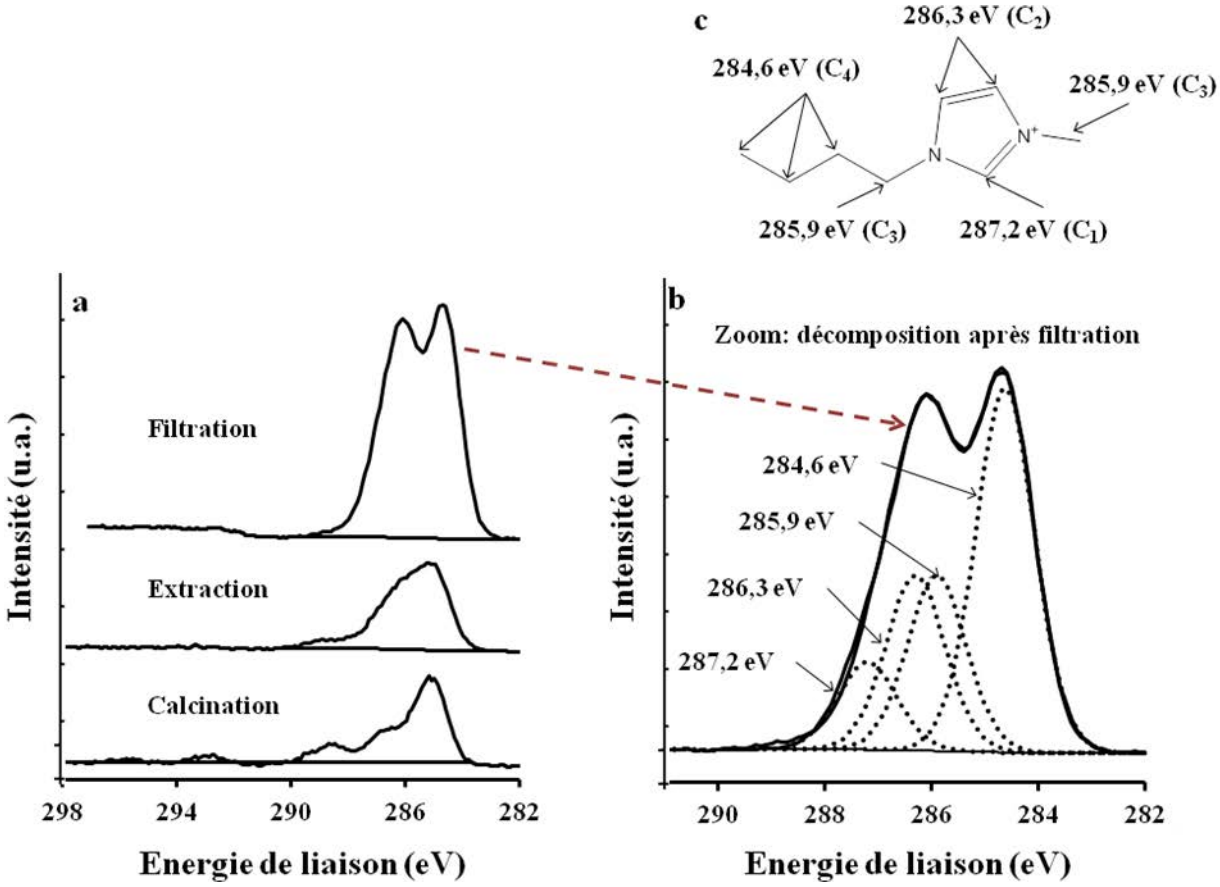


Figure 5. Spectres XPS du C_{1s} des NPs d'or supportées sur TiO_2 obtenues dans $BMIMPF_6$: (a) après filtration, extraction et calcination et (b) spectre du C_{1s} après filtration décomposé avec les différents environnements du C du cation BMIM+ illustrés en (c).

Les rapports expérimentaux C_1:C_2:C_3:C_4 sont de 1:2:2:4,1.

En moyenne, les quantités de C et N de surface sont supérieures pour les synthèses faites dans BMIMOTf plutôt que dans $BMIMPF_6$ (Figures 4a et 4b), sauf pour les synthèses effectuées avec PVP. De plus, dans BMIMOTf pur, une quantité d'azote (N/Ti=0,4) est détectée en surface après calcination (Figure 4b) à l'inverse de $BMIMPF_6$ pur. Cette espèce localisée à 400,4 eV (Annexes, Figure 11) correspond à des espèces azotées aliphatiques.[18] Cela implique que dans BMIMOTf, le cation $BMIM^+$ est lui aussi adsorbé à la surface mais avec une interaction cation/surface plus forte par rapport à $BMIMPF_6$, cette hypothèse est en accord avec la meilleure stabilité des NPs observées dans les suspensions colloïdales dans BMIMOTf.

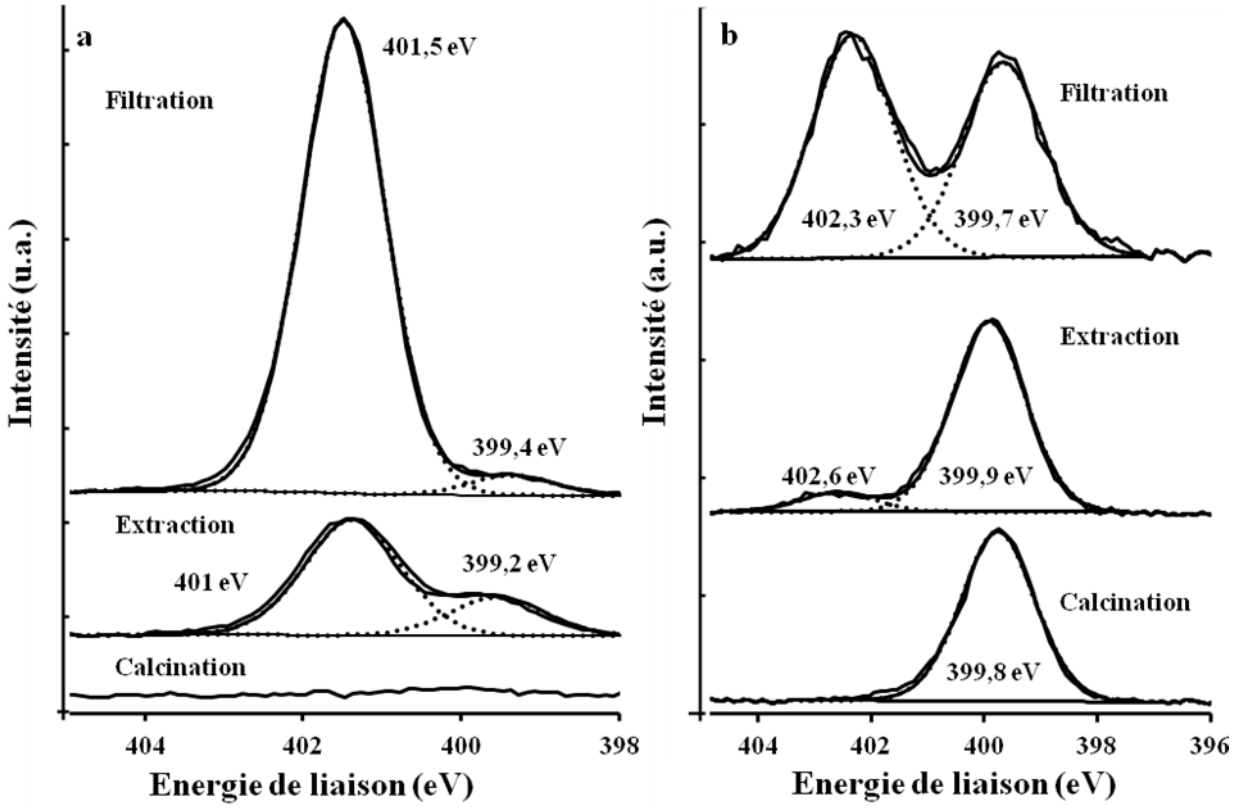


Figure 6. Spectres XPS du N_{1s} de NPs d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues dans (a) $BMIMPF_6$ pur et (b) dans le DES pur.

Pour le dépôt de NPs dans le DES pur, les rapports C/Ti (Figure 4a) et N/Ti (Figure 4b) sont proches de ceux des synthèses correspondantes effectuées dans les sels d'imidazolium. Par ailleurs, le rapport N/Ti n'est jamais nul après extraction et calcination, ce qui suggère aussi une décoration des NPs d'Au avec les constituants du DES. Le spectre du N_{1s} obtenu après filtration (Figure 6b) montre en effet deux composantes à 402,3 eV et

399,7 eV qui peuvent être attribuées respectivement aux atomes d'azote du chlorure de choline (ammonium quaternaire)[21] et de l'urée (amide)[22] en accord avec la caractérisation du DES pur (Chapitre 2-III-4). Lors de l'extraction, le cation choline est éliminé alors que l'amide est conservé même après calcination. Ces résultats suggèrent que dans le DES, les NPs d'or sont décorées et stabilisées par des résidus azotés issus de l'urée.

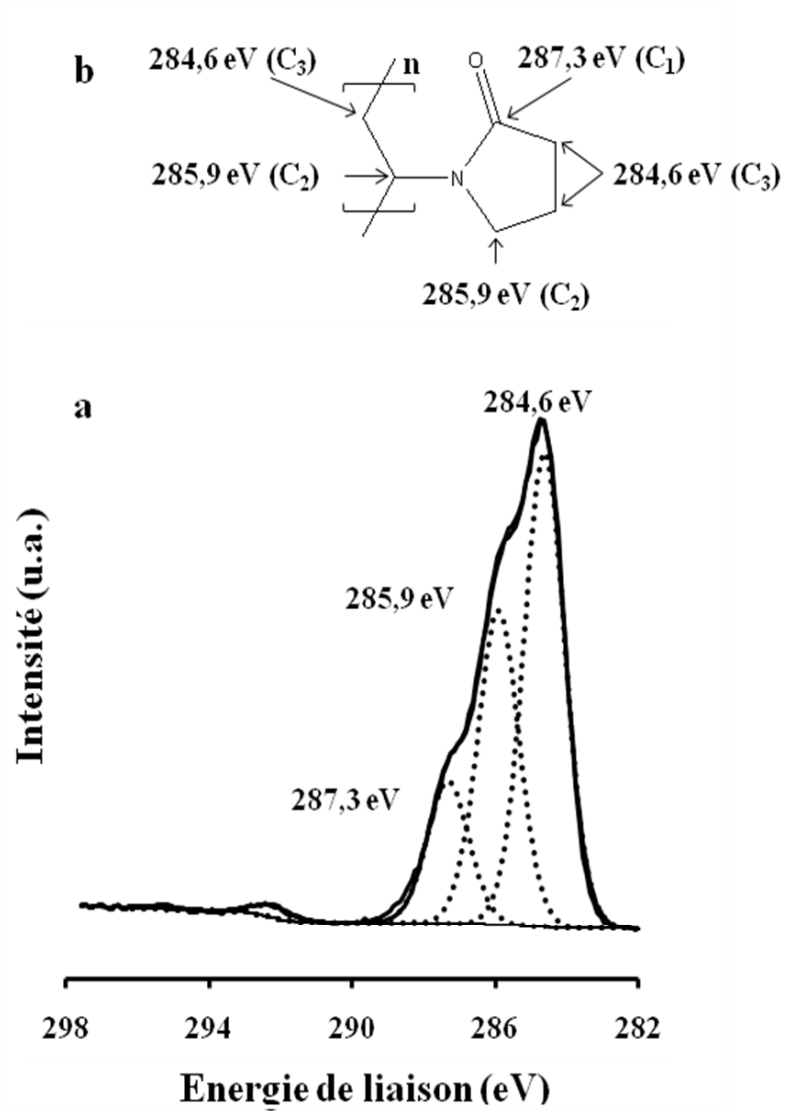


Figure 7. Spectre XPS du C_{1s} des NP d'or supportées sur TiO_2 obtenues dans $BMIMPF_6$ + PVP après extraction. Le spectre est décomposé avec les trois différents environnements du PVP (Schéma b).[23]

Les rapports C_1:C_2:C_3 théoriques et expérimentaux sont respectivement de 1:2:3 et de 1 :2,2 :3,3.

En présence d'un AS, deux situations différentes ont été rencontrées avec les MIM et PVP en termes de quantités de C et N (Figure 4).

MIM est un constituant du cation $BMIM^+$, et se comporte donc de manière similaire à ce cation en termes d'adsorption de surface. En effet, pour $BMIMPF_6$ et BMIMOTf (Figure 4), des rapports C/Ti et N/Ti similaires ont été obtenus avec ou sans MIM.

PVP est un polymère volumineux et la Figure 4 montre qu'il a une forte influence sur la composition de surface des catalyseurs après extraction. Tous les résultats obtenus dans les LIs à base d'imidazolium et dans le DES montrent en effet que les quantités de C, mais surtout d'azote sont supérieures en présence de PVP après extraction. Ceci indique qu'en présence de PVP, les cations $BMIM^+$ (pour les sels d'imidazolium) ou l'urée (pour le DES) sont présents en surface en plus grande quantité qu'en l'absence de PVP. L'agent stabilisant est aussi très présent en surface après extraction puisque le spectre du C_{1s} du catalyseur synthétisé dans $BMIMPF_6$ avec PVP peut être décomposé avec les trois environnements différents du PVP (Figure 7).[23] La présence de PVP contribue au grand rapport C/Ti observé sur la Figure 4a avant calcination.

On peut de ce fait conclure que le PVP reste en partie adsorbé à la surface après extraction et limite l'élimination de $BMIM^+$ et de l'urée lors de l'extraction.

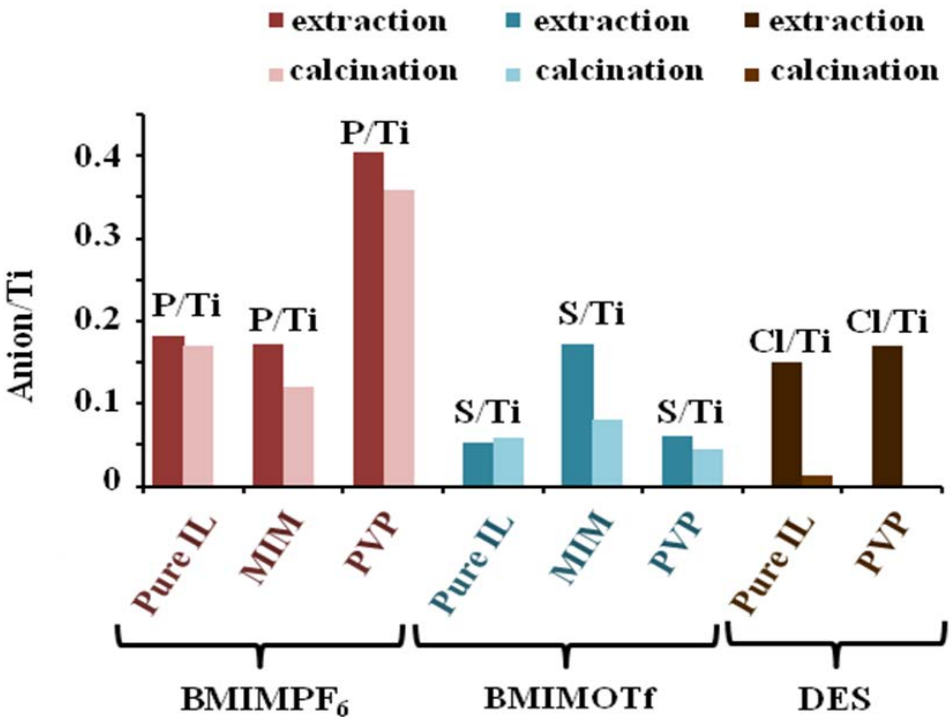


Figure 8. Analyses XPS quantitatives: rapports P/Ti, S/Ti et Cl/Ti après extraction du LI et calcination dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu) et dans le DES (marron).

β) Partie inorganique

La composition de surface de la partie inorganique/anionique des LIs (PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, Cl^-) a aussi été étudiée par XPS (Figure 8).

Pour $BMIMPF_6$, les résultats semi-quantitatifs montrent que le phosphore n'est jamais complètement éliminé lors de l'extraction et que la quantité de P ne diminue que très peu après calcination. En lien avec la discussion mentionnée précédemment sur le rôle du PVP, la quantité de P est supérieure lorsque la préparation du catalyseur est effectuée en présence de PVP.

Le cas du F n'a pas été reporté puisque de grandes variabilités dans les quantités ont été observées. Cette absence de reproductibilité peut notamment provenir d'une contamination survenue lors de la synthèse (i.e. téflon du barreau aimanté). Cependant, les rapports F/P ont toujours été supérieurs à 1 après extraction, ce qui suggère un dépôt d'espèces $PF_x^{\delta-}$. Cette hypothèse est confirmée par l'étude du spectre XPS du F_{1s} d'un catalyseur Au/TiO_2 synthétisé dans $BMIMPF_6$ pur (Figure 9a). Après filtration, un seul pic est observé à 686 eV, qui est attribué à PF_6^-.[24] Après extraction, le pic du F_{1s} se divise en deux composantes à 686,6 eV (PF_6^-) et 684,3 eV, cette dernière pouvant être attribuée à des espèces F^-.[25, 26] Après calcination, PF_6^- est totalement décomposé mais quelques espèces F^- restent adsorbées (Figure 9a). Ces résultats sont en accord avec une précédente étude qui a montré que des clusters de palladium métallique synthétisés dans $EMIMBF_4$ (ou $[C_2mim][BF_4]$) interagissent plus fortement avec l'anion (par 2 ou 3 atomes de fluor) qu'avec le cation.[8]

Les hypothèses émises ci-dessus ont été confirmées par l'étude des spectres du P_{2p} (Figure 10a). La pic à plus grande énergie de liaison après filtration (136,4 eV) correspond au PF_6^- alors que le pic à plus basse énergie de liaison après calcination (133,4 eV) peut être attribué à des espèces oxydées ($PO_x^{\delta-}$) provenant de la décomposition de PF_6^-.[27] En présence de PVP (Figure 10b), la décomposition de PF_6^- est limitée après extraction puisque l'anion est probablement protégé par cet AS polymérique. Cependant, lors de la calcination, des espèces de surface $PO_x^{\delta-}$ (133,2 eV) sont aussi formées, en lien avec les résultats obtenus pour le $BMIMPF_6$ pur.

En résumé, les résultats XPS obtenus pour les catalyseurs préparés dans $BMIMPF_6$ tendent à indiquer que la partie anionique du LI est adsorbée à la surface lors du dépôt des NPs d'Au et est partiellement décomposée lors de la filtration en donnant lieu, lors de la calcination, à des espèces de surface $PO_x^{\delta-}$ et F^-.

Pour la préparation effectuée dans BMIMOTf, les rapports S/Ti (Figure 8) sont très inférieurs aux rapports P/Ti pour $BMIMPF_6$ (sauf pour le cas particulier BMIMOTf + MIM après extraction où une contamination de surface ne peut être exclue), ce qui montre que l'anion OTf^- est plus faiblement adsorbé que PF_6^-. En lien avec ceci, la composante fluorée de $CF_3SO_3^-$ (à 688,6 eV pour des espèces NTf_2[16]) est très faible après extraction et totalement absente après calcination (Figure 9b). Ces résultats suggèrent que la partie anionique de BMIMOTf a de faibles interactions avec la surface des catalyseurs Au/TiO_2 puisque l'anion $CF_3SO_3^-$ est plus facilement éliminé après extraction. Au cours de l'extraction puis de la calcination, l'anion $CF_3SO_3^-$ en faible quantité est certainement partiellement décomposé (comme pour le cas de PF_6^-) pour donner des espèces $SO_x^{\delta-}$ comme le montre l'absence d'espèces C-F[28] (à 292,7 eV) en XPS après extraction et calcination (Annexes, Figure 13). La quantité de S est pratiquement inchangée après calcination (Figure 8).

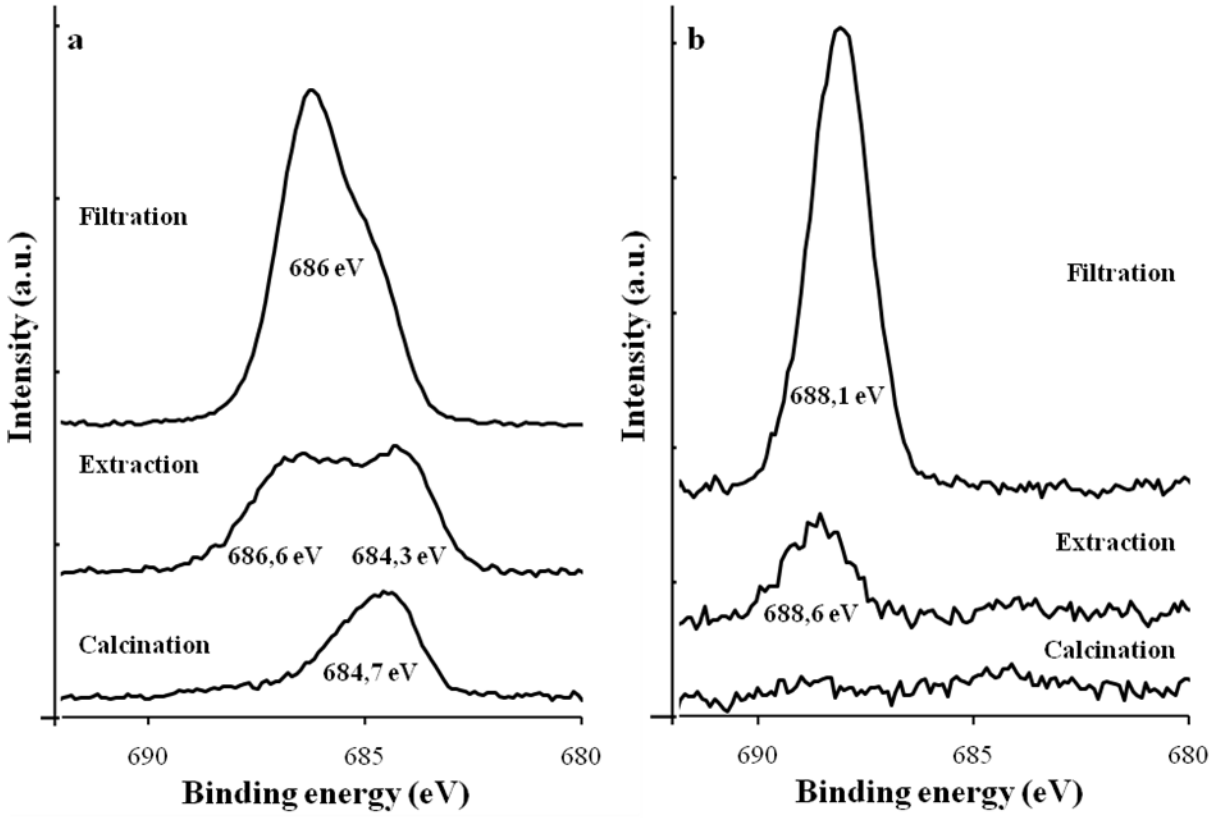


Figure 9. Spectres XPS du F_{1s} de NPs d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues (a) dans $BMIMPF_6$ pur et (b) dans BMIMOTf pur.

Le cas de l'anion du DES (chlorure) est intermédiaire entre $BMIMPF_6$ et BMIMMOTf. Les chlorures sont fortement retenus à la surface après extraction mais presque complètement éliminés après calcination (Figure 8). On peut donc conclure que la partie

anionique du chlorure de choline peut facilement être éliminée de la surface du catalyseur par une simple calcination.

Dans toute la discussion précédente, nous postulons une interaction spécifique entre les composés du LI et les NPs d'or mais l'interaction du LI avec la surface oxyde (TiO_2) ne peut être totalement négligée. Les résultats antérieurs obtenus sur des catalyseurs Pt/Al_2O_3[29] et sur des catalyseurs modèles Pd/Al_2O_3[30] synthétisés dans des LIs à base d'imidazolium (anion = OTf^-) suggèrent que l'adsorption de LI sur la surface du support brut est probablement limitée. En effet, dans ces travaux, une adsorption préférentielle du LI sur la surface métallique a été démontrée en raison d'interactions LI-NPs plus fortes par rapport aux interactions LI-support. Cette hypothèse n'est confirmée qu'en partie dans le cas présent en comparant les quantités de C, N et de la partie anionique pour les catalyseurs Au/TiO_2 et pour le TiO_2 brut imprégné de chacun des LIs (Annexes, Figures 14 et 15).

Pour le support imprégné (noté SI) dans $BMIMPF_6$, les quantités d'azote après extraction et de P après calcination sont bien inférieures à celles des catalyseurs à base d'or supporté, ce qui indique une adsorption préférentielle des parties anioniques et cationiques de $BMIMPF_6$ sur la surface des NPs.

Dans BMIMOTf, LI pour lequel on postule des interactions $BMIM^+$-NPs d'Au plus fortes, la situation est plus contrastée. Les quantités de C et N sont bien inférieures pour le support imprégné après extraction mais la quantité d'azote après calcination est plus importante. Le cas du souffre est aussi à considérer. La quantité sur le support imprégné (SI) après extraction et calcination est faible mais non négligeable.

Dans le cas de BMIMOTf, on ne peut donc pas totalement négliger une adsorption des parties cationiques et anioniques du LI sur la surface du TiO_2.

Dans le DES, le taux de C, N et Cl est plus important après extraction pour le support imprégné, nous avons émis l'hypothèse d'une décoration et d'une stabilisation des NPs d'or par les atomes d'azote issus de l'urée. L'étude du spectre XPS du N_{1s} du support imprégné et du catalyseur à base d'or supporté après extraction (Annexes, Figure 16) montre une situation très différente pour le support imprégné. L'unique composante de la choline à 402,6 eV (ammonium quaternaire) (Annexes, Figure 16b) est toujours présente alors que l'urée (399,9 eV) est éliminée. Ces résultats montrent bien une interaction spécifique des composants du DES avec la surface du TiO_2 et des NPs d'or. En l'absence d'or, c'est le

chlorure de choline qui est retenu à la surface. En présence d'or, c'est l'urée qui est retenue à la surface avec une faible quantité de chlorures.

Par conséquent, les interactions or/liquide ionique spécifiques sont présentes dans les trois liquides ioniques étudiés.

γ) Conclusion

Tous les résultats obtenus sur les catalyseurs supportés peuvent être résumés dans un modèle de surface (Schéma 2) présentant la stabilisation des nanoparticules d'Au supportées sur TiO_2 par les constituants des LIs.

Les synthèses dans $BMIMPF_6$ (Schéma 2a) mènent à des NPs entourées à la fois par l'anion PF_6^- et par le cation $BMIM^+$ après dépôt. Cette conclusion est en lien avec la décoration de NPs par des agrégats supramoléculaires anioniques et cationiques du type $[(BMIM_x(PF_6)_{x-n})]^{n+}[(BMIM)_{x-n}(PF_6)_x)]^{n-}$ précédemment suggérée par Fonseca et al.[12] L'étape de calcination ultérieure élimine la majeure partie du cation $BMIM^+$ alors que les espèces anioniques F^- et $PO_x^{\delta+}$ restent présentes en surface.

Dans le BMIMOTf pur (Schéma 2b), une adsorption limitée de l'anion ($SO_x^{\delta-}$) est observée par rapport à $BMIMPF_6$ alors que les NPs sont décorées par le cation $BMIM^+$ après extraction, plus fortement lié à la surface puisque des espèces azotées aliphatiques (à 400,4 eV) restent en interaction avec les NPs après calcination (Annexes, Figure 11).

Dans le DES pur (Schéma 2c), nous avons montré un frittage plus faible des NPs après calcination, ce qui suggère des interactions NPs-support plus fortes que pour les autres LIs. Les NPs résultantes sont décorées par des anions chlorures et par la composante urée du DES après extraction et par des espèces azotés de type aliphatiques après calcination (les chlorures étant éliminés).

On peut émettre l'hypothèse que différents types de décoration des NPs, représentés sur le Schéma 2 suivant le type de liquide ionique, pourraient être issus de charges de surface différentes pour les NPs d'Au : une surface non chargée dans le cas de $BMIMPF_6$ où l'on suggère une décoration à la fois anionique et cationique, une surface négative dans BMIMOTf puisqu'une décoration cationique prédominante est observée, et une charge positive dans le DES où les ions chlorures sont adsorbés et le cation choline est éliminé.

Néanmoins, de telles hypothèses ne sont qu'indirectes puisque la signature XPS du Au_{4f} est trop faible et trop large pour apporter une confirmation expérimentale permettant de conclure.

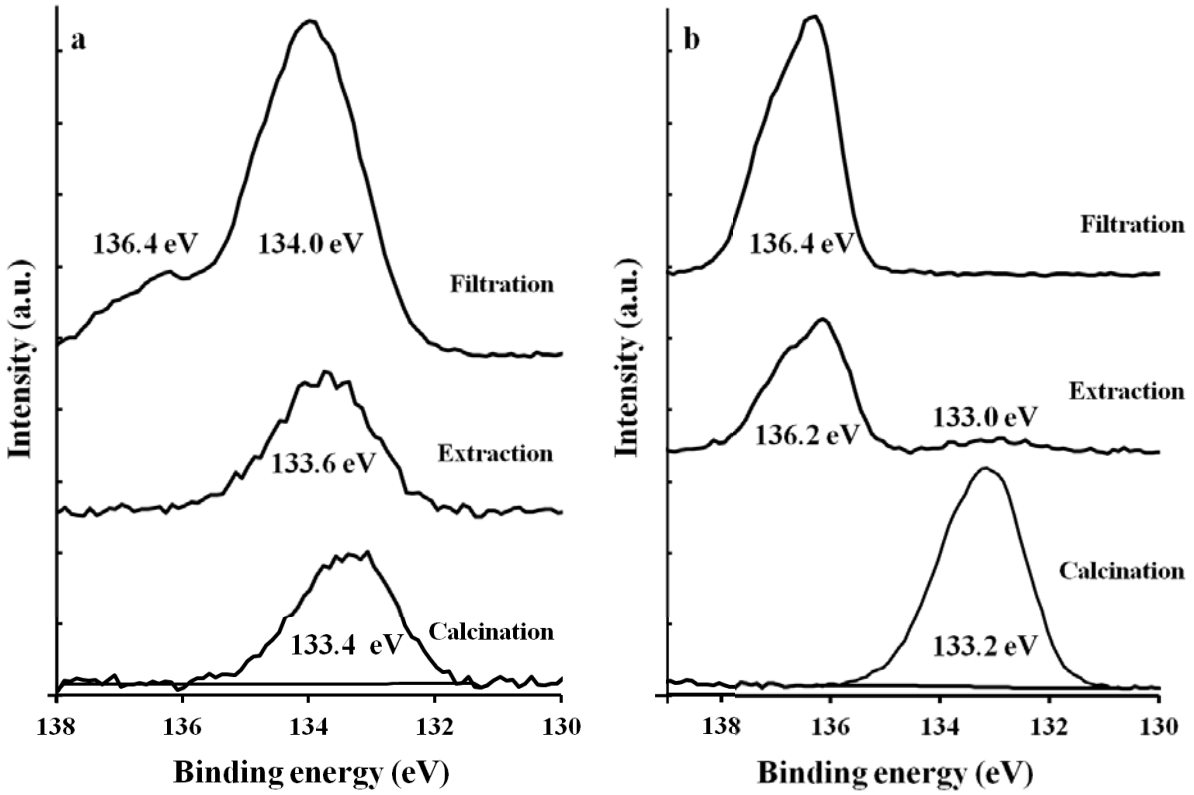


Figure 10. Spectres XPS du P_{2p} de nanoparticules d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues (a) dans $BMIMPF_6$ pur et (b) dans $BMIMPF_6$ + PVP.

c) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène

L'hydrogénation sélective du butadiène en butène a été utilisée comme réaction test[15] afin de comparer l'activité catalytique des catalyseurs obtenus dans différents solvants et en présence ou absence d'agent stabilisant. Les échantillons ont préalablement été calcinés à 400°C et réduit à 300°C sous H_2 *in situ* dans le montage catalytique. Les teneurs en or et les performanes catalytiques sont reportées dans le Tableau 3. A titre d'illustration, la Figure 11 représente l'écolution de la concentration en butadiène en fonction de la température pour le catalyseur préparé dans $BMIMPF_6$ pur.

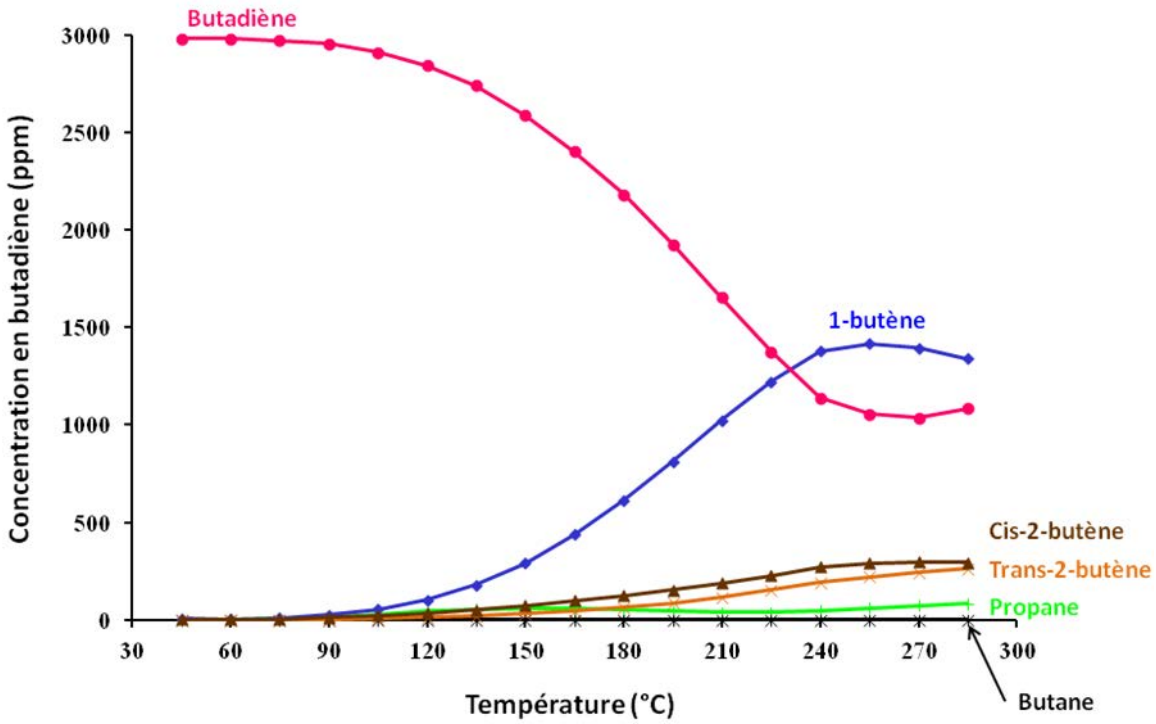


Figure 11. Concentration en butadiène (en ppm) en fonction de la température (°C) pour le catalyseur Au/TiO_2 synthétisé dans $BMIMPF_6$ pur.

Il faut noter en préambule que la taille des NPs ne change pas de manière significative après réduction par rapport à l'étape de calcination, comme le montre le Tableau 2 pour $BMIMPF_6$. Les activités catalytiques sont reportées en terme de turnover frequencies (TOF) calculé à 270°C (Tableau 3, Figure 12) dans le but d'établir une comparaison directe entre les données catalytiques puisque les échantillons contiennent des teneurs en or et des tailles de particules différentes.

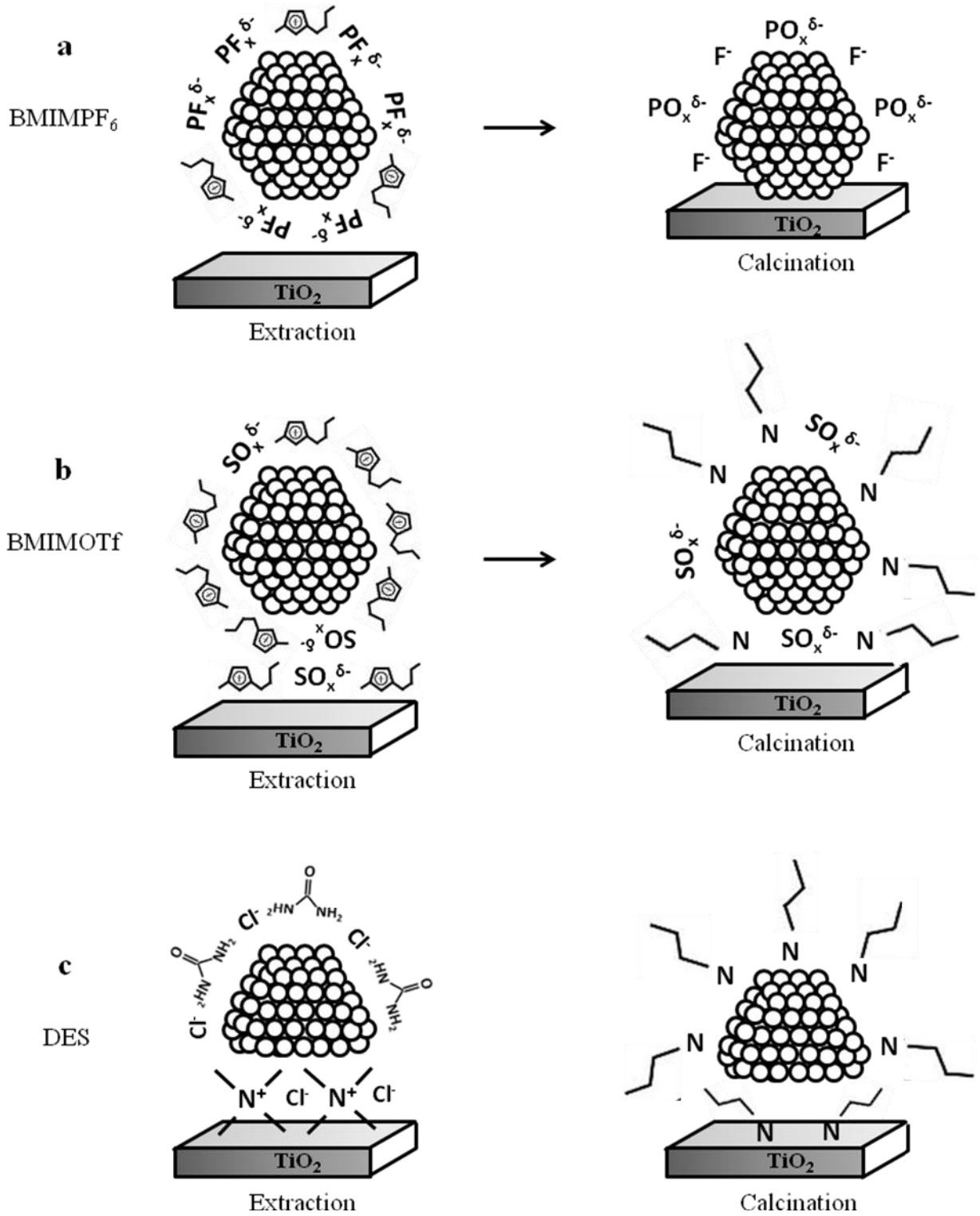


Schéma 2. Interactions métal-support après extraction et calcination pour des catalyseurs Au/TiO_2 préparés sans agent stabilisant : (a) dans $BMIMPF_6$, (b) dans BMIMOTf et (c) dans le DES.

Le catalyseur préparé dans $BMIMPF_6$ est le catalyseur le plus actif (Figure 12) lorsqu'on le compare aux autres catalyseurs préparés en absence d'agents stabilisants. La raison de cette meilleure activité catalytique intrinsèque (TOF) peut être trouvée dans l'analyse quantitative des résultats de spectroscopie XPS discutée précédemment.

Nous avons montré pour les échantillons préparés dans $BMIMPF_6$, à l'inverse des autres échantillons, que la partie anionique du LI (PF_6^-) est préférentiellement conservée en surface des NPs et qu'elle est décomposée en espèces $PO_x^{\delta-}$ et F^- lors de la calcination. Ainsi, nous pouvons suggérer que le dopage de surface des NPs d'or dans $BMIMPF_6$ par des dépôts anioniques de P et F a un effet promoteur sur l'hydrogénation sélective. Ceci est d'ailleurs en accord avec une étude antérieure réalisée sur des catalyseurs à base d'or contenant des résidus phosphorés pour la même réaction.[15] Néanmoins, le dopage de catalyseurs à base d'or par des espèces phosphorées est très peu documenté dans la littérature et ses effets ne sont pas rationalisés. Une modification électronique des NPs d'or par des espèces F ou P peut cependant être attendue mais aucune preuve (par XPS ou adsorption de CO suivie par IR) n'a été trouvée pouvant confirmer cette hypothèse.

Le faible TOF observé pour les catalyseurs préparés dans les LIs à base d'imidazolium avec AS supplémentaire (MIM ou PVP) peut être relié à la faible interaction Au-TiO_2 lorsque le dépôt de NPs n'est pas effectué dans les LIs purs.

	$BMIMPF_6$			BMIMOTf			DES	
	LI pur	MIM	PVP	LI pur	MIM	PVP	LI pur	PVP
Au (wt%)	0,9	0,6	0,8	0,5	0,4	0,5	1	0,43
Selectivité (%)	93	99	97	77	99	97	97	96
TOF (s^{-1}) $x10^{-1}$	1,9	0,3	0,1	1,4	0,6	0,4	1,1	1,2

Tableau 3. Teneurs en Au (%) après extraction du LI et performances catalytiques en hydrogenation sélective du butadiène : selectivité et TOF à 270°C. Les catalyseurs ont été préparés en milieu LI pur ou en présence d'agents stabilisants (MIM ou PVP).

En effet, le Tableau 2 montre un frittage des NPs plus important en présence d'AS qu'en leur absence. L'ajout d'AS conduit probablement à un enrobage de la NP, ce qui diminue l'interaction avec le support.

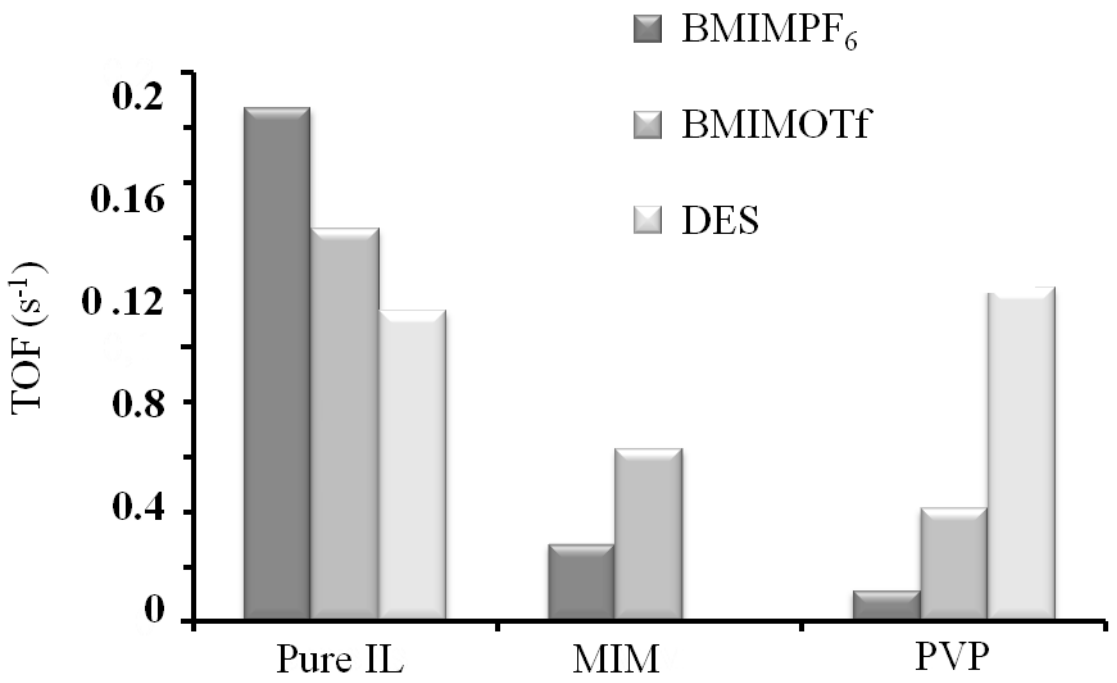


Figure 12. Turnover frequencies des nanoparticules d'or supportées sur TiO_2 en milieu LI (résultats dans le Tableau 3).

La quantité de P importante mesurée pour $BMIMPF_6$ + PVP (avant et après calcination) n'a apparamment pas d'effet promoteur sur l'activité catalytique contrairement à la conclusion faite précédemment pour les LIs purs. Cette observation peut s'expliquer par le comportement particulier observé par XPS pour PF_6^- en présence de PVP (Figure 10b). La présence de PVP permet de protéger l'anion PF_6^- (136,4 eV) de la décomposition lors de l'étape d'extraction, ce qui inhibe probablement le dopage de surface des NPs d'Au par des résidus anioniques P et F.

A l'inverse, les catalyseurs préparés dans le DES montrent des performances catalytiques (Figure 12) qui sont très similaires en absence ou présence d'agent stabilisant (PVP). Cette similarité peut s'expliquer par l'existence d'interactions NPs d'Au/surface de TiO_2 plus fortes lorsque les préparations sont faites dans le DES plutôt que dans les sels d'imidazolium. En effet, nous avons déjà mentionné qu'un frittage très limité des NPs est observé lors de la calcination pour les catalyseurs préparés dans le DES (Tableau 2). L'ajout de PVP au sol dans ce solvant ne fait qu'entraîner une diminution de la teneur en or en surface. La présence d'agent stabilisant dans le DES ne modifie d'ailleurs pratiquement pas la quantité de dépôts organiques (urée) et inorganiques (chlorures) en surface du catalyseur avant et après calcination puisque les Figures 4 et 8 montrent des rapports en N/Ti et Cl/Ti

très similaires en présence et absence de PVP. L'activité catalytique des catalyseurs préparés dans le DES semble donc contrôlée par les interactions fortes NPs d'Au-support établies dans les Deep Eutectic Solvents.

Les résultats catalytiques montrent que l'ajout d'un agent stabilisant supplémentaire pour la préparation des NPs d'or supportées sur TiO_2 dans les LIs à base d'imidazolium est préjudiciable pour l'activité catalytique intrinsèque en hydrogénation sélective du fait des faibles interactions NPs d'Au-support. A l'inverse, les catalyseurs ayant des activités catalytiques intrinsèques similaires sont obtenus dans le DES avec ou sans AS du fait de plus fortes interactions métal-support.

IV. Conclusion

Des nanoparticules d'or supportées sur TiO_2 ont été obtenues par réduction d'acide chloroaurique par du borohydrure de sodium dans des LIs à base d'imidazolium ($BMIMPF_6$ et BMIMOTf) et dans un Deep Eutectic Solvent (DES, constitué de chlorure de choline et d'urée) avec ou sans ajout d'agent stabilisant (1-méthylimidazole (MIM) ou polyvinylpyrrolidone (PVP)).

La taille et la stabilité des NPs d'or ont d'abord été étudiées après synthèse en l'absence de support oxyde. Les NPs d'or colloïdales obtenues dans les sels d'imidazolium et dans le DES montrent une stabilité limitée puisqu'on assiste à une agrégation des NPs après synthèse. Cependant, des NPs isolées et stables ont été obtenues dans tous les LIs après ajout d'un agent stabilisant (AS) supplémentaire : MIM ou PVP. Dans ces conditions, des NPs d'environ 4 nm de diamètre ont été obtenues dans les sels d'imidazolium indépendamment du type de contre-ion alors que de plus grosses particules (8 nm) ont été obtenues dans le DES, ce qui peut s'expliquer par une cinétique de réduction plus lente dans ce solvant.

Lorsque les NPs d'or sont synthétisées en présence de TiO_2 dans les sels d'imidazolium, l'ajout d'un AS n'est pas nécessaire puisque le support oxyde joue le rôle de stabilisant pour les colloïdes d'or et empêche l'agrégation des NPs. A l'inverse, dans le DES, l'ajout d'un AS est toujours nécessaire afin d'obtenir des petites tailles de NPs du fait de la faible vitesse de réduction de $HAuCl_4$. Toutefois, la taille des NPs d'or dans le DES + PVP + TiO_2 (5-6 nm) est bien plus petite que pour le cas DES + PVP (8-9 nm, i.e. sans TiO_2), ce qui confirme le rôle crucial du support oxyde pour la nucléation de petites NPs d'Au.

La composition de surface des catalyseurs à base d'or supporté sur TiO_2 a été étudiée par XPS. Les spectres du C_{1s} et N_{1s} suggèrent que, dans les sels d'imidazolium, le dépôt des NPs d'or est accompagné de l'adsorption du cation $BMIM^+$ avec une interaction cation/surface plus forte dans BMIMOTf. Une conclusion légèrement différente peut être tirée pour le cas du DES puisque les résultats XPS démontrent que c'est la partie neutre du solvant (urée) qui est co-adsorbée sur la surface alors que la partie cationique (choline) est éliminée lors de la filtration et de l'extraction.

Dans BMIMOTf et dans le DES, la partie anionique du LI (OTf^- et Cl^-) montre de très faibles interactions avec la surface et est partiellement ou complètement éliminée après extraction ou calcination. A l'inverse, dans $BMIMPF_6$, la partie anionique du LI est co-adsorbée sur la surface lors du dépôt des NPs d'Au et laisse des espèces de surface $PO_x^{\delta-}$ et F^- sur les NPs

après calcination. L'analyse détaillée des résultats XPS suggère que le dépôt des parties organiques et inorganiques des LIs se fait préférentiellement sur la surface des NPs métalliques plutôt que sur le support oxyde.

Les résultats XPS révèlent que des modes de stabilisation très différents se mettent en place pour les NPs métalliques solvatées suivant le type de LI : décoration anionique et cationique dans $BMIMPF_6$, principalement cationique dans BMIMOTf et à la fois anionique et neutre (urée) dans le DES. Ces observations suggèrent différentes charges de surface pour les NPs métalliques supportées qui sont dictées par la composition du LI. Il serait très intéressant de poursuivre ces études en mesurant expérimentalement la charge de surface (potentiel zêta) des NPs en suspension et supportées.

L'activité catalytique intrinsèque (TOF) en hydrogénation sélective du butadiène en butènes dépend fortement de la composition de surface des catalyseurs.
Les dépôts anioniques $PO_x^{\delta-}$ et F^- de surface montrent un effet promoteur en hydrogénation sélective du butadiène pour les catalyseurs Au/TiO_2 obtenus dans $BMIMPF_6$. Le faible TOF observé pour les catalyseurs préparés dans les sels d'imidazolium avec un AS supplémentaire (MIM ou PVP) peut être relié aux faibles interactions $Au\text{-}TiO_2$ lorsque le dépôt des NPs n'est pas effectué dans les LIs purs. A l'inverse, des catalyseurs ayant des activités catalytiques intrinsèques similaires sont obtenus dans le DES avec ou sans AS. Cette similarité peut s'expliquer par l'existence d'interactions métal-support plus fortes dans le DES par rapport aux sels d'imidazolium.

Ces résultats montrent qu'un choix approprié du LI utilisé comme solvant pour la préparation de NPs supportées sur oxyde permet de contrôler la taille des NPs, la composition de surface des catalyseurs tout comme la force de l'interaction métal-support.

V. Références bibliographiques

1. P. Dash and R. W. Scott, *Chem. Commun.*, 2009, 812-814.
2. D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852-7872.
3. P. Dash, S. M. Miller and R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **329**, 86-95.
4. A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, **114**, 10823–10835.
5. S. K. Ghosh and T. Pal, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4797-4862.
6. J. Su, W. Zhou, Y. Xiang, R. Yuan and Y. Chai, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7659-7661.
7. K. Kim, J. K. Yoon, H. B. Lee, D. Shin and K. S. Shin, *Langmuir*, 2011, **27**, 4526-4531.
8. S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, N. Yan, X. Yuan, Y. Kou and P. J. Dyson, *Chem. Phys. Chem.*, 2012, **13**, 1781-1790.
9. I. Favier, D. Madec and M. Gomez, in *Nanomaterials in Catalysis*, eds. P. Serp and K. Philippot, Wiley-VCH, 2013, pp. 203-249.
10. A. Vanderkooy, Y. Chen, F. Gonzaga and M. A. Brook, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 3942-3947.
11. L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 2006, **22**, 32-41.
12. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. Alves and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **301**, 193-204.
13. H. G. Liao, Y. X. Jiang, Z. Y. Zhou, S. P. Chen and S. G. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9100-9103.
14. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2009, **42**, 310-320.
15. N. El Kolli, L. Delannoy and C. Louis, *J. Catal.*, 2013, **297**, 79-92.
16. S. Caporali, U. Bardi and A. Lavacchi, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 2006, **151**, 4-8.
17. O. P. Khatri, K. Adachi, K. Murase, K. I. Okazaki, T. Torimoto, N. Tanaka, S. Kuwabata and H. Sugimura, *Langmuir*, 2008, **24**, 7785-7792.
18. P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, S. Krakert, B. Schüpbach, A. Terfort and W. E. S. Unger, *Surf. Interface Anal.*, 2010, **42**, 1184-1187.
19. H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. Schrekker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **316**, 189-195.

20. C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, C. M. Brown and P. D. Beer, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1385-1393.
21. T. T. T. Ho, T. Zimmermann, R. Hauert and W. Caseri, *Cellulose*, 2011, **18**, 1391-1406.
22. J. Charlier, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**, 353.
23. J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado and M. J. Yacaman, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6042-6052.
24. A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1404-1412.
25. K. Shimizu, A. Shchukarev, P. A. Kozin and J. F. Boily, *Langmuir*, 2013, **29**, 2623-2630.
26. M. Boča, P. Barborík, M. Mičušík and M. Omastová, *Solid State Sciences*, 2012, **14**, 828-832.
27. P. Brant, L. S. Benner and A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**.
28. S. Y. Chu, P. A. Kilmartin, S. Jing, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney and J. Travas-Sejdic, *Synth. Met.*, 2008, **158**, 38-44.
29. J.-M. Andanson and A. Baiker, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 12210-12217.
30. S. Schernich, D. Kostyshyn, V. Wagner, N. Taccardi, M. Laurin, P. Wasserscheid and J. Libuda, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 3188-3193.

Chapitre 4 :

Elaboration de nanoparticules bimétalliques supportées à base d'or et de palladium en milieu liquide ionique

SOMMAIRE

CHAPITRE 4 : 129

I. INTRODUCTION 132

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 133

1) Synthèse de catalyseurs bimétalliques par coréduction 133

2) Synthèse de catalyseurs bimétalliques par réductions successives 133

3) Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS) 134

III. RESULTATS 135

1) Teneurs en or et palladium des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 par Fluorescence X 135

a) Coréduction 135

b) Réductions successives 136

c) Conclusion 137

2) Tailles des nanoparticules d'Au-Pd supportées sur TiO_2 138

a) Coréduction 138

b) Réductions successives 140

c) Conclusion 142

3) Etude des catalyseurs bimétalliques par spectroscopie DRIFTS 142

a) Coréduction 143

b) Réductions successives 146

c) Conclusion 148

4) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène en butènes 150

a) Catalyseurs préparés par coréduction 150

b) Catalyseurs préparés par réductions successives 154

c) Conclusion 158

IV. DISUSSION 159

a) Coréduction 160

b) Réductions successives 161

V. CONCLUSION 164

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 167

I. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de la synthèse de catalyseurs bimétalliques Au-Pd en milieu LI. La préparation de ces catalyseurs a pour but de combiner la grande sélectivité de l'or[1-4] avec la grande activité du palladium[5] afin d'obtenir un catalyseur plus actif que l'or et plus sélectif que le palladium.

En effet, dans le cas de catalyseurs bimétalliques Au-Pd, l'or est souvent utilisé comme diluant du palladium.[6] Dans ce travail, nous avons eu recourt à la démarche inverse récemment utilisée pour la première fois au laboratoire.[7, 8] Dans le but d'améliorer l'activité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène sans altérer la grande sélectivité en alcènes, nous avons ajouté une faible quantité de palladium aux catalyseurs à base d'or.

Deux méthodes de préparation ont été utilisées afin de tenter de faire varier la répartition des constituants (Au et Pd) au sein des NPs d'Au-Pd. Une méthode de coréduction devrait permettre de favoriser la formation de NPs sous forme d'alliages Au-Pd alors qu'une méthode par réductions successives des précurseurs d'Au et de Pd devrait permettre de favoriser la formation de NPs avec un cœur d'or et une coquille de Pd.

L'adsorption d'une molécule sonde (CO) couplée à la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS) a été utilisée pour caractériser la répartition atomique de l'or et du palladium dans ces catalyseurs.

Les performances catalytiques des matériaux ont été testées en hydrogénation sélective du butadiène en butènes, en présence d'un excès de propène.

Après la description du protocole expérimental, les teneurs en Au et en Pd mesurées par Fluorescence X puis la taille des NPs évaluée par MET seront examinées. Après l'étude du caractère bimétallique des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 par adsorption de CO couplée à la DRIFTS, les performances catalytiques en hydrogénation sélective du butadiène en butènes seront détaillées à partir du calcul de l'activité du catalyseur et du turnover frequency (TOF) de la réaction.

II. Protocole expérimental

Les catalyseurs Au-Pd supportés sur TiO_2 ont été préparés de manière à déposer 1% d'Au en poids et 540 ppm de Pd. Le rapport atomique théorique Au/Pd visé est de 10.

1) Synthèse de catalyseurs bimétalliques par coréduction

Les catalyseurs Au-Pd préparés par coréduction ont été obtenus en suivant le protocole de synthèse des catalyseurs monométalliques (cf. Chapitre 3-II-2). La seule différence réside dans le fait que 250 µL du précurseur de Pd ($Pd(NO_3)_2,xH_2O$) (Sigma Aldrich, 10 mM dans le LI) ont immédiatement été dissous dans le LI sous argon après le précurseur d'Au ($HAuCl_4,3H_2O$, Acros Organics, 99,99%).

Avant test, afin d'éliminer les traces de matière organique, les catalyseurs ont été calcinés *ex-situ* 1h à 400°C (2°C/min) sous un flux d'air (100 mL/min) dans un réacteur tubulaire en U.

2) Synthèse de catalyseurs bimétalliques par réductions successives

Le protocole de synthèse des catalyseurs bimétalliques auquel nous avons eu recourt dans le cadre de ce travail a été inspiré de la méthode utilisée au sein de notre laboratoire, en milieu aqueux, en présence de PVA,[7] inspirée elle-même des travaux de Prati et al.[9]

Les NPs bimétalliques à base d'Au et de Pd supportées sur TiO_2 ont été préparées dans le but de déposer 1% d'Au en poids et 540 ppm de Pd afin d'arriver à un rapport atomique théorique Au/Pd de 10. Pour cela, un catalyseur monométallique Au/TiO_2 a d'abord été synthétisé en suivant le protocole décrit au Chapitre 3 jusqu'à l'étape d'extraction (cf. Chapitre 3-II-2). 200 mg de ce catalyseur monométallique ont ensuite été dispersés dans 10 mL de LI sous argon puis 100 µL de $Pd(NO_3)_2$, x H_2O (Sigma Aldrich, 10 mM) ont été introduits dans le mélange sous argon. Puis le mélange a été homogénéisé par sonication pendant 15 minutes (à température ambiante pour les sels d'imidazolium et à 65°C pour le DES).

Suivant la teneur en or expérimentale obtenue pour les catalyseurs monométalliques, la quantité de précurseur de Pd a été ajustée de manière à respecter le rapport atomique visé (Au/Pd = 10).

De l'hydrogène gazeux dilué (5% de H_2 dans l'Ar) a été introduit à température ambiante (et à 65°C pour le DES) dans le ballon contenant le mélange, pour une durée de 2h,

afin de réduire le précurseur de Pd. Le débit de gaz a été ajusté de manière à voir le gaz buller dans le ballon (entre 100 et 200 $mL.min^{-1}$). Le mélange a ensuite été maintenu 16h sous agitation, avant filtration à 65°C sur fritté de porosité 4, de manière à éliminer la majeure partie du LI. Le LI résiduel a été éliminé, à température ambiante, en solvant organique avec de l'acétonitrile pour les sels d'imidazolium ou avec de l'éthanol pour le DES, suivi par une filtration (étape d'extraction).

Il faut donc noter que la réduction du Pd se fait par l'hydrogène gazeux dans ce cas alors que cette réduction se faisait par $NaBH_4$ dans le cas précédent.

Pour finir, les catalyseurs ont été calcinés *ex-situ* 1h à 400°C sous air dans un réacteur tubulaire en U.

Pour les catalyseurs bimétalliques préparés en présence de PVP ($n_{Au}/n_{PVP} = 1$), le PVP a préalablement été dissous dans 2 mL de méthanol avant ajout de 200 mg de catalyseur monométallique (préparé en présence de PVP selon le protocole détaillé au Chapitre 3) et de 10 mL de LI. Le rapport molaire PVP/Au est de 1 pour chacun des LIs. Le méthanol a immédiatement été évaporé sous agitation et sous vide à 65°C avant introduction de 100 µL de précurseur de Pd ($Pd(NO_3)_2,xH_2O$) à 10 mM. La suite de la procédure est similaire aux catalyseurs synthétisés dans les LIs purs.

Il faut noter que les catalyseurs monométalliques utilisés dans ce chapitre sont issus d'un autre lot, différent de celui du Chapitre 3.

3) Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS)

Les catalyseurs bimétalliques préparés par réductions successives et par coréduction ont été caractérisés par adsorption de molécule sonde (CO) à température ambiante, couplée à la spectroscopie infrarouge en mode DRIFTS. Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre Bruker IFS 66 V.

Les échantillons ont été calcinés *ex-situ* pour éliminer les traces de LI résiduel puis activés *in-situ* sous un flux (50 mL/min) de H_2 (5%v/v)/Ar à 300°C (montée en température : 2°C/min) et maintenus 5 minutes à 300°C. La cellule a ensuite été refroidie à température ambiante et purgée sous He, avant introduction d'un flux (50 mL/min) de CO (1%v/v) dans l'He. Un spectre de référence a été enregistré sous He.

Les spectres IR ont été enregistrés en fonction du temps (toutes les 10 minutes) pendant une heure avec une moyenne de 256 acquisitions par spectres.

III. Résultats

1) Teneurs en or et palladium des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 par Fluorescence X

a) Coréduction

Le Tableau 1 regroupe les teneurs en or et en palladium et les rapports Au/Pd pour les catalyseurs préparés par coréduction.

Le rapport Au/Pd est proche de 10 dans la majorité des cas, ce qui suggère que la coréduction mène à un dépôt simultané de l'Au et du Pd. Cependant, on remarque que l'ajout d'AS (PVP) tend à faire légèrement diminuer la teneur en Au déposé.

AuPd/TiO_2 Coréduction	$BMIMPF_6$		BMIMOTf		DES	
	Pur	PVP	Pur	PVP	Pur	PVP
% Au	0,9	0,8	0,6	0,3	0,7	0,6
Pd (ppm)	360	270	370	240	100	310
Au/Pd	14	16	9	7	38	10

Tableau 1. Teneurs en or et palladium, rapport atomique Au/Pd des catalyseurs AuPd supportés sur TiO_2 obtenus par coréduction.

On peut alors s'interroger sur le mécanisme de formation des NPs en présence du support. On peut envisager une nucléation homogène (en solution) puis un dépôt des NPs sur le TiO_2 ou bien une nucléation hétérogène (sur le support) initiée par l'adsorption des précurseurs d'Au et de Pd.

La seconde hypothèse est la moins probable car les deux précurseurs ($AuCl_4^-$ et Pd^{2+}) ont des charges différentes et interagiront donc différemment avec la surface de l'oxyde, ce qui ne devrait pas conduire à un dépôt avec un rapport Au/Pd proche de celui attendu. On peut donc favoriser une nucléation homogène des NPs sous forme d'alliages.

L'excès d'Au (ou le défaut de Pd) observé en milieu DES (Au/Pd = 38) pourrait s'expliquer par une complexation préférentielle d'un des précurseurs ($AuCl_4^-$ ou Pd^{2+}) par l'un des constituants du DES, ce qui conduirait à modifier la cinétique de nucléation-croissance et donc la composition des NPs. Il n'existe malheureusement pas de données dans

la littérature pour étayer cette hypothèse. Une publication récente[10] a décrit la spéciation de métaux en milieu DES (par EXAFS) mais ne traite que du cas de l'Au^I sans considérer le Pd.

b) Réductions successives

Les teneurs en or et en palladium mesurées pour les catalyseurs préparés par réductions successives et les rapports Au/Pd sont présentées dans le Tableau 2.

Pour les NPs d'or supportées sur TiO_2 obtenues dans la première étape de synthèse (avant ajout du Pd), certaines teneurs en or sont sensiblement différentes de celles obtenues pour le lot préparé au Chapitre 3 (Tableau 3). Pour ce nouveau lot, il y a en effet deux fois moins d'or déposé dans $BMIMPF_6$ + PVP et dans le DES pur alors qu'il y a au contraire plus d'or dans BMIMOTf (LI pur et LI + PVP).

Cette variabilité dans les teneurs en or peut s'expliquer par la faible reproductibilité du dépôt des NPs sur le support. Ceci peut s'expliquer, au moins en partie, par la viscosité des LIs qui limite la bonne diffusion des NPs au sein d'un milieu hétérogène solution/solide et donc l'obtention d'une dispersion répétable sur le solide.

		$BMIMPF_6$		BMIMOTf		DES	
		Pur	PVP	Pur	PVP	Pur	PVP
Au/TiO_2	% Au	0,9	0,4	0,9	0,8	0,4	0,5
$AuPd/TiO_2$ Réductions successives	% Au	0,9	0,4	0,8	0,9	0,5	0,4
	Pd (ppm)	130	180	240	360	280	150
	Au/Pd	37	12	18	14	10	14

Tableau 2. Teneurs en Au et Pd, rapport atomique Au/Pd pour les catalyseurs Au-Pd supportés sur TiO_2 obtenus par réductions successives.

Les teneurs en Au sont données avant et après dépôt de Pd.

Les teneurs en or (Tableau 2) évoluent très peu après ajout et réduction du précurseur de palladium par rapport à la première étape où seul le précurseur d'or avait été ajouté. Ceci prouve que l'or n'est pas lessivé durant le dépôt successif.

Le dépôt de Pd suit celui de l'or dans une majorité de cas puisque le rapport Au/Pd cible de 10 est approché ($10 \leq x \leq 18$) sauf dans le cas de $BMIMPF_6$ pur (Au/Pd = 37).
Le défaut de Pd en milieu $BMIMPF_6$ pur peut s'expliquer par la décoration des NPs d'Au par des espèces cationiques et anioniques du type $PF_x^{\delta-}$ et $BMIM^+$ (Chapitre 3, Schéma 2). Cette décoration peut amener une absence de charge nette sur la NP d'Au (en fonction de la quantité de cation $BMIM^+$ et d'anions adsorbés) et défavoriser l'adsorption de cations Pd^{2+} lors du dépôt successif.

c) Conclusion

Pour les catalyseurs préparés par coréduction, le rapport Au/Pd est proche de 10 dans la majorité des cas, ce qui suggère un dépôt simultané de l'Au et du Pd qui peut s'expliquer par une nucléation homogène des NPs sous forme d'alliages en solution suivie de leur dépôt sur le support TiO_2. Le DES pur est la seule exception puisque son rapport Au/Pd est de 38. Il se peut qu'une complexation des précurseurs métalliques (Au^{III} ou Pd^{II}) avec l'un des constituants du DES ait lieu, modifiant ainsi la cinétique de nucléation et de croissance donc la composition des NPs d'Au-Pd.

Pour les catalyseurs préparés par réductions successives, il a été montré que la teneur en or variait peu avant et après dépôt du Pd, ce qui indique que les NPs d'or sont en interaction forte avec le support. Les rapports Au/Pd sont proches de la valeur cible (10) dans tous les cas sauf pour $BMIMPF_6$ pur (Au/Pd = 37). Ceci peut s'expliquer dans ce dernier cas par la décoration des NPs d'Au par des espèces anioniques $PF_x^{\delta-}$ et cationiques $BMIM^+$, ce qui entraine une charge nette nulle sur la NP qui défavorise l'adsorption de Pd^{2+}.

2) Tailles des nanoparticules d'Au-Pd supportées sur TiO_2

Les images des NPs d'Au-Pd observées par microscopie électronique en transmission sont présentées sur les Figure 1 (coréduction) et Figure 2 (réductions successives). Les tailles des NPs d'Au-Pd sont regroupées dans les Tableau 3 (coréduction) et Tableau 4 (réductions successives).

a) Coréduction

La taille des NPs obtenues par cette méthode se situe entre 4,6 et 7,2 nm (Figure 1, Tableau 3).

Les NPs préparées dans le DES (pur et en présence de PVP) (Figure 1) présentent une distribution en taille bimodale avec des tailles centrées sur 2 et 12 nm dans le DES pur et sur 2 et 7,5 nm pour le DES + PVP. Cette distribution bimodale est conservée après calcination (Annexes, Figure 17 e-f). Cette hétérogénéité peut être le signe d'une nucléation indépendante de l'Au et du Pd comme suggéré par les résultats d'analyse chimique (III-1-a).

		$BMIMPF_6$		BMIMOTf		DES	
		LI pur	PVP	LI pur	PVP	LI pur	PVP
AuPd par Coréduction	E	7,2 ± 2,3	5,1 ± 2,0	5,8 ± 2,4	6,4 ± 3,0	7,2 ± 6,9	4,6 ± 2,9
	C	9,3 ± 3,3	9,1 ± 2,1	9,0 ± 2,3	8,1 ± 3,5	8,7 ± 2,9	7,1 ± 3,7
	R	-	-	9,1 ± 2,5	-	-	-

Tableau 3. Tailles (en nm) des NPs d'Au-Pd supportées sur TiO_2 dans les LIs purs et en présence de PVP : après extraction (E), calcination (C) (1 h à 400°C) et réduction (R) (5 min. à 300°C).

Les résultats sont présentés pour les catalyseurs préparés par coréduction.

Après calcination, il y a un frittage des NPs bimétalliques dans tous les cas puisque les tailles des particules augmentent (Tableau 3) mais restent dans une gamme étroite ($7,1 \leq \Phi \leq 9,3$ nm).

La taille des NPs d'Au-Pd est similaire après réduction par rapport à l'étape de calcination (Tableau 3 pour BMIMOTf pur, seul échantillon examiné).

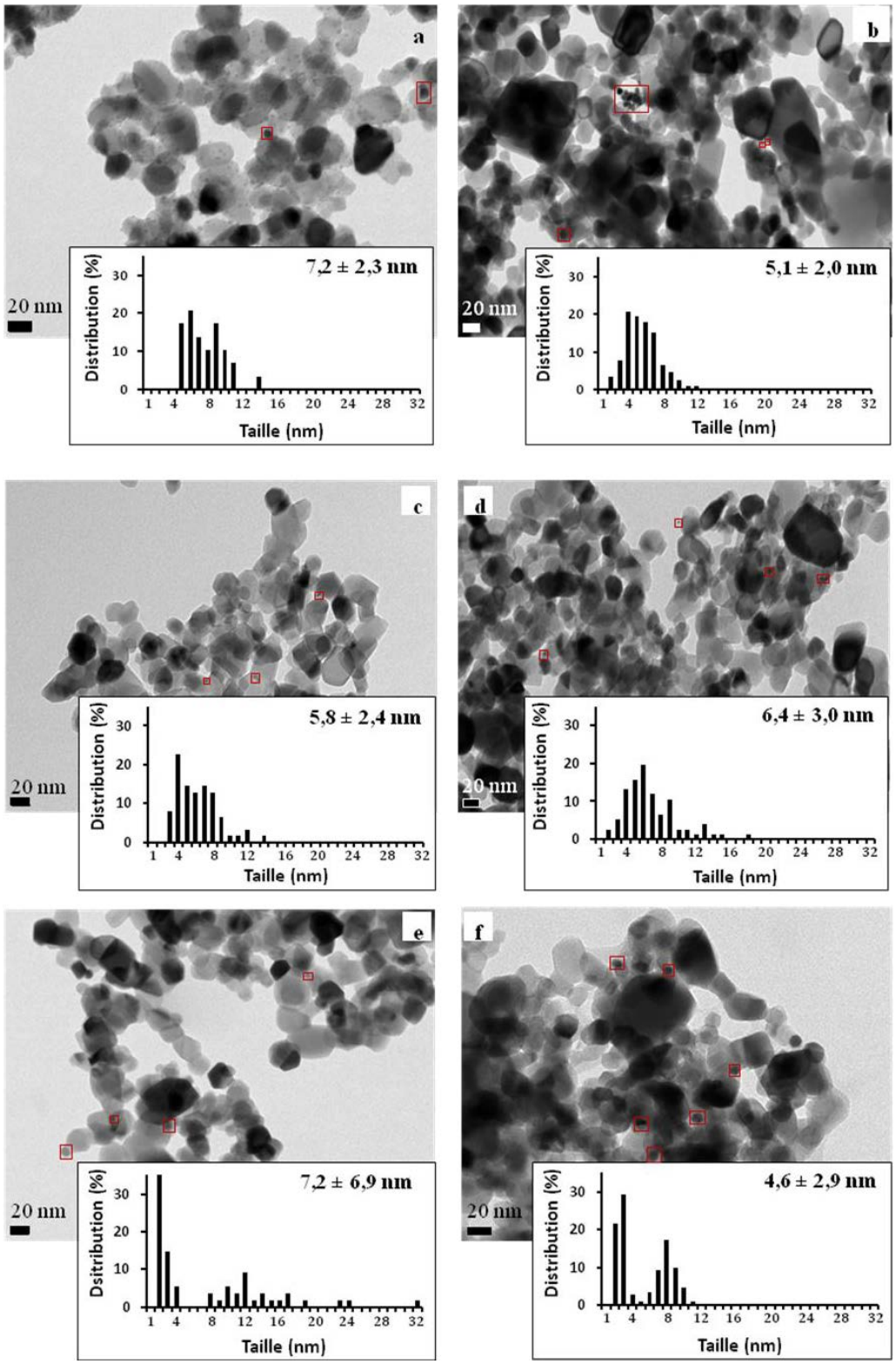


Figure 1. Images MET des nanoparticules Au-Pd supportées sur TiO_2 préparées par coréduction dans (a) $BMIMPF_6$ pur, (b) $BMIMPF_6$ + PVP (Au/PVP = 1), (c) BMIMOTf pur, (d) BMIMOTf + PVP (Au/PVP = 1), (e) DES pur, (f) DES + PVP (Au/PVP = 1). ***Images obtenues après extraction du LI.***

b) Réductions successives

		$BMIMPF_6$		BMIMOTf		DES	
		LI pur	PVP	LI pur	PVP	LI pur	PVP
Au	E	7,7 ± 2,3	3,6 ± 1,2	8,6 ± 5,5	7,3 ± 4,1	13,7 ± 4,5	7,0 ± 1,8
AuPd par réductions successives	E	5,2 ± 3,1	4,3 ± 1,6	7,8 ± 2,5	8,8 ± 3,6	9,4 ± 5,9	6,5 ± 2,2
	C	9,3 ± 3,1	7,5 ± 2,3	9,5 ± 3,1	7,9 ± 2,9	4,1 ± 2,7	9,2 ± 6,9
	R	-	-	9,6 ± 3,7	-	-	-

Tableau 4. Tailles (en nm) des NPs d'Au et d'Au-Pd supportées sur TiO_2 dans les LIs purs et en présence de PVP, après extraction (E), calcination (C) (1 h à 400°C sous air) et réduction sous H_2 (R) (5 min. à 300°C).

Les résultats concernent les catalyseurs préparés par réductions successives.

Les tailles des NPs d'or de la première ligne ont été mesurées avant ajout de Pd(II).

Pour les NPs d'or obtenues dans la première étape de synthèse (avant ajout de Pd), les tendances sont identiques à celles décrites au Chapitre 3.

Pour les LIs à base d'imidazolium, la taille des NPs sans AS est cependant un peu plus élevée (Tableau 4, 7,7 – 8,6 nm) que celle rapportée au Chapitre 3-III-2-a (Tableau 2, 5,2 – 6,1 nm) et avec un écart-type plus élevé traduisant une répartition plus hétérogène. Ces différences peuvent s'expliquer à la fois par la difficulté du comptage des NPs sur les clichés MET (le contraste des NPs avec les particules de TiO_2 empilées n'est pas toujours excellent) mais aussi par la faible reproductibilité des expériences de dépôt des NPs sur le support (cf. partie III-1-b).

Pour le DES, des résultats très similaires à ceux du Chapitre 3 sont obtenus : une taille importante (13,7 nm) sans PVP étant donné la faible cinétique de réduction de l'Au^{III} et une taille proche de celle obtenue dans les sels d'imidazolium en présence de PVP.

Pour les NPs bimétalliques Au-Pd supportées obtenues après réduction du Pd(II) sous H_2, on peut noter globalement que la taille des NPs évolue peu (Tableau 4).

Le DES pur constitue une exception puisqu'une diminution significative de la taille est observée mais la distribution en taille est large et très hétérogène (Figure 2e). On observe ainsi une nouvelle fois une distribution en taille multimodale dans le cas du DES pur.

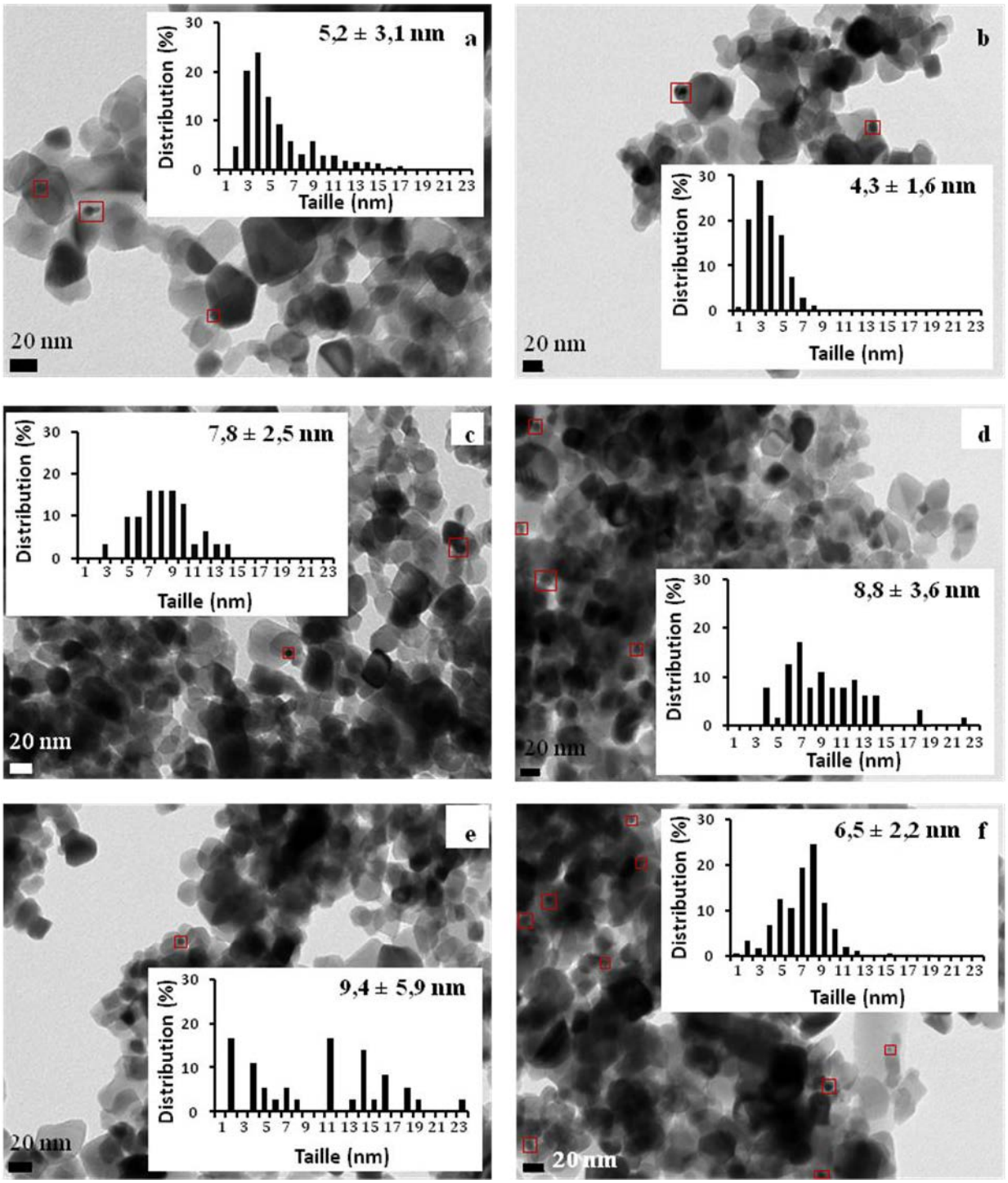


Figure 2. Images MET des nanoparticules AuPd supportées sur TiO_2 préparées par réductions successives dans (a) $BMIMPF_6$ pur, (b) $BMIMPF_6$ + PVP (Au/PVP = 1), (c) BMIMOTf pur, (d) BMIMOTf + PVP (Au/PVP = 1), (e) DES pur, (f) DES + PVP (Au/PVP = 1).

Images obtenues après extraction du LI.

Après calcination (1h à 400°C), la taille des NPs bimétalliques augmente légèrement en raison du frittage des NPs (Tableau 4 et Annexes, Figure 18) ou reste pratiquement constante. Le cas du DES pur est particulier car la taille des NPs diminue fortement après calcination (Tableau 4, de 9,4 à 4,1 nm). Cette diminution peut s'expliquer par le fait que des NPs de très petites tailles (inférieures à 1 nm), non visibles en microscopie électronique en transmission après l'étape d'extraction, aient fritté après calcination menant ainsi à de plus grosses NPs et contribuant à diminuer la moyenne en taille. On observe d'ailleurs une distribution plus monomodale centrée sur 4,1 nm après calcination.

Une fois de plus, le seul échantillon examiné en MET après réduction (BMIMOTf pur, Tableau 4) montre que la taille des NPs d'Au-Pd ne change pas de manière significative après réduction par rapport à l'étape de calcination.

c) Conclusion

Les NPs Au-Pd préparées par coréduction présentent des tailles comprises entre 7,1 et 9,3 nm après calcination. Pour les catalyseurs préparés par réductions successives, les tailles des NPs sont dans le même ordre de grandeur (7,9 à 9,5 nm) pour les synthèses effectuées dans les sels d'imidazolium.

Cette faible différence de taille entre les deux voies de synthèse s'explique par la faible quantité de Pd ajouté (quelques centaines de ppm), insuffisante pour induire un effet de taille marqué.

Le cas du DES est particulier pour les deux méthodes de synthèse. La distribution en taille des NPs Au-Pd obtenues après extraction est multimodale, ce qui suggère une nucléation indépendante (au moins partiellement) de l'Au et du Pd dans ce solvant.

3) Etude des catalyseurs bimétalliques par spectroscopie DRIFTS

Les Figures 3 et 4 présentent les spectres DRIFTS des catalyseurs bimétalliques Au-Pd/TiO_2 respectivement préparés par coréduction et réductions successives. Les spectres enregistrés après une activation *in-situ* sous hydrogène à 300°C ont été obtenus lors de l'exposition de l'échantillon à un flux de CO/He à température ambiante pendant 60 min (un spectre enregistré toutes les 10 min). Les spectres sont représentés dans la région de vibration des carbonyles (1800 – 2200 cm^{-1}).

Les catalyseurs étudiés sont ceux qui ont été synthétisés dans les solvants purs ($BMIMPF_6$, BMIMOTF et DES). Seul le catalyseur synthétisé dans le DES en présence de PVP a aussi été considéré car il avait été montré au Chapitre 3 que la présence d'agents stabilisants n'avait un effet significatif (sur la taille notamment) qu'en milieu DES.

a) Coréduction

La molécule sonde (CO) peut s'adsorber sur les atomes de Pd ou d'Au de surface.

En ce qui concerne l'Au, il est admis que le CO ne s'adsorbe que sur les sites de basse coordination puisqu'il a été montré qu'il ne s'adsorbait pas sur des surfaces planes.[11-13] Selon des études antérieures menées au laboratoire sur des catalyseurs à base d'or préparés par voie colloïdale en phase aqueuse en présence de PVA (ϕ_{Au} ~ 3,9 nm), les bandes de CO adsorbé linéairement sur les sites de basse coordination de particules d'or se situent au-delà de 2100 cm^{-1}.[7]

Seul le spectre du catalyseur Au-Pd/TiO_2 obtenu dans le DES + PVP (Figure 3d) montre une bande dans cette région centrée à 2102 cm^{-1}. Ce catalyseur est effectivement celui pour lequel la taille moyenne des NPs est la plus faible après calcination (7,1 nm, Tableau 4) et qui présente de très petites particules de 2 à 3 nm en taille (Annexes, Figure 17f). Ce catalyseur est donc le seul pour lequel la présence de sites de basse coordination est non négligeable.

L'absence de bande dans les autres cas s'explique par une taille moyenne des NPs plus importante (Tableau 4, entre 8,7 et 9,3 nm après calcination).

L'adsorption de CO ne pourra donc pas être utilisée pour attester de la présence d'or en surface des particules.

Les bandes caractéristiques du CO adsorbé sur le Pd se situent dans deux régions distinctes. Les bandes de vibration à haute fréquence (2050-2090 cm^{-1})[7, 8, 14] correspondent à des espèces carbonyles linéairement adsorbées sur différents plans cristallins du Pd métallique. Les bandes localisées à basse fréquences correspondent au CO adsorbé de façon di-ponté (1900-2000 cm^{-1}) ou tri-ponté (1800-1900 cm^{-1}).[7, 15]

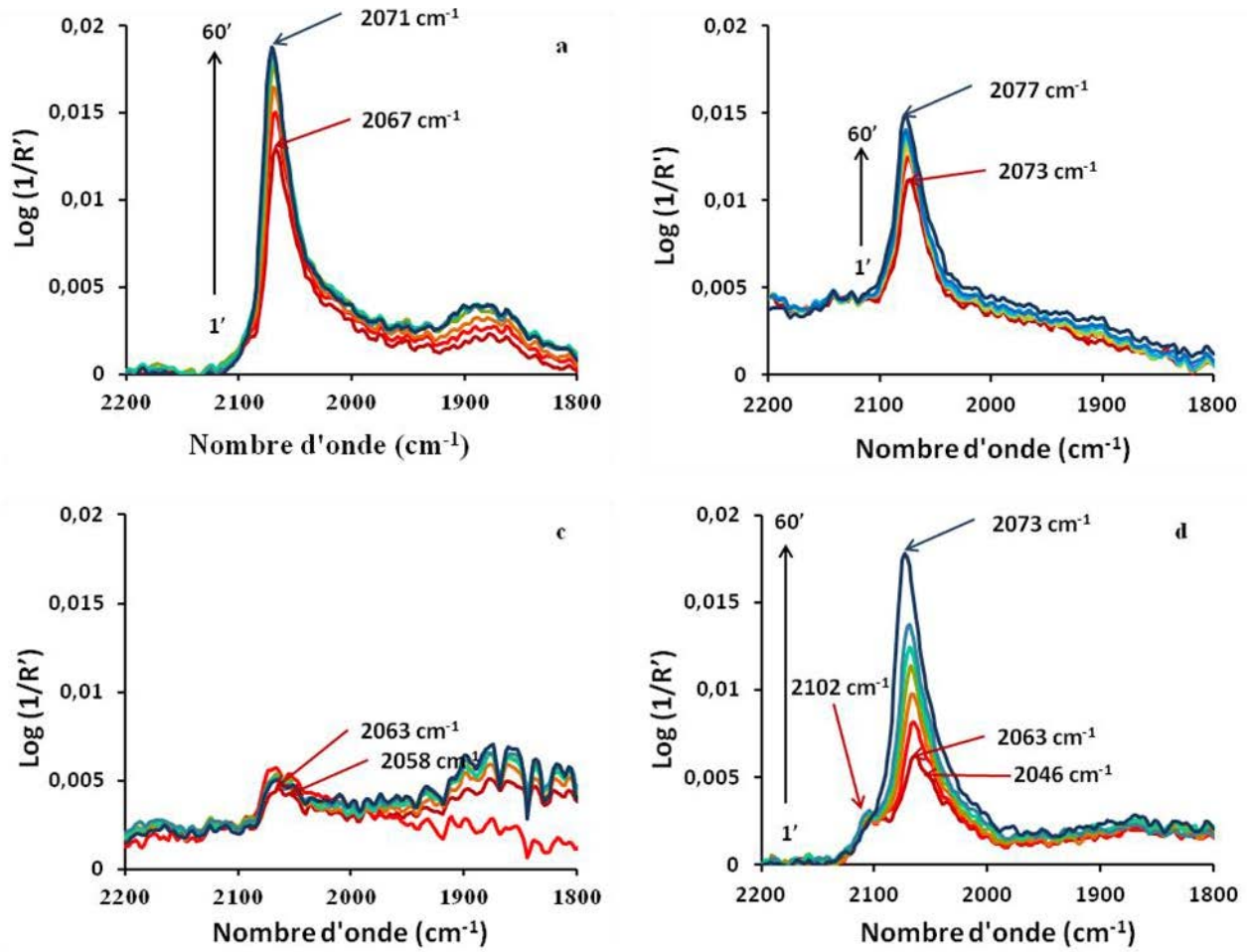


Figure 3. Spectres DRIFTS enregistrés toutes les 10 minutes de 1 à 60 minutes après exposition sous CO/He pour des catalyseurs bimétalliques Au-Pd synthétisés par coréduction dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) DES pur, (d) DES + PVP. Les catalyseurs ont été calcinés *ex-situ* à 400°C sous air puis réduits in-situ à 300°C sous H$_2$ avant exposition au mélange CO/He.

On peut tout d'abord noter la présence de bandes larges de faible intensité autour de 1900 cm^{-1} dans le cas unique du BMIMPF$_6$ pur (Figure 3a). L'existence de ces bandes peut s'expliquer par la présence d'ensembles d'atomes de Pd (2 ou 3 atomes) à la surface de particules bimétalliques et/ou de particules monométalliques de Pd en faible proportion dans le catalyseur.

Ces massifs sont absents ou d'extrêmement faible intensité dans tous les autres cas, ce qui permet de conclure, soit que le Pd n'existe que sous la forme de petites particules de taille trop faible pour permettre au CO d'établir plusieurs liaisons avec les atomes de surface, soit

que le Pd est dilué au sein de NPs d'Au, ce qui inhibe aussi la formation de CO multi-ponté. Ces deux hypothèses peuvent d'ailleurs coexister.

Une ou plusieurs bandes de CO adsorbé linéairement sur le Pd sont présentes (Figure 3) sur les spectres des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 étudiés (préparés dans $BMIMPF_6$ pur BMIMOTf pur, DES pur et DES + PVP) dans une gamme de vibration comprise entre 2045 à 2077 cm^{-1} dès l'exposition sous flux de CO/He.
Les bandes les plus intenses se situent entre 2060-2070 cm^{-1} et elles sont accompagnées d'un épaulement plus ou moins marqué à plus basse fréquence dans la gamme 2045-2060 cm^{-1}. En suivant la proposition de Delannoy et al.,[16] nous pouvons attribuer ces deux bandes à des atomes de Pd localisés respectivement sur les bords (2060-2070 cm^{-1}) et sur les faces (2045-2060 cm^{-1}) des particules métalliques contenant du Pd.

L'évolution des spectres sous CO/He dans le temps montre une augmentation de l'intensité de la bande de CO adsorbé linéairement sur le Pd métallique dans la majorité des cas à l'exception du cas du catalyseur synthétisé dans le DES pur.
Cette observation indique que la composition de surface des particules métalliques change lors de l'exposition sous CO avec un enrichissement progressif de la surface par des atomes de Pd. Des études de l'équipe de Goodman ont en effet montré que l'adsorption de CO peut induire une ségrégation du Pd à la surface de surfaces planes Au-Pd (100).[17, 18] Comme l'énergie de surface de l'or est plus faible que celle du Pd, la surface Au-Pd(100) est initialement enrichie en or après recuit à 530°C mais l'interaction plus forte entre CO et le Pd entraîne la migration des atomes de Pd du cœur vers la surface.[18] Les travaux de Hugon et al.[8] ont confirmé ces résultats en montrant, pour des particules bimétalliques Au-Pd/TiO_2, que l'intensité des bandes correspondant au CO interagissant avec le Pd (carbonyles linéaires et pontants) augmentait avec le temps alors que celle correspondant au CO adsorbé sur l'Au diminuait, avant d'atteindre un état final stable.

Par analogie avec les observations reportées pour des films d'Au-Pd,[19] des clusters d'Au-Pd sur des films de silice,[20] l'augmentation de l'intensité dans le temps de la bande due au CO linéairement adsorbé sur le Pd peut donc être prise comme diagnostique de la formation de particules bimétalliques.

L'augmentation de l'intensité de la bande de CO adsorbé sur le Pd dans le cas présent (synthèses dans $BMIMPF_6$, BMIMOTf et DES+PVP) reflète donc l'augmentation du nombre d'atomes de Pd en surface,[7] ce qui tend à mettre en évidence la présence de particules bimétalliques AuPd pour ces catalyseurs préparés par coréduction.
La faible évolution observée pour le catalyseur préparé dans le DES pur s'explique par la faible intensité du signal observé pour le CO adsorbé qui peut se justifier par la faible teneur en Pd pour cet échantillon (100 ppm, c'est à dire plus de trois fois moins que pour les autres échantillons).

b) Réductions successives

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques préparés par réductions successives (Figure 4), il existe certaines similitudes avec les catalyseurs préparés par coréduction.

Pour commencer, aucune bande de CO adsorbé linéairement sur les sites de basse coordination de l'or (au delà de 2100 cm^{-1}) n'est observée. Ceci s'explique à nouveau par la grande taille des NPs après calcination dans la majorité des cas (Tableau 3, 7,5 à 9,5 nm). Le DES pur présente des tailles plus faibles centrées sur 4,1 nm mais l'absence de chimisorption de CO (Figure 4c) est probablement due à la faible teneur en or pour ce catalyseur (Tableau 3, 0,5 %).

Le CO adsorbé sur les atomes de surface du Pd est caractérisé par une bande principale située entre 2060 et 2080 cm^{-1} attribuée au CO adsorbé linéairement sur le Pd métallique,[7, 8, 14] plus particulièrement localisé sur les arêtes des NPs.[16]

La présence d'espèces carbonyles adsorbées de façon di-pontée (2000-1900 cm^{-1}) et tri-pontée (1900-1800 cm^{-1}) sur le Pd^0 se manifeste plus fortement pour cette méthode de préparation puisque des massifs sont observés autour de 1900 cm^{-1} pour tous les catalyseurs (moins visible pour $BMIMPF_6$ pur compte tenu de la faible intensité du signal). A nouveau, ceci suggère la présence d'ensembles de Pd (2-3 atomes) en surface de particules bimétalliques et/ou de quelques particules monométalliques de Pd de taille suffisamment importante pour accommoder un mode de liaison multiponté.

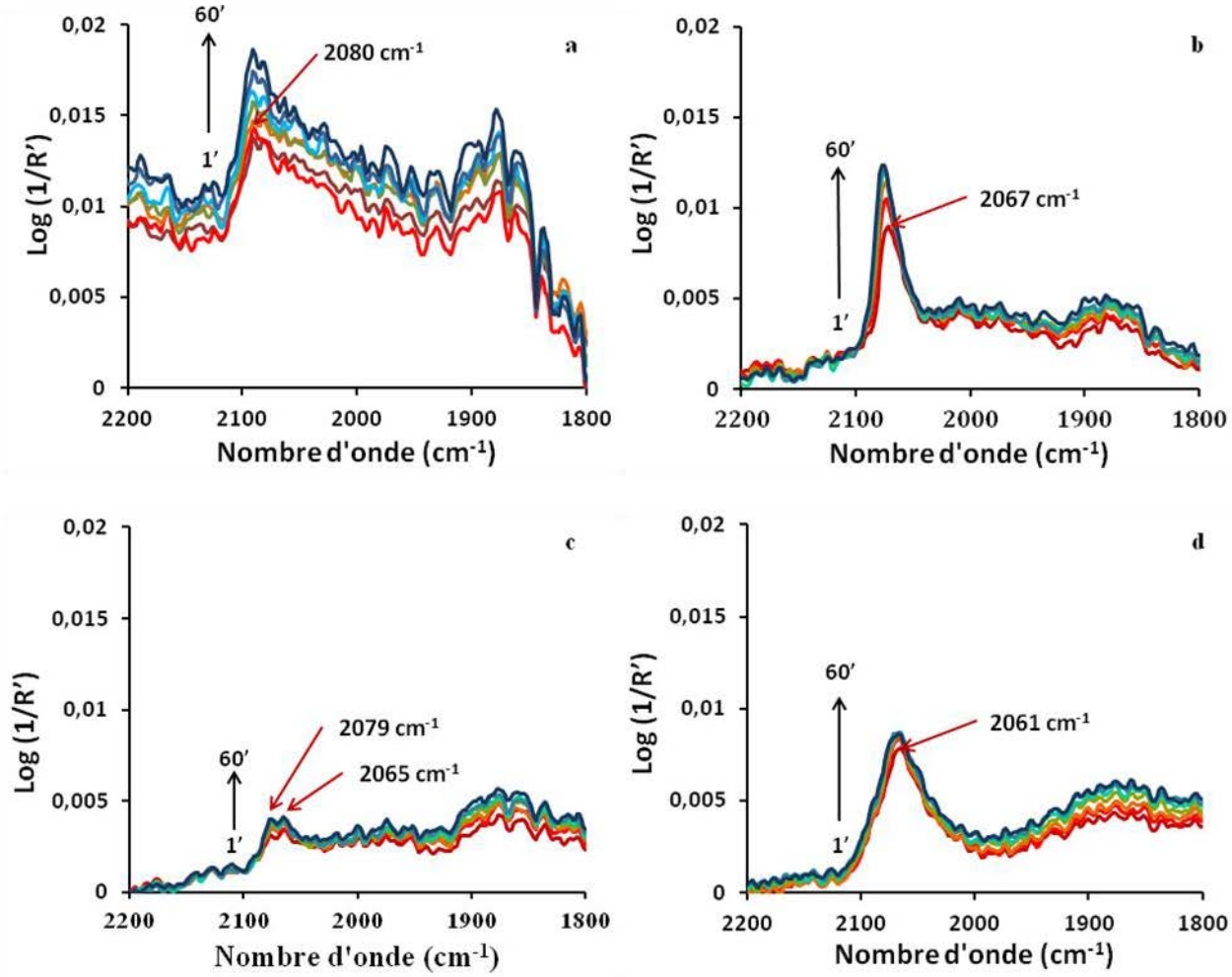


Figure 4. Spectres DRIFTS enregistrés toutes les 10 minutes de 1 à 60 minutes après exposition sous CO/He pour des catalyseurs bimétalliques Au-Pd synthétisés par réductions successives dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) DES pur, (d) DES + PVP.

Les catalyseurs ont été calcinés ex-situ à 400°C sous air puis réduits in-situ à 300°C sous H$_2$ avant exposition au mélange CO/He.

L'évolution des spectres sous CO/He présente des différences notables par rapport à la coréduction puisque dans le cas des catalyseurs préparés dans BMIMPF$_6$ pur, DES pur et DES + PVP, l'intensité des bandes évolue très peu. L'évolution observée pour le spectre a de la Figure 4 (BMIMPF$_6$ pur) est du à un décalage de la ligne de base en raison de la très faible intensité du signal observé.

Cette absence d'évolution peut être due soit à la présence de NPs monométalliques de Pd (mais les bandes multipontées seraient beaucoup plus intenses) soit à la présence de Pd

localisé majoritairement en surface des nanoparticules, répartition attendue pour cette méthode de préparation par réductions successives.

La faible intensité du spectre obtenu pour le catalyseur préparé dans $BMIMPF_6$ pur (Figure 4a) s'explique par la faible teneur en Pd de cet échantillon (130 ppm).

La très faible intensité observée pour le CO adsorbé sur le catalyseur obtenu dans le DES pur (Figure 4c) ne peut, par contre, pas s'expliquer par la teneur en Pd (280 ppm). Il avait été montré au Chapitre 3 par XPS que la synthèse en milieu DES laissait des résidus azotés en surface du catalyseur après calcination. On peut donc émettre l'hypothèse que la surface acquiert un caractère basique qui limite l'adsorption d'une base de Lewis telle que le CO.

c) Conclusion

Les résultats d'adsorption de molécule sonde (CO) couplée à la spectroscopie DRIFTS montrent que dans la majorité des cas, la bande de CO adsorbé linéairement sur les sites de basse coordination de l'or n'a pas été observée du fait de la grande taille des NPs après calcination.

Une bande correspondant au CO adsorbé linéairement sur le Pd (2060-2070 cm^{-1}) a par contre été observée dans tous les cas. Cette bande s'accompagne dans certains cas d'un épaulement à plus bas nombre d'onde (2060-2070 cm^{-1}, 2045-2060 cm^{-1}). Ces bandes correspondent respectivement aux sites de Pd localisés sur les bords et sur les faces des particules métalliques.

Des massifs centrés sur 1900 cm^{-1} ont été observés dans certains cas (essentiellement pour la méthode de réductions successives). Ces massifs attribués à des espèces carbonyles adsorbées de façon di-pontée (2000-1900 cm^{-1}) et tri-pontée (1900-1800 cm^{-1}) sur le Pd^0 suggèrent la présence d'ensembles de Pd (2-3 atomes) en surface de particules bimétalliques et/ou de particules monométalliques de Pd de taille suffisamment importante pour accommoder un mode de liaison multiponté.

L'exposition prolongée sous CO/He a mené à deux comportements différents des catalyseurs suivant le type de préparation.

Une évolution marquée de l'intensité de la bande de CO adsorbé linéairement sur le Pd dans le temps a été observée pour les catalyseurs préparés par coréduction. Cette évolution

indique que la surface des NPs s'enrichit progressivement en atomes de Pd, signe de l'existence de particules bimétalliques Au-Pd homogènes sous forme d'alliages.

Cette évolution est peu marquée voire inexistante pour les catalyseurs préparés par réductions successives ce qui pourrait suggérer la présence de particules monométalliques de Pd. Néanmoins la faible intensité des bandes de CO adsorbé de manière multi-ponté sur le Pd exclut la présence en grande proportion de NPs de Pd. Les résultats DRIFTS favorisent donc aussi l'existence de particules bimétalliques Au-Pd dans le cas de la réduction successive mais avec un enrichissement de surface en Pd qui pourrait expliquer i) l'absence d'évolution du spectre dans le temps et ii) l'existence en faible proportion d'espèces multipontées du CO adsorbé.

4) Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du butadiène en butènes

A la suite de ce qui a été présenté au Chapitre 3 pour les catalyseurs monométalliques Au/TiO_2, la réactivité catalytique des catalyseurs bimétalliques $Au\text{-}Pd/TiO_2$ a été évaluée en hydrogénation sélective du butadiène.

Afin de pouvoir comparer les catalyseurs entre eux, nous utiliserons différents descripteurs parmi lesquels la $T_{100\%}$ définie comme étant la température à laquelle le catalyseur atteint 100% de conversion du butadiène. Les activités (en $\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$) des catalyseurs et les TOF de la réaction (en s^{-1}) calculés à 60°C seront aussi utilisés. Nous avons choisi comme repère le catalyseur $Au\text{-}Pd/TiO_2$ qui atteint 100% de conversion à la plus basse température (préparé par coréduction dans BMIMOTf pur, $T_{100\%}$ = 75°C). Les calculs ont été effectués à 60°C car il s'agit de la température proche de celle pour laquelle 100% du butadiène a été converti pour le catalyseur choisi comme repère. Le calcul du TOF permet de s'affranchir des différences de taille des NPs entre les catalyseurs.

Il est à noter que les catalyseurs monométalliques à base d'Au présentés au Chapitre 3 étaient beaucoup moins actifs que les catalyseurs bimétalliques discutés dans ce chapitre puisque les catalyseurs monométalliques Au/TiO_2 n'étaient pas actifs à 60°C et que la conversion maximale n'a jamais été atteinte alors que l'ajout de Pd à ces catalyseurs monométalliques permet d'atteindre 100% de conversion pour tous les catalyseurs préparés ($T_{100\%}$, Tableaux 5 et 6).

a) Catalyseurs préparés par coréduction

La Figure 5 résume les performances catalytiques pour les échantillons préparés par coréduction dans $BMIMPF_6$, BMIMOTf et dans le DES en présence ou absence de PVP en faisant figurer : a) l'activité et le TOF, b) la $T_{100\%}$ et c) la concentration en alcanes (propane + butane) formés 15° avant $T_{100\%}$ qui traduit la sélectivité du catalyseur. La conversion du butadiène en butènes en fonction de la température est représentée sur la Figure 6 et les résultats numériques figurent dans le Tableau 5.

Les différents résultats montrent que les catalyseurs préparés dans les sels d'imidazolium purs ($BMIMPF_6$ et BMIMOTf) sont les plus actifs (Figure 5a). En effet, les activités obtenues à 60°C sont de 25 et de 89 $\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$ pour $BMIMPF_6$ et BMIMOTf respectivement (Tableau 5).

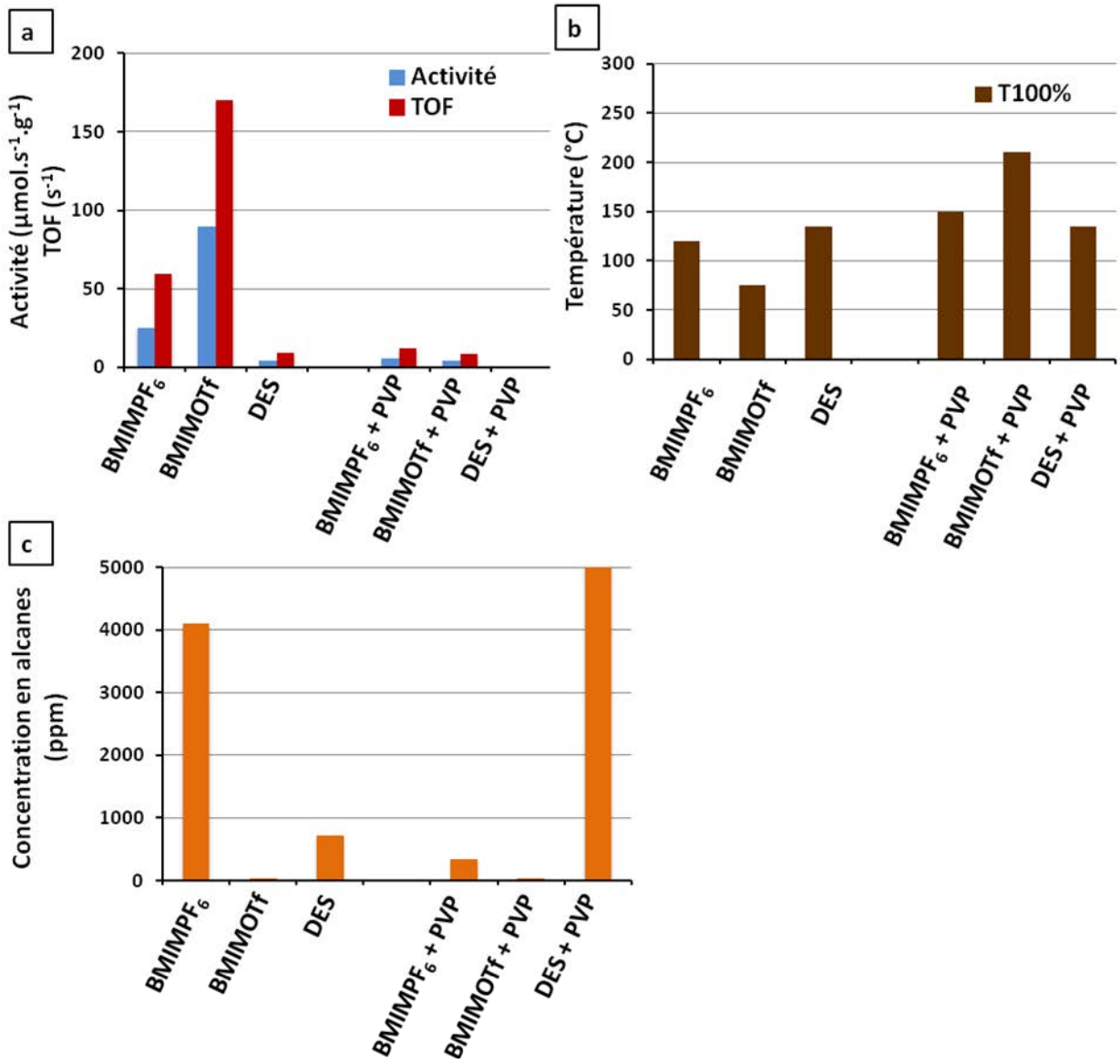


Figure 5. (a) Activité (en µmol.s^{-1}.g$_{métal}^{-1}$) et TOF (en s^{-1}), (b) $T_{100\%}$ et (c) concentration en alcanes (en ppm) des catalyseurs préparés par coréduction dans $BMIMPF_6$, BMIMOTf, DES avec et sans PVP.

La concentration en alcanes a été relevée 15°C avant d'atteindre la $T_{100\%}$. Notons que la concentration en alcanes du DES+PVP dépasse du cadre.

Il faut noter que ces résultats (activités et TOF) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour un catalyseur bimétallique $AuPd/Al_2O_3$ de référence préparé par voie colloïdale, *mais en phase aqueuse,* en présence de PVA utilisé comme agent stabilisant (Tableau 5).[7] Ce catalyseur avec un rapport Au/Pd de 10 présente une activité de 64 µmol.s^{-1}.g$_{métal}^{-1}$.

Les catalyseurs préparés par coréduction dans les sels d'imidazolium sont globalement très sélectifs à l'image du catalyseur de référence Au-Pd/Al_2O_3 (Au/Pd = 20) car à $T < T_{100\%}$, seulement 32 à 340 ppm d'alcanes (propane + butane) sont produits pour les catalyseurs préparés par coréduction (Figure 5c, Tableau 5) contre 400 ppm pour le catalyseur de référence Au/Pd = 20.

Le cas du $BMIMPF_6$ pur donne une sélectivité moyenne (4100 ppm d'alcanes produits) qui peut s'expliquer par la présence éventuelle de quelques particules monométalliques de Pd présentes dans le catalyseur (résultats DRIFTS, III-3-a).

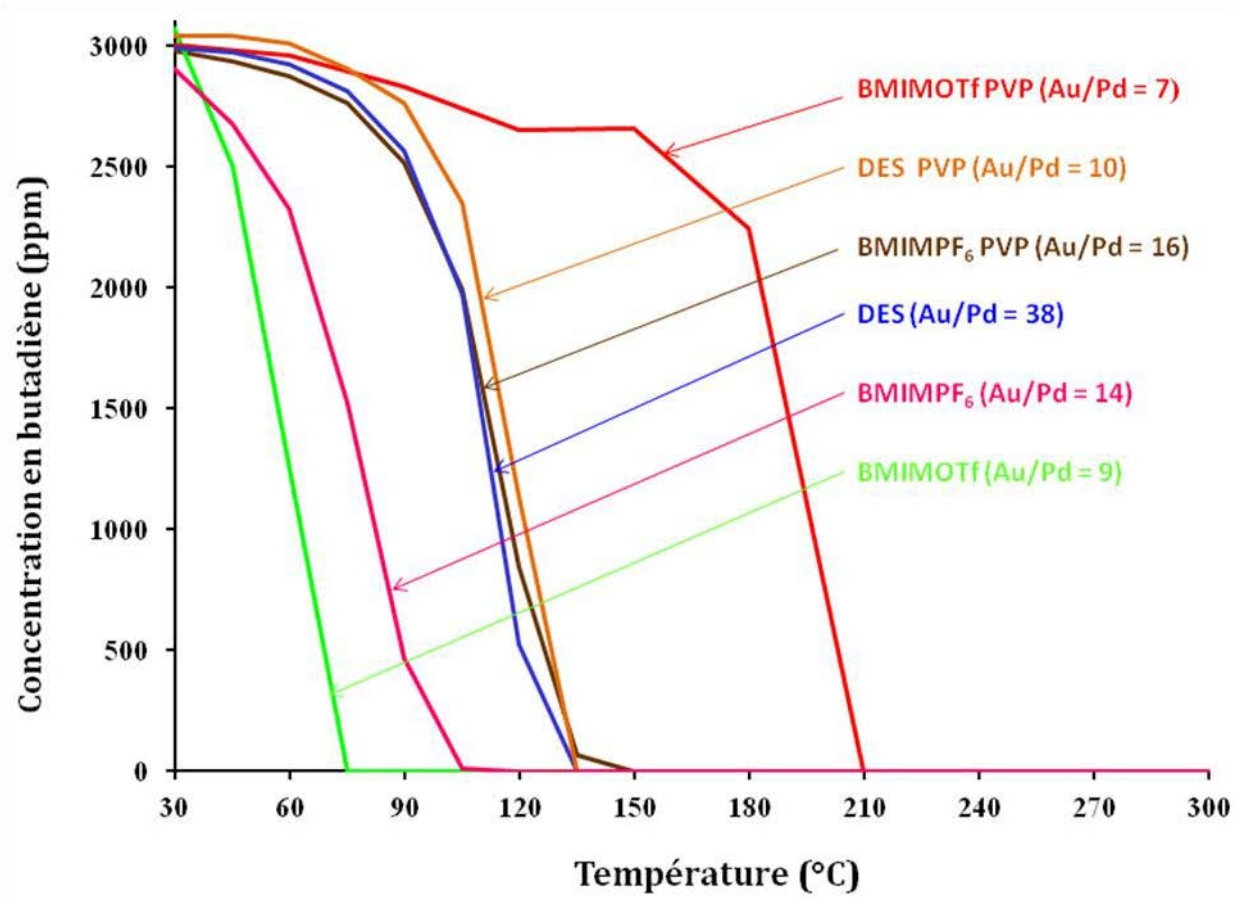


Figure 6. Concentration en butadiène en fonction de la température pour les catalyseurs bimétalliques préparés par coréduction.

Les autres catalyseurs étudiés (synthétisés dans le DES pur et dans les différents solvants en présence de PVP) sont sensiblement moins actifs et pour certains (DES+PVP) très peu sélectifs.

On retrouve l'effet inhibiteur du PVP sur la réactivité catalytique observé pour les catalyseurs monométalliques préparé en milieu imidazolium (Chapitre 3). En effet, l'activité est plus faible (et donc la $T_{100\%}$ plus élevée) pour les catalyseurs synthétisés dans $BMIMPF_6$ + PVP et BMIMOTf + PVP. Et de manière identique aux catalyseurs monométalliques, l'ajout de PVP en milieu DES a peu d'influence sur l'activité catalytique car la $T_{100\%}$ est identique. Par contre la sélectivité décroit fortement dans le milieu DES+PVP.

Catalyseurs	Au/Pd	$\Phi_{400°C}$ (nm)	$T_{100\%}$ (°C)	[Alcanes] (ppm)	Activité/60°C ($\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$)	TOF/60°C (10^{-3} s^{-1})
$AuPd/Al_2O_3/PVA$[7] (référence)	20	4,3	135	400	6	7
$AuPd/Al_2O_3/PVA$[7] (référence)	10	3,6	75	60000	64	62
$AuPd/BMIMPF_6$	14	9,3	120	4100	25	59
$AuPd/BMIMPF_6/PVP$	16	9,1	150	340	5	12
AuPd/BMIMOTf	9	9,0	75	32	89	170
AuPd/BMIMOTf/PVP	7	8,1	210	33	4	8
AuPd/DES	38	8,7	135	714	4	9
AuPd/DES/PVP	10	7,1	135	50231	0	0

Tableau 5. Résultats d'activité catalytique pour les catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par coréduction.

Les tailles des particules (ϕ) d'Au-Pd ont été mesurées après calcination (1h à 400°C). L'activité du catalyseur et le TOF de la réaction en hydrogénation sélectivité du 1,3-butadiène ont été calculés à 60°C. La concentration en alcanes est relevée 15°C avant d'atteindre 100% de conversion. [alcanes] = [propane] + [butane]

Des analyses XPS ont été effectuées sur les catalyseurs préparés dans les sels d'imidazolium et dans le DES par coréduction afin d'étudier l'influence de la décoration des NPs sur l'activité catalytique.

Les résultats des analyses quantitatives et plus particulièrement du rapport Anions/Ti (Annexes, Figure 19) ont montré la présence d'une grande quantité de phosphore en surface

pour les catalyseurs préparés dans $BMIMPF_6$. Tout comme pour les catalyseurs monométalliques synthétisés dans les LIs purs (Chapitre 3), la présence de phosphore peut entraîner la promotion de l'activité catalytique, ce qui peut donc contribuer à expliquer l'activité catalytique non négligeable du catalyseur préparé dans $BMIMPF_6$ pur.

Les catalyseurs préparés dans BMIMOTf présentent quant à eux du soufre en surface (Annexes, Figure 19). D'après des travaux menés par Cooper et al.[21] sur la réactivité de catalyseurs Pd/graphite en hydrogénation sélective du butadiène, l'ajout d'espèces soufrées (à partir de dibenzothiophène) a mené à un blocage des sites catalytiques, menant à une faible adsorption de l'hydrogène et/ou du butadiène, inhibant ainsi l'hydrogénation du butadiène. Or, le catalyseur préparé dans BMIMOTf pur est le plus actif et le plus sélectif de la série. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'alliages Au-Pd qui semblent moins sensibles à l'effet inhibiteur du soufre.

b) Catalyseurs préparés par réductions successives

Les résultats d'activité catalytique des catalyseurs synthétisés par réductions successives sont résumés dans les Figures 7 et 8 ainsi que dans le Tableau 6.

On note un comportement très différent par rapport aux catalyseurs synthétisés par coréduction puisque dans le cas présent les catalyseurs les moins actifs sont ceux synthétisés dans les sels d'imidazolium purs (Figure 7a) $BMIMPF_6$ et BMIMOTf. Cette faible activité s'explique notamment par le faible rapport Au/Pd dans ces catalyseurs (Tableau 6, Au/Pd = 37 pour $BMIMPF_6$ et 18 pour BMIMOTf).

Les catalyseurs les plus actifs sont les catalyseurs préparés dans le DES (avec et sans PVP) et dans le $BMIMPF_6$ + PVP. Ces catalyseurs présentent une activité proche celle du catalyseur de référence ($AuPd/Al_2O_3$ (Au/Pd = 10) synthétisé par voie colloïdale en phase aqueuse).

Les catalyseurs les plus actifs préparés par cette méthode sont globalement sélectifs puisqu'ils produisent entre 153 et 948 ppm d'alcanes (Figure 7c, Tableau 6), ce qui est dans le même ordre de grandeur que la quantité produite par le catalyseur de référence $Au\text{-}Pd/Al_2O_3$ (Au/Pd=20) (Tableau 6, 400 ppm).

Catalyseurs	Au/Pd	$\Phi_{400°C}$ (nm)	$T_{100\%}$ (°C)	[Alcanes] (ppm)	Activité/60°C ($\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$)	TOF/60°C (10^{-3} s^{-1})
$AuPd/Al_2O_3/PVA$[7] (référence)	20	4,3	135	400	6	7
$AuPd/Al_2O_3/PVA$[7] (référence)	10	3,6	90	60000	64	62
$AuPd/BMIMPF_6$	37	9,3	135	42	2	2
$AuPd/BMIMPF_6/PVP$	12	7,5	90	948	98	191
AuPd/BMIMOTf	18	9,5	225	4418	0	0
AuPd/BMIMOTf/PVP	14	7,9	225	216	2	4
AuPd/DES	10	4,1	105	3899	27	29
AuPd/DES/PVP	14	9,2	90	153	66	156

Tableau 6. Catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par réductions successives.
Les tailles des particules (ϕ) d'Au et d'Au-Pd ont été mesurées après calcination (1h à 400°C). L'activité et le TOF en hydrogénation sélectivité du 1,3-butadiène ont été calculés à 60°C. La concentration en alcanes est relevée 15°C avant d'atteindre 100% de conversion. [alcanes] = [propane] + [butane]

Le catalyseur préparé dans BMIMOTf + PVP ne suit étonnamment pas la même tendance puisqu'il est très peu actif malgré son rapport Au/Pd proche de celui des deux autres catalyseurs préparés en présence de PVP (Tableau 6, 14 pour BMIMOTf contre 12 pour $BMIMPF_6$ et 14 pour le DES).

Les analyses XPS quantitatives réalisées sur les catalyseurs préparés dans les sels d'imidazolium par réductions successives permettent de rationaliser en partie les résultats présentés et notamment la grande différence de réactivité des catalyseurs préparés en milieu imidazolium en présence de PVP ($BMIMPF_6$ + PVP : très actif et BMIMOTf + PVP : très peu actif).

Les rapports Anions/Ti obtenus par analyses XPS (Annexes, Figure 20) montrent à nouveau qu'une quantité non négligeable de phosphore est présente après calcination dans le catalyseur préparé dans $BMIMPF_6$ en présence de PVP alors qu'elle est négligeable dans le cas du $BMIMPF_6$ pur. Une fois de plus, la présence de phosphore mène donc à une promotion de la réactivité du catalyseur.

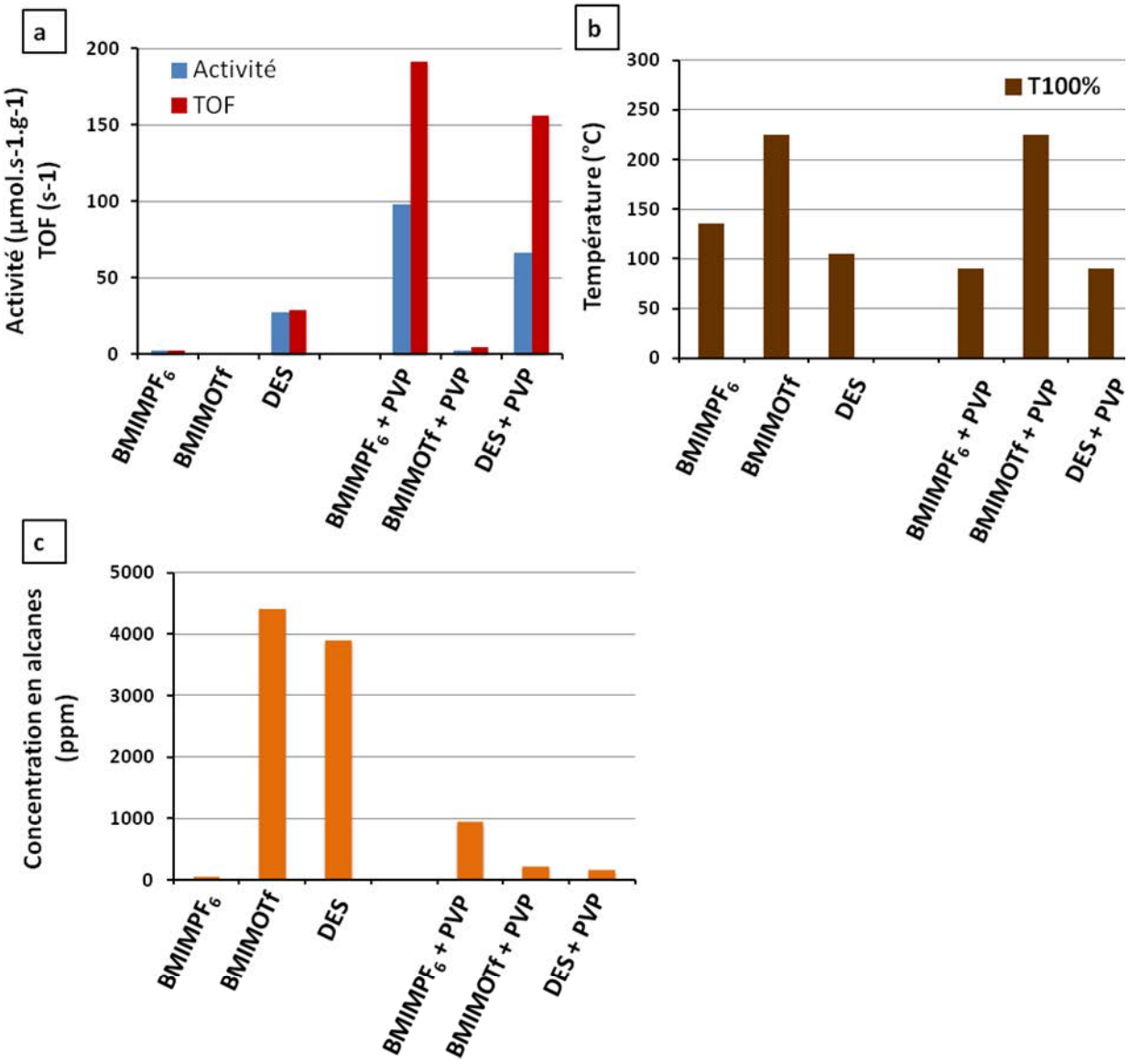


Figure 7. (a) Activité (en µmol.s^{-1}.g$_{métal}^{-1}$), TOF (en s^{-1}), (b) $T_{100\%}$ et (c) concentration en alcanes (en ppm) des catalyseurs préparés par réductions successives dans BMIMPF$_6$, BMIMOTf, DES avec et sans PVP.

La concentration en alcanes a été relevée juste avant d'atteindre la $T_{100\%}$.

Cependant, il faut noter que le catalyseur préparé par réductions successives dans BMIMPF$_6$ + PVP (Au/Pd = 12, P/Ti = 0,06) est plus actif que le catalyseur préparé par coréduction dans BMIMPF$_6$ pur (Au/Pd = 14) alors que la quantité de phosphore en surface est bien plus grande pour ce dernier (P/Ti = 0,12). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la méthode de réductions successives mène probablement (cf. discussion) à un enrichissement de surface en Pd des nanoparticules Au-Pd alors que la méthode de

coréduction mène à des alliages Au-Pd plus homogènes. L'effet promoteur du Pd de surface sur l'activité catalytique est donc certainement plus déterminant que la présence de phosphore.

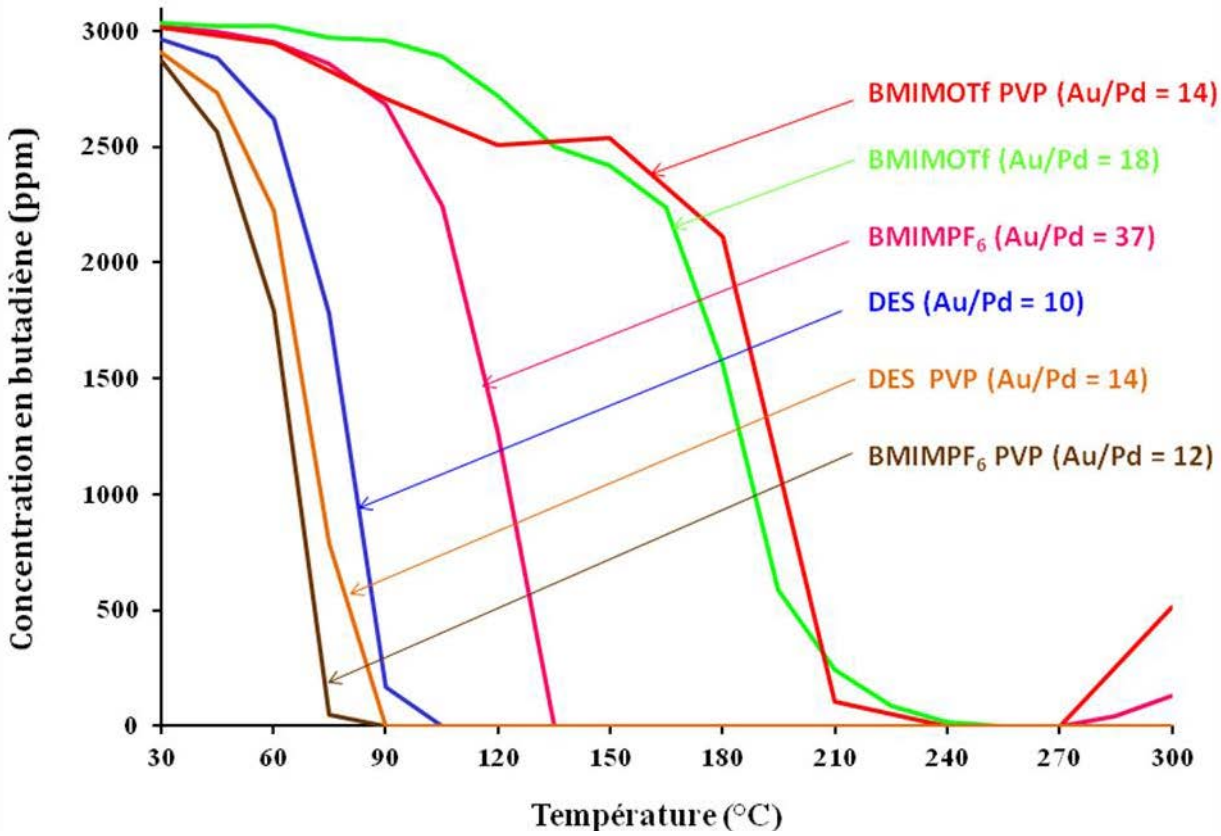


Figure 8. Concentration en butadiène en fonction de la température pour les catalyseurs bimétalliques préparés par réductions successives.

La présence de soufre est une nouvelle fois détectée dans les catalyseurs préparés en milieu BMIMOTf (Annexes, Figure 20) en présence ou en absence de PVP. Rappelons que le soufre peut jouer un rôle inhibiteur sur l'activité catalytique du Pd en hydrogénation.

Alors que la présence de ces espèces soufrées avait peu d'influence sur l'activité du catalyseur préparé dans BMIMOTf pur par coréduction (Au/Pd = 9, catalyseur le plus actif de la série), on note une activité négligeable du catalyseur préparé par réductions successives dans BMIMOTf + PVP (Au/Pd = 18).

A nouveau, un enrichissement de surface en Pd par réductions successives peut expliquer le blocage des sites du Pd par des espèces soufrées. Cette inhibition beaucoup plus limitée par coréduction s'explique par la formation privilégiée d'alliages Au-Pd plus homogènes.

La grande différence de réactivité observée pour les synthèses effectuées en milieu imidazolium ($BMIMPF_6$ ou BMIMOTf) s'explique donc en grande partie par la présence de résidus inorganiques (phosphorés ou soufrés) en surface du catalyseur qui peuvent jouer un rôle promoteur (phosphore) ou inhibiteur (soufre).

c) Conclusion

Pour la méthode de coréduction, les catalyseurs les plus actifs sont obtenus dans les sels d'imidazolium purs. Le catalyseur qui présente la meilleure activité à 60 °C (89 $\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$) et la meilleure sélectivité à 100% de conversion (32 ppm d'alcanes produits) est obtenu dans le solvant BMIMOTf. Ce catalyseur est aussi actif qu'un catalyseur de référence $Au\text{-}Pd/Al_2O_3$ (Au/Pd = 10) préparé par voie colloïdale, *en phase aqueuse*, en présence de PVA comme agent stabilisant qui présente une activité de 64 $\mu mol.s^{-1}.g_{métal}^{-1}$ à la même température.

Les autres catalyseurs (notamment ceux obtenus en présence de PVP) sont très peu actifs à l'image de ce qui avait été observé pour les catalyseurs monométalliques au Chapitre 3.

Le comportement des catalyseurs bimétalliques préparés par réductions successives est sensiblement différent. Les catalyseurs préparés en milieu DES (en l'absence ou en présence de PVP) sont cette fois plus actifs que les catalyseurs préparés en milieu imidazolium pur qui se révèlent très peu actifs.

La synthèse en milieu $BMIMPF_6$ + PVP produit un catalyseur très actif (mais moyennement sélectif) et cette bonne activité peut s'expliquer par la combinaison de l'enrichissement de surface en Pd et de la présence de résidus phosphorés du LI qui jouent un rôle promoteur sur l'activité catalytique comme observé au Chapitre 3 pour les catalyseurs monométalliques.

IV. Disussion

Il existe peu de travaux dans la littérature qui traitent de la synthèse de particules *bimétalliques supportées* directement en milieu liquide ionique. Le LI est en effet le plus souvent utilisé en complément de la synthèse des NPs en phase aqueuse afin, par exemple, d'améliorer la stabilité du catalyseur bimétallique supporté en imprégnant le support par du LI.[22] En catalyse en phase liquide, les NPs d'Au-Pd peuvent être synthétisées en voie aqueuse suivi de leur transfert en milieu LI pour l'étude de leur activité catalytique dans ce solvant.[23] En revanche, aucune étude à notre connaissance n'a été menée sur la préparation de NPs bimétalliques colloïdales ou supportées en milieu purement LI, ce qui constitue l'originalité de ce travail.

En ce qui concerne les modes de synthèse choisis (coréduction et réductions successives), ils peuvent conduire à une structuration différente des nanoparticules obtenues. La méthode de coréduction consiste à réduire simultanément les précurseurs d'Au et de Pd par le borohydrure de sodium ($NaBH_4$), ce qui donne théoriquement lieu à des alliages Au-Pd. Par réductions successives, on procède dans un premier temps à la réduction du précurseur d'or par $NaBH_4$ puis à celle du précurseur du palladium sous H_2. Cette méthode mène en principe à une répartition cœur-coquille des NPs, le cœur étant constitué d'Au et la coquille de Pd.

A titre d'exemple, des synthèses de NPs Rh-Cu[24] en présence de PVP ou encore de Cu-Fe[25] effectuées par coréduction des précurseurs métalliques par $NaBH_4$ ont systématiquement mené à la formation d'alliages de NPs. Par ailleurs des NPs bimétalliques Au-Pd constituées d'un cœur d'or et d'une coquille de palladium[26] ou inversement[22] ont été synthétisées par synthèse de germes (formation du cœur métallique) puis nucléation et croissance du second précurseur métallique (formation de la coquille).

Ce comportement idéal peut cependant être mis en défaut dans certains cas. Ainsi, Prati et al. ont observé une ségrégation du Pd par une méthode de coréduction (par $NaBH_4$) de colloïdes Au-Pd sur charbon actif avec du PVA en tant qu'AS.[27] Au contraire, l'utilisation d'une méthode par réductions successives, en utilisant un agent réducteur doux (H_2), a permis d'éviter la ségrégation du Pd et a favorisé la formation de NPs bimétalliques.[9] Une restructuration des particules bimétalliques au cours de traitements thermiques (réduction ou calcination)[7] est aussi à prendre en considération.

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que la situation est encore plus contrastée en milieu liquide ionique et qu'elle dépend fortement du solvant utilisé et éventuellement de la présence ou non d'un agent stabilisant.

Les résultats obtenus pour chaque méthode de préparation sont résumés ci-dessous afin de proposer un schéma global de la répartition de l'or et du palladium dans les catalyseurs synthétisés.

a) Coréduction

- Les résultats d'analyse élémentaire et de MET suggèrent une nucléation-croissance homogène des nanoparticules bimétalliques en milieu imidazolium. En milieu DES, la complexation des précurseurs d'Au et/ou de Pd par les constituants du LI mène à répartition multimodale des tailles de particules.
- La chimisorption de CO suivie par DRIFTS renforce l'idée d'un caractère bimétallique dans la majorité des cas puisqu'un enrichissement de la surface des NPs en Pd est observé au cours du temps.
- Les résultats de réactivité catalytique montrent un optimum d'activité et de sélectivité pour les catalyseurs synthétisés en milieu imidazolium pur, ce qui est en accord avec le caractère bimétallique des NPs. En effet, si ces catalyseurs étaient formés de particules d'Au et de Pd indépendantes, l'existence de Pd monométallique conduirait à des catalyseurs actifs mais très peu sélectifs.[8]

L'analyse détaillée des résultats de réactivité obtenus pour les catalyseurs synthétisés en milieu imidazolium permet d'aller plus loin car le catalyseur synthétisé en milieu BMIMOTf présente des caractéristiques spécifiques avec une meilleure activité et une meilleure sélectivité que pour la synthèse en milieu $BMIMPF_6$, ce qui suggère que l'Au est majoritairement exposé. D'autre part, l'intensité observée en DRIFTS pour les bandes Pd-CO est plus faible pour la synthèse dans BMIMOTf que dans $BMIMPF_6$ alors que la teneur en Pd est identique (360 et 370 ppm). Ce dernier point suggère aussi une exposition préférentielle de l'Au en milieu BMIMOTf. On peut alors proposer l'existence d'une structure de type alliage homogène en milieu $BMIMPF_6$ et une structure cœur-coquille en milieu BMIMOTf avec une coquille d'or.

L'ensemble de ces résultats conduit à proposer le schéma structural suivant pour les NPs d'Au-Pd synthétisées par coréduction (Schéma 1).

L'ajout de PVP n'a probablement qu'un effet mineur sur la structuration observée en milieu imidazolium mais conduit à une forte diminution de l'activité catalytique comme observé pour les systèmes monométalliques (Chapitre 3).

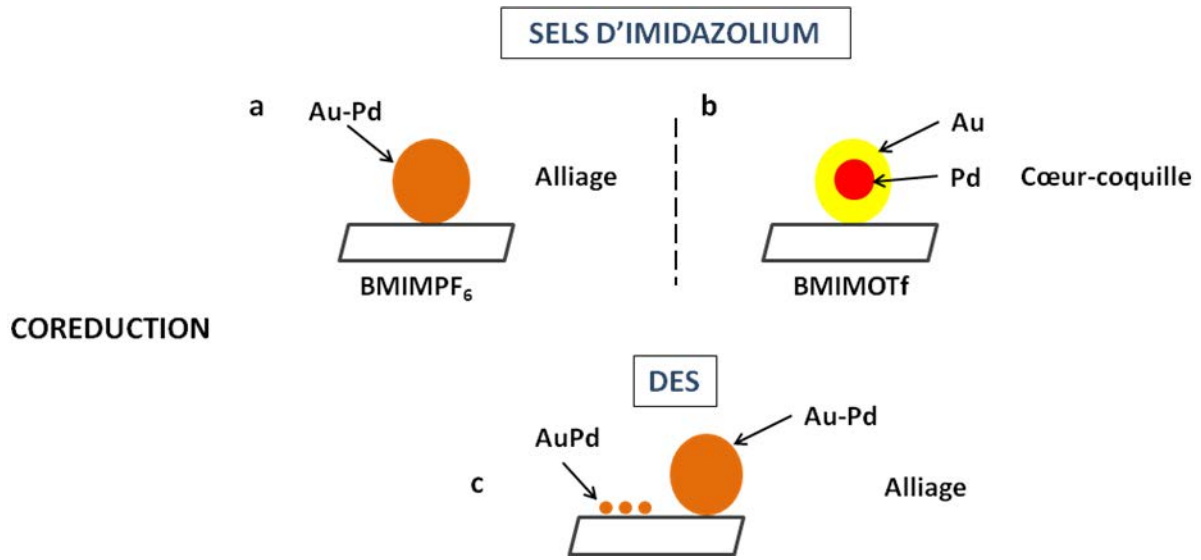


Schéma 1. Schéma de la répartition des phases métalliques Au et Pd pour les catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par coréduction (a) dans $BMIMPF_6$, (b) dans BMIMOTf et (c) dans le DES.

a) et c) Les particules de type alliage sont représentées par des disques oranges.

b) Les particules de type cœur-coquille sont représentées par un disque rouge correspondant au cœur de palladium, encerclé d'une coquille d'or en jaune ici.

Les données expérimentales et de la littérature sont insuffisantes pour rationaliser totalement la formation préférentielle d'une structure de type cœur-coquille dans le solvant BMIMOTf mais la structure particulière de l'anion peut expliquer, au moins en partie, ce résultat. En effet, le triflate, $CF_3SO_3^-$, peut se coordonner à la surface des particules métalliques par ses atomes de fluor ou d'oxygène[28] et jouer le rôle d'anion pontant entre les germes de Pd et les germes d'Au lors de la co-réduction.

b) Réductions successives

- L'analyse des clichés MET en milieu DES donne à nouveau une distribution en taille large et multimodale qui peut s'expliquer par une cinétique de réduction lente dans ce solvant quel que soit le métal considéré.

- L'adsorption de CO suivie par DRIFTS ne montre pratiquement aucune évolution de la bande Pd-CO au cours du temps pour les catalyseurs synthétisés par réductions successives, ce qui suggère que les NPs sont constituées d'un cœur d'or et que le palladium se trouve majoritairement en surface dès l'étape de synthèse.
- Les résultats d'activité catalytique montrent que les catalyseurs synthétisés en milieu DES + PVP et $BMIMPF_6$ + PVP présentent une bonne activité catalytique (supérieure à ce qui est observé par coréduction) mais une sélectivité moyenne. Ceci s'explique à nouveau par la structuration des NPs pour lesquelles le palladium se trouve majoritairement en surface mais aussi par la présence éventuelle de quelques NPs de Pd monométalliques observées par DRIFTS.
- Les différences d'activité observées pour ces différents catalyseurs s'expliquent plus par des différences de teneur en Pd et/ou de dépôts inorganiques du LI que par des différences dans la répartition atomique de l'or et du Pd : la faible activité du catalyseur synthétisé dans $BMIMPF_6$ est due à une très faible teneur en Pd (130 ppm) tandis que les faibles activités dans BMIMOTf peuvent s'expliquer par l'existence de résidus soufrés en surface des nanoparticules qui jouent un rôle inhibiteur (Annexes, Figure 20).

L'ensemble de ces résultats permet de proposer le schéma structural suivant pour les catalyseurs synthétisés par réductions successives, qui suggère l'existence de NPs bimétalliques Au-Pd enrichies en Pd en surface avec une distribution en taille plus large dans le cas du DES (Schéma 2). L'ajout de PVP conduit uniquement à faire varier i) la teneur en résidus inorganiques pour les synthèses effectuées dans les sels d'imidazolium et ii) la distribution en taille (Figure 2) dans le DES.

La synthèse par coréduction permet donc de synthétiser des nanoparticules bimétalliques comme proposé dans la littérature[24, 25] et même de favoriser l'existence de structures de type cœur de Pd-coquille d'Au en milieu BMIMOTf qui présentent de bonnes activité et sélectivité en hydrogénation sélective.

La méthode par réductions successives, par contre, mène certainement dans tous les cas à la formation de NPs à base d'or enrichies en palladium en surface en milieu LI.

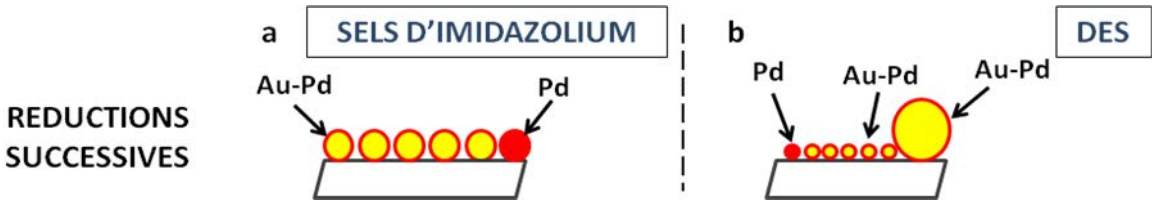


Schéma 2. Schéma de la répartition des phases métalliques Au et Pd pour les catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par réductions successives (a) dans les sels d'imidazolium et (b) dans le DES.

Les particules de type cœur-coquille sont représentées par un disque jaune correspondant au cœur d'or, encerclé d'une coquille de palladium en rouge ici. Les disques rouges représentent les NPs monométalliques de Pd.

V. Conclusion

Afin d'améliorer l'activité des catalyseurs à base d'or tout en conservant leur sélectivité, nous avons préparé des catalyseurs bimétalliques Au-Pd avec un rapport Au/Pd théorique de 10 en milieu LI. Dans le but de faire varier la composition des NPs (alliage ou cœur-coquille), nous avons eu recourt à deux méthodes de préparation. La méthode par réductions successives consiste à réduire successivement le précurseur d'or puis le précurseur de palladium alors que la méthode de coréduction permet de réduire simultanément les deux précurseurs.

A notre connaissance, aucune étude n'a été menée jusqu'à présent sur la préparation de NPs bimétalliques colloïdales ou supportées en milieu purement LI, ce qui constitue l'originalité de ce travail.

La teneur en Au et en Pd a d'abord été mesurée. La méthode de coréduction semble favoriser le dépôt simultané de l'Au et du Pd sur le support TiO_2 par une nucléation homogène des NPs sous forme d'alliages en solution suivie de leur dépôt sur le support TiO_2. Il n'y a que dans le DES pur que le rapport Au/Pd s'éloigne de la valeur cible (38). Ceci peut être du à la complexation des précurseurs métalliques (Au^{III} et/ou Pd^{II}) avec l'un des constituants du DES, menant à une modification de la cinétique de nucléation et de croissance donc de la composition des NPs d'Au-Pd.

La teneur en or évolue peu avant et après dépôt de Pd par la méthode de réductions successives, ce qui prouve une interaction forte entre les NPs d'or et le support. Cette méthode de préparation a permis d'approcher le rapport Au/Pd cible (10) dans tous les cas sauf pour $BMIMPF_6$ pur (Au/Pd = 37). Dans $BMIMPF_6$, il est proposé que la décoration des NPs d'Au par des espèces anioniques $PF_x^{\delta-}$ et cationiques $BMIM^+$ entraîne la création d'une charge nette nulle sur la NP qui défavorise l'adsorption de Pd^{2+}.

Les tailles des NPs d'Au-Pd ont ensuite été déterminées par MET. Ces tailles sont très proches en milieu imidazolium pour les deux voies de synthèse ce qui peut s'expliquer par la quantité de Pd ajouté (quelques centaines de ppm), trop faible pour conduire à une modification de taille significative quelles que soient les structures formées (alliages ou cœur coquille par exemple). Les catalyseurs préparés dans le DES se comportent différemment des sels d'imidazolium dans les deux méthodes de synthèse. Ils se caractérisent par une distribution en taille des NPs Au-Pd multimodale après extraction.

L'adsorption de molécule sonde (CO) couplée à la DRIFTS montre dans la plupart des cas une absence de la bande de CO adsorbé linéairement sur les sites de basse coordination de l'or à cause de la grande taille des NPs après calcination.

En revanche, tous les catalyseurs présentent une bande correspondant au CO adsorbé linéairement sur le Pd (2060-2080 cm^{-1}) qui s'accompagne parfois d'un épaulement à plus bas nombre d'onde (2045-2060 cm^{-1}). Ces bandes sont respectivement attribuées aux sites de Pd localisés sur les bords et sur les faces des particules métalliques.

Le caractère bimétallique des NPs a été mis en évidence par l'évolution de l'intensité de la bande de CO adsorbé linéairement sur le Pd dans le temps. Une augmentation de l'intensité de cette bande prouve un enrichissement de surface en Pd, signe de la formation de NPs bimétalliques.

Les catalyseurs préparés par coréduction montrent ce caractère bimétallique. En revanche, l'évolution de l'intensité de la bande Pd-CO est quasiment négligeable pour la majorité des catalyseurs préparés par réductions successives, ce qui démontre plutôt l'existence de particules bimétalliques Au-Pd mais avec un enrichissement de surface en Pd.

Les performances catalytiques des catalyseurs ont été étudiées par hydrogénation sélective du butadiène en butènes.

Pour la méthode de coréduction, les catalyseurs les plus actifs et sélectifs sont obtenus dans les sels d'imidazolium purs et plus particulièrement dans BMIMOTf. L'activité de ce catalyseur est similaire à celle d'un catalyseur de référence Au-Pd/Al_2O_3 (Au/Pd=20) préparé par voie colloïdale, *en phase aqueuse*, en présence de PVA.

Les autres catalyseurs préparés en présence de PVP sont très peu actifs à l'image de ce qui avait été observé pour les catalyseurs monométalliques au Chapitre 3.

Les catalyseurs bimétalliques préparés par réductions successives se comportent différemment. Cette fois-ci, ce sont les catalyseurs préparés en milieu DES (en l'absence ou en présence de PVP) qui sont plus actifs que les catalyseurs préparés en milieu imidazolium pur.

Les résultats obtenus suggèrent une structuration différente des nanoparticules qui semble dépendre de la méthode de synthèse utilisée (coréduction ou réductions successives), du type de solvant voire de la présence ou non d'un agent stabilisant.

Pour les catalyseurs préparés par coréduction dans les sels d'imidazolium, l'ensemble des résultats pointe vers une nucléation homogène des NPs qui mène à des NPs bimétalliques Au-Pd sous forme d'alliages dans $BMIMPF_6$ et avec une structure cœur-coquille dans BMIMOTf (avec une coquille d'or). En revanche, dans le DES, les catalyseurs se caractérisent par une distribution en taille multimodale certainement due à une complexation des précurseurs d'Au et de Pd par l'un des constituants du DES qui mène à des alliages Au-Pd de taille non contrôlée.

Pour la méthode de réductions successives, les résultats présentés suggèrent la formation de NPs constituées d'un cœur d'or enrichi par du palladium en surface. Les différences de résultats catalytiques ne s'expliquent pas par une différence de répartition atomique de l'Au et du Pd mais plutôt par des différences de teneurs métalliques ou par la présence de résidus inorganiques provenant des LIs. Ainsi, la faible activité du catalyseur synthétisé *ex*-$BMIMPF_6$ est due à la faible teneur en Pd du catalyseur (130 ppm) alors que celle du catalyseur synthétisé *ex*-BMIMOTf s'explique par la présence de résidus soufrés qui entraînent l'inhibition de la réaction.

VI. Références bibliographiques

1. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2008, **41**, 127-138.
2. M. Okumura, T. Akita and M. Haruta, *Catal. Today*, 2002, **74**, 265-269.
3. D. A. Buchanan and G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1974, **71**, 134-144.
4. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. K. Datye, D. Kumar and D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 2003, **86**, 1-8.
5. M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez and N. López, *J. Catal.*, 2010, **273**, 92-102.
6. B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells and G. R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.* , 1966, 223-236.
7. N. El Kolli, L. Delannoy and C. Louis, *J. Catal.*, 2013, **297**, 79-92.
8. A. Hugon, L. Delannoy, J.-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, **114**, 10823–10835.
9. D. Wang, A. Villa, F. Porta, D. Su and L. Prati, *Chem. Commun.*, 2006, 1956-1958.
10. J. M. Hartley, C. M. Ip, G. C. Forrest, K. Singh, S. J. Gurman, K. S. Ryder, A. P. Abbott and G. Frisch, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6280-6288.
11. M. A. Bollinger and M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996, **8**, 417-443.
12. J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Catal.*, 1999, **186**, 458-469.
13. S. Minico, S. Scrire, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 1997, **47**, 273-276.
14. D. Amalric-Popescu and F. Bozon-Verduraz, *Catal. Lett.*, 2000, **64**, 125-128.
15. D. Tissier, A. Rakal and F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 741-149.
16. L. Delannoy, S. Giorgio, J. G. Mattei, C. R. Henry, N. El Kolli, C. Méthivier and C. Louis, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 2707-2716.
17. F. Gao, Y. Wang and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5734-5735.
18. F. Gao, Y. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 14993-15000.
19. T. Wei, J. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 8781-8788.
20. K. Luo, T. Wei, C. W. Yi, S. Axnanda and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23517-23522.
21. A. Cooper, B. Bachiller-Baeza, J. A. Anderson, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1446.

22. B. Hu, T. Wu, K. Ding, X. Zhou, T. Jiang and B. Han, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3396-3400.
23. P. Dash, N. A. Dehm and R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **286**, 114-119.
24. M. J. Sharif, S. Yamazoe and T. Tsukuda, *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1049-1053.
25. K. Xiao, Z. Bao, X. Qi, X. Wang, L. Zhong, M. Lin, K. Fang and Y. Sun, *Catal. Commun.*, 2013, **40**, 154-157.
26. X. Chen, H. Pan, H. Liu and M. Du, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 636-643.
27. C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta and L. Prati, *Catal. Today*, 2005, **102-103**, 203-212.
28. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. Alves and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **301**, 193-204.

Chapitre 5 :

Synthèse de dioxyde de titane en milieu liquide ionique

SOMMAIRE

CHAPITRE 5 : 169

I. INTRODUCTION 172

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL 173

1) Synthèse à partir du tétraisopropoxyde de titane (TTIP) 173

2) Synthèse à partir du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) 173

3) Synthèse à partir d'un mélange de TTIP et de $TiCl_4$ 174

4) Synthèse de catalyseurs à base d'or par une méthode conventionnelle en milieu aqueux : le dépôt-précipitation à l'urée (DPU) 175

III. RESULTATS 176

1) Phases cristallines 176

a) Synthèse à partir de TTIP 176

b) Synthèse à partir de $TiCl_4$ 177

c) Synthèse à partir d'un mélange TTIP + $TiCl_4$ 178

2) Propriétés texturales 179

a) Synthèse à partir de TTIP 180

b) Synthèse à partir de $TiCl_4$ 181

c) Synthèse à partir d'un mélange de TTIP et de $TiCl_4$ 182

3) Morphologie du support, taille des particules d'oxyde et des nanoparticules d'or supportées 183

a) Supports TiO_2 seuls : morphologie et taille des grains 183

b) Catalyseurs Au/TiO_2 : taille des NPs d'or 186

4) Réactivité des catalyseurs à base d'or préparés par DPU en oxydation du CO 186

IV. DISCUSSION 189

a) Formation d'anatase (ex-TTIP) 189

b) Formation de rutile (ex-$TiCl_4$) 190

c) Formation d'un mélange anatase-rutile 192

d) Réactivité catalytique 193

V. CONCLUSION 196

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 198

I. Introduction

Les catalyseurs à base d'Au et Au-Pd décrits aux chapitres 3 et 4 ont été préparés en milieu liquide ionique sur un support TiO_2 commercial (Evonik Aeroxide TiO_2 P25). Afin d'avancer vers la synthèse totale d'un catalyseur en milieu liquide ionique, ce dernier chapitre se concentrera sur la synthèse du support TiO_2 en milieu liquide ionique (LI). Nous nous sommes pour cela restreint au cas du DES (urée + chlorure de choline) car son faible coût et l'absence de toxicité permettent d'envisager une synthèse de supports à plus grande échelle qu'avec les sels d'imidazolium.

Nous avons étudié l'influence du DES et du précurseur de Ti sur les propriétés structurales et texturales du support obtenu. Des catalyseurs à base d'Au monométallique déposé sur le TiO_2 ainsi synthétisé ont ensuite été préparés en voie aqueuse par la méthode conventionnelle de dépôt-précipitation.[1-3] Cette méthode a été privilégiée car elle permet d'obtenir des nanoparticules de petite taille (inférieure à 5 nm), ce qui fournit les catalyseurs les plus actifs pour les réactions d'oxydation préférentielle du CO, [4] d'oxydation du glycérol en phase liquide[5] ou encore d'oxydation du méthane.[4] Le dépôt d'Au par une méthode éprouvée permet de se concentrer sur les effets de support induits par la synthèse en milieu DES. Les propriétés catalytiques des catalyseurs Au/TiO_2 ont ensuite été étudiées dans la réaction d'oxydation du CO en CO_2. Cette réaction a été choisie car elle est très sensible au type de support[5-7] à l'inverse de l'hydrogénation sélective du butadiène en butènes.[8] En effet, il a été rappelé au chapitre 1 que le TiO_2 est l'un des supports les plus actifs pour l'oxydation de CO (avec Co_3O_4 , Al_2O_3 et ZrO_2).[5, 6, 9, 10]

Après une description du mode de synthèse du TiO_2, nous détaillerons les propriétés structurales, texturales et morphologiques des supports obtenus. Puis, nous donnerons les tailles des NPs d'Au déposées. L'analyse des propriétés catalytiques des matériaux Au/TiO_2 en oxydation du CO conclura ce chapitre.

II. Protocole expérimental

Les rapports molaires utilisés (LI/précurseur de titane et H_2O/précurseur de titane) sont identiques à ceux utilisés dans une publication de Yoo et al.[11] (pour lesquels le LI est le $BMIMPF_6$).

1) Synthèse à partir du tétraisopropoxyde de titane (TTIP)

23,1 mL d'éthanol absolu (VWR Chemicals, 99,9%, 0,79 g/mL) ont été ajoutés sous agitation à 3 mL de tétraisopropoxyde de titane (TTIP = $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich, 97%, 0,96 g/mL, 3,4 M) ($n_{éthanol}/n_{TTIP}$ = 40). L'éthanol a été utilisé comme solvant additionnel car le TTIP n'est pas miscible dans le DES alors que le TTIP et le DES sont tout deux miscibles dans l'éthanol.

Après addition de 5,4 mL de DES (1,1 g/mL, n_{DES}/n_{TTIP} = 3) préparé selon le protocole décrit au Chapitre 2-II, le mélange homogène a été agité 10 min. à température ambiante. L'introduction goutte à goutte de 18,3 mL d'eau (n_{H2O}/n_{TTIP} = 100) au mélange a mené à la formation instantanée d'un précipité blanc. Après 12h d'agitation à température ambiante, le gel résultant a été filtré sur fritté de porosité 4 puis lavé à deux reprises. L'étape de lavage a consisté à remettre en suspension le gel dans 30 mL d'eau et à agiter cette suspension pendant 1h avant de la filtrer. Le gel final a été séché dans une étuve à 100°C pendant 12h puis calciné 2h à 400°C (1h de montée en température sans palier) dans un four à moufle.

2) Synthèse à partir du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$)

1 mL de $TiCl_4$ (Fluka, 99%, 1,73g/mL) a été ajouté à 4,9 mL de DES (n_{DES}/n_{TiCl4} = 3) à température ambiante. On observe une solidification du mélange (le DES initialement liquide à 65°C devenant solide à température ambiante) qui devient jaunâtre et trouble sous agitation. Après 10 min. d'agitation, 16,4 mL d'eau (n_{H2O}/n_{TiCl4} = 100) ont été introduits en une seule fois à température ambiante. La solution blanche et trouble, obtenue après l'ajout d'eau, a ensuite été chauffée à 80°C sous agitation pendant 12h. La formation d'un gel a débuté après une heure d'agitation. Le solide obtenu a été récupéré par centrifugation pendant 15 min. à 11 000 tours par minute. Puis il a été lavé une seule fois par remise en suspension dans 30 mL d'eau et agitation pendant 30 min. Après une seconde centrifugation, le solide a été séché une nuit (12 h dans une étuve à 100°C) avant d'être calciné 2h à 400°C (1h de montée en température sans palier) dans un four à moufle.

3) Synthèse à partir d'un mélange de TTIP et de $TiCl_4$

Compte tenu des résultats obtenus pour les synthèses décrites en II-1 et II-2 que nous donnerons dans la partie III-1, Le mélange a été préparé de manière à avoir environ 75% de phase anatase pour 25% de phase rutile en considérant, en première approximation, que le TTIP conduit à l'anatase et le $TiCl_4$ au rutile (cf. partie III.1) afin de nous approcher de la composition du support commercial (Aeroxide TiO_2 Evonik P25). Plusieurs tentatives de synthèse ont été effectuées.

La première démarche a consisté à préparer un premier bécher contenant le DES, l'eau et le $TiCl_4$ et un second bécher contenant le TTIP, l'éthanol absolu et le DES. Ensuite, le contenu du second bécher a été introduit goutte à goutte dans le premier à température ambiante. La solution a été agitée 12h à température ambiante ou à 65°C.

Pour la seconde tentative, nous avons mélangé dans un bécher le TTIP, l'éthanol absolu et le $TiCl_4$. Puis nous avons ajouté ce mélange goutte à goutte dans une solution contenant le DES et l'eau. Le mélange final a ensuite été agité 12h à 80°C.

La troisième démarche a consisté à mélanger le TTIP avec l'éthanol absolu, le $TiCl_4$ et le DES et à ajouter ce mélange goutte à goutte dans l'eau. La solution obtenue a été agitée 12h à 80°C.

Pour tous ces essais, un solide a été récupéré par centrifugation. Mais l'étape de remise en solution du solide (étape de lavage) suivie d'une centrifugation (à 11000 tours par minute pendant 15 min.) a mené à un très faible rendement de moins de 10%. Ce faible rendement s'explique très probablement par le fait que l'on forme des nanoparticules de TiO_2 qu'il est difficile de récupérer à cette vitesse de centrifugation.

Pour y remédier, nous avons procédé à l'hydrolyse des précurseurs dans deux béchers distincts dans des conditions similaires à celles décrites en II-1 et II-2. Après 12h d'agitation, nous avons réuni les deux solutions dans un même bécher. Le solide a été séché avant d'être lavé.

Pour cette dernière démarche expérimentale, la procédure complète est la suivante. Dans un premier ballon, 31,1 mL d'éthanol absolu ($n_{éthanol}/n_{TTIP}$ = 40) et 7,4 mL de DES (n_{DES}/n_{TTIP} = 3) ont été successivement ajoutés à 4 mL de TTIP. Après 10 min. d'agitation, 24,6 mL d'eau ont été introduits goutte à goutte (n_{H2O}/n_{TTIP} = 100). Le mélange a ensuite été agité 12h à température ambiante.

Dans un second ballon, l'introduction de 0,5 mL de $TiCl_4$ à 2,5 mL de DES (n_{DES}/n_{TiCl4} = 3) a été suivie par l'ajout de 8,2 mL d'eau en une étape (n_{H2O}/n_{TiCl4} = 100). Le mélange a ensuite été agité 12h à 80°C.

Après 12h d'agitation pour chaque suspension, le premier mélange contenant initialement le TTIP a été ajouté goutte à goutte au second mélange contenant initialement le $TiCl_4$. Après 12h d'agitation supplémentaire à température ambiante, le mélange a été centrifugé 15 min. à 11 000 tours par minute puis séché 12h dans une étuve à 100°C. Il a ensuite été lavé dans 60 mL d'eau avant d'être à nouveau centrifugé et séché 12h dans une étuve à 100°C. Enfin, le solide a été calciné 2h à 400°C (1h de montée en température sans palier) dans un four à moufle. La masse récupérée est de 750 mg, ce qui correspond à un rendement de 52% si on se base sur une hydrolyse quantitative du TTIP et du $TiCl_4$.

4) Synthèse de catalyseurs à base d'or par une méthode conventionnelle en milieu aqueux : le dépôt-précipitation à l'urée (DPU)

Les catalyseurs à base d'or ont été préparés dans le but de déposer 1% d'or en poids. La procédure a consisté à introduire 500 mg de support TiO_2 synthétisé selon les procédures décrites ci-dessus dans 40 mL d'eau distillée contenue dans un réacteur double enveloppe, qui a permis de thermostater la suspension à 80°C. Ensuite, 1 mL d'une solution aqueuse de $HAuCl_4,3H_2O$ (Acros Organics, 99,99%) à 10 g/L (i.e. 10 mg de précurseur d'or) a été ajouté sous agitation suivi de l'addition de 0,1 g d'urée solide (Prolabo, 98%). La suspension a été agitée à 80°C pendant 16h à l'abri de la lumière. Le solide a ensuite été récupéré par centrifugation (10 min. à 11 000 tours par minute) et lavé dans 70 mL d'eau sous agitation. Cette opération de lavage a été répétée deux fois.

Les échantillons ont été séchés sous vide pendant 12h à température ambiante dans un dessiccateur à l'abri de la lumière puis stockés dans ce même dessiccateur à l'abri de la lumière. Enfin, les catalyseurs ont été réduits sous H_2 pur (100 mL/ min) à 300°C pendant 1h et ceci immédiatement avant MET ou test catalytique.

III. Résultats

1) Phases cristallines

La nature des phases obtenues à partir des synthèses décrites aux paragraphes II.1, II.2 et II.3 a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre. Les résultats sont présentés sur les Figures 1, 2 et 3.

a) Synthèse à partir de TTIP

Le support TiO_2 synthétisé à partir de TTIP est amorphe après séchage à 100°C (Figure 1a) alors que les raies caractéristiques de la phase anatase sont clairement visibles (JCPDS 21-1272) après calcination à 400°C (Figure 1b).

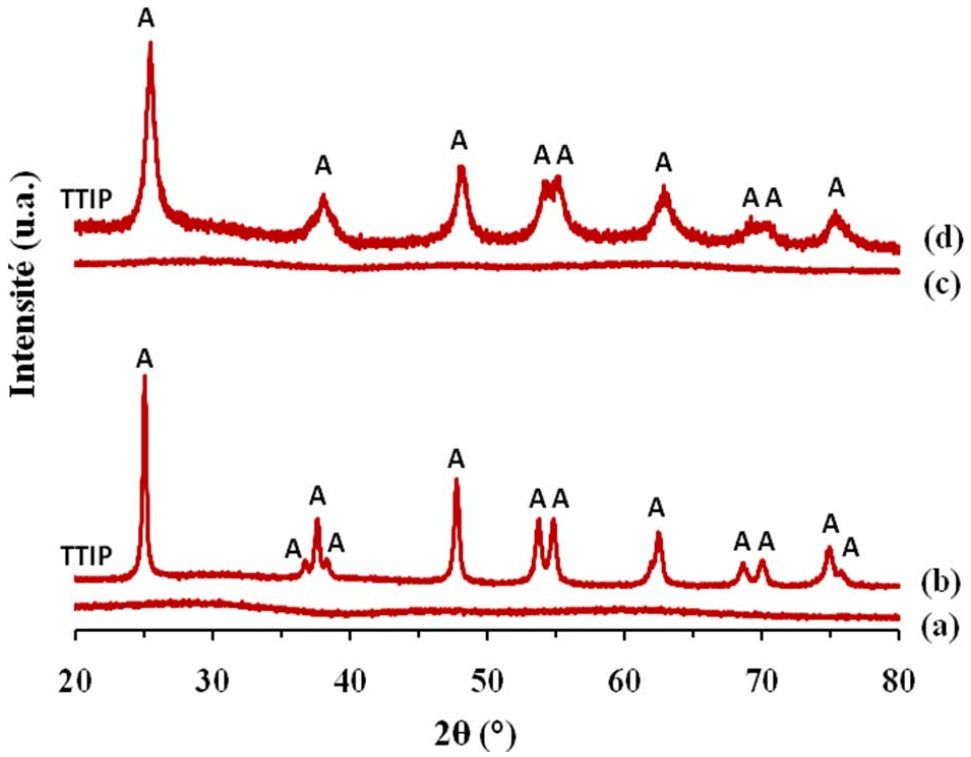


Figure 1. Diffractogrammes de rayons X de supports TiO_2 synthétisés selon la procédure décrite au paragraphe II-1:

(a) et (b) TiO_2 préparé à partir de TTIP respectivement avant et après calcination à 400°C.

(c) et (d) = reproduction de la synthèse à partir de TTIP.

(A) indique les raies caractéristiques de l'anatase (JCPDS 21-1272).

La reproduction de cette synthèse montre un résultat similaire (Figures 1c-d) après séchage (solide amorphe) et après calcination (phase anatase). Néanmoins on peut remarquer que la cristallinité et/ou la taille des particules du solide obtenu après calcination lors de la reproduction de synthèse est plus faible car la largeur des raies de diffraction est plus importante (et donc la résolution des raies individuelles est plus faible). La synthèse à partir de TTIP ne montre donc pas une reproductibilité parfaite. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

b) Synthèse à partir de $TiCl_4$

La synthèse à partir de $TiCl_4$ mène à la phase cristalline rutile (JCPDS 21-1276) immédiatement après l'étape de séchage à 100°C (Figure 2a).

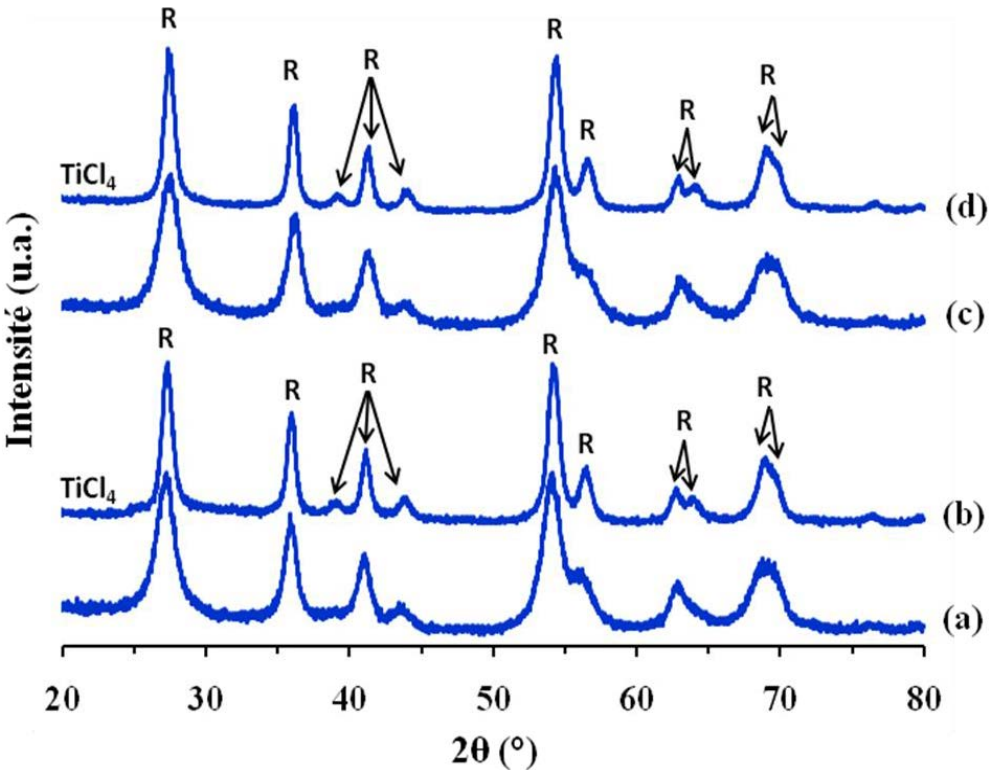


Figure 2. Diffractogrammes de rayons X de supports TiO_2 synthétisés selon la procédure décrite au paragraphe II-2:

(a) et (b) TiO_2 préparé à partir de $TiCl_4$ respectivement avant et après calcination à 400°C,

(c) et (d) = reproduction de la synthèse à partir de $TiCl_4$

(R) indique les raies caractéristiques du rutile (JCPDS 21-1276).

On peut remarquer que la cristallinité augmente après calcination avec des raies caractéristiques plus fines et mieux résolues (Figure 2b). Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'on sait que la phase rutile est plus stable d'un point de vue thermodynamique que l'anatase pour les systèmes macrocristallins.[12] La reproduction de cette synthèse donne des diffractogrammes identiques (en termes de largeur à mi-hauteur et de résolution) avant et après calcination (Figure 2c-d), ce qui montre la bonne reproductibilité de cette voie de synthèse.

c) Synthèse à partir d'un mélange TTIP + $TiCl_4$

Le support préparé à partir du mélange des gels obtenus à partir de TTIP et de $TiCl_4$ présente des pics caractéristiques de la phase cristalline rutile après séchage à 100°C (Figure 3a).

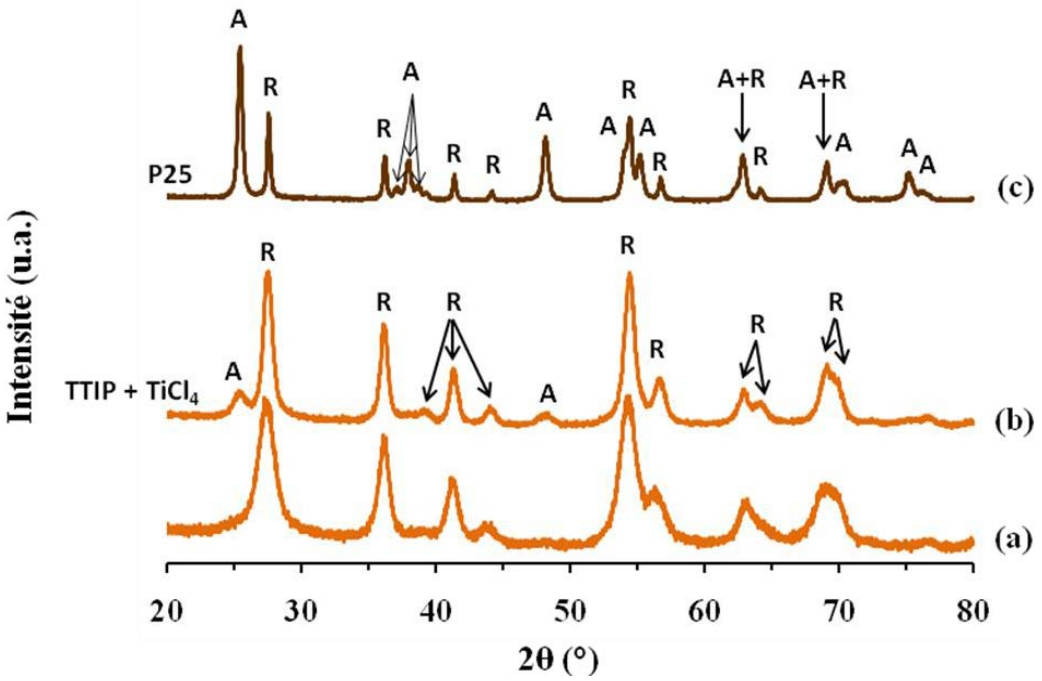


Figure 3. Diffractogrammes de rayons X du support TiO_2 synthétisé selon la procédure décrite au paragraphe II-3:

(a) et (b) TiO_2 préparé à partir d'un mélange de TTIP et de $TiCl_4$ respectivement avant et après calcination à 400°C.

Ces données sont comparées au diffractogramme (c) du support commercial P25.

(A) indique les raies caractéristiques de l'anatase (JCPDS 21-1272) et (R) les raies caractéristiques du rutile (JCPDS 21-1276).

Après calcination du mélange à 400°C, les raies les plus intenses caractéristiques de la phase anatase apparaissent (à 25,4 et 48,1°) en plus du rutile (Figure 3b) mais restent très peu intenses. Le rapport molaire initial TTIP/$TiCl_4$ est de 3, ce qui devrait conduire à 75% de phase Anatase (ex-TTIP) et 25% de phase Rutile (ex-$TiCl_4$), à l'image de ce qui est observé pour le support commercial TiO_2 P25 (Evonik, Figure 3c).

Les proportions en anatase et en rutile du mélange et du support commercial ont été calculées à partir des aires des pics DRX les plus intenses (anatase (101) et rutile (110)), en utilisant les formules (1) et (2) proposées par Ho et Yeung.[13]

$$\%_A = (k_A*I_A) / (k_A*I_A+I_R) \quad (1)$$

$$\%_R = I_R / (k_A*I_A+I_R) \quad (2)$$

où $\%_A$ et $\%_R$ sont les pourcentages massiques en anatase et en rutile, k_A est une constante qui vaut 0,884, I_A est l'intensité intégrée de l'anatase (101) et I_R est l'intensité intégrée du rutile (110).

Les résultats du mélange préparé à partir de TTIP et de $TiCl_4$ donnent (après calcination) 7% d'anatase pour 93% de rutile contre 73% d'anatase et 27% de rutile pour le P25. Il est donc intéressant de constater ici que la synthèse décrite en II.3 conduit majoritairement à une phase de type rutile alors que le mélange des précipités est réalisé 12h après précipitations séparées du TTIP et du $TiCl_4$. Nous reviendrons sur ce point dans la partie discussion.

2) Propriétés texturales

Les propriétés texturales des échantillons calcinés à 400°C ont été étudiées par physisorption d'azote à -196°C, avec un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) ou avec un Bel Japan. Les surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode développée par Brunauer-Emmet-Teller (BET). Les distributions en taille de pores ont été calculées par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à partir des branches de désorption des isothermes. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Les supports Anatase (Figure 4a, issu du TTIP) sont caractérisés par des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 du type IV, représentatifs de la condensation capillaire de l'azote liquide au sein de mésopores.[14] Les supports Rutile (Figure 5a, issu du $TiCl_4$), Anatase-Rutile (Figure 6a, issu du mélange TTIP/$TiCl_4$) et P25 (Figure 6a) sont plutôt caractérisés par un mélange des isothermes de types II (représentatif d'un milieu non poreux ou macroporeux) et IV.[14]

a) Synthèse à partir de TTIP

Le support TiO_2 de type anatase (Figure 4) présente une boucle d'hystérésis du type H2,[14] caractéristique de mésopores inter-connectés. La distribution en taille de pores est très étroite (Figure 4b), centrée sur 3,7 nm et ce solide développe une surface spécifique de 235 m²/g et un volume poreux de 0,30 $cm^{3/}$g. (Tableau 1). La synthèse d'anatase *ex*-TTIP conduit donc à un solide mésoporeux avec une surface spécifique importante et une porosité très ordonnée.

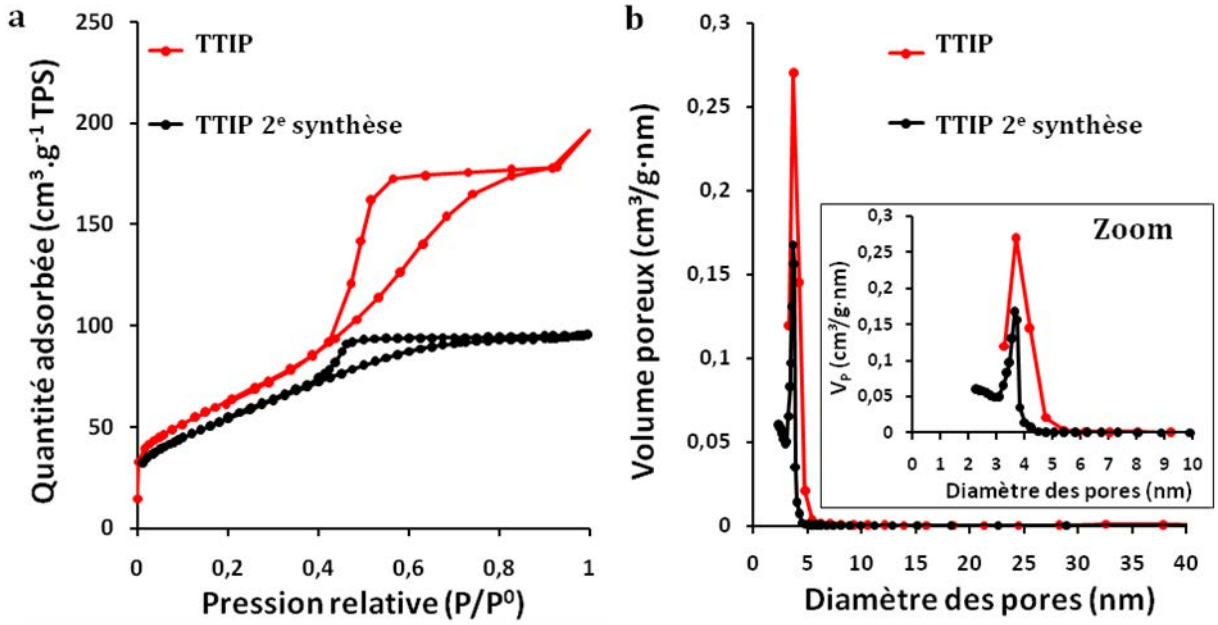


Figure 4. (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C et (b) distributions en taille des pores des supports TiO_2 préparés à partir de TTIP.

Un échantillon de référence synthétisé dans les mêmes conditions sans DES présente une surface spécifique bien inférieure (78 m².g^{-1}) et une mésoporosité large et mal-définie qui s'étend à la limite du domaine mésoporeux (Annexes, Figure 21). La mésoporosité organisée

obtenue dans le DES montre ainsi que le mélange urée/chlorure de choline joue le rôle d'agent structurant.

Après reproduction, le solide obtenu présente toujours une porosité ordonnée mais avec des paramètres texturaux légèrement différents : une taille moyenne de pores centrée sur 3,6 nm (Figure 4b), une surface spécifique de 199 m²/g et un volume poreux deux fois plus faible de 0,15 cm^3/g (Tableau 1). A l'image de ce qui avait été noté pour la caractérisation par DRX, la synthèse à partir de TTIP ne fournit pas un solide aux caractéristiques structurales et texturales totalement reproductibles.

b) Synthèse à partir de $TiCl_4$

Pour les deux synthèses, le rutile (*ex*-$TiCl_4$, première et seconde synthèse) est défini par une boucle d'hystérésis du type H3,[14] caractéristique d'une structure poreuse non-rigide et d'une mésoporosité inter-particulaire.

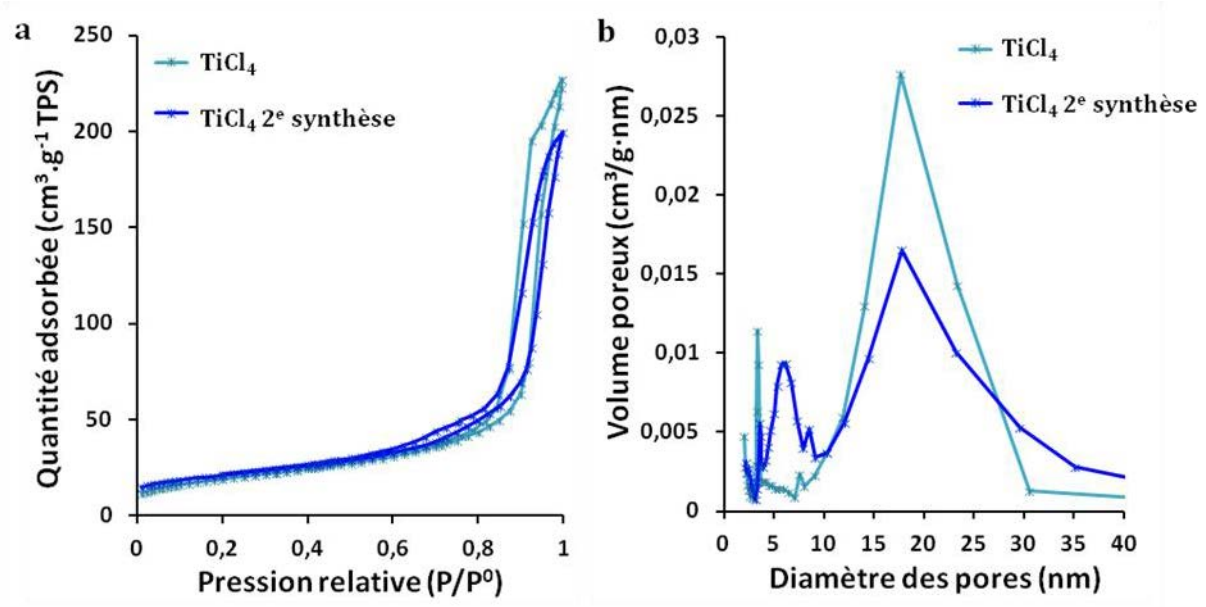


Figure 5. (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C et (b) distributions en taille des pores des supports TiO_2 préparés à partir de $TiCl_4$.

Le premier échantillon de rutile possède une distribution en taille de pores beaucoup plus large que celle de l'anatase (Figure 5b), centrée sur 17,7 nm (Tableau 1), une surface spécifique de 69 m²/g et un volume poreux de 0,35 cm^3/g. Les résultats obtenus pour le

second échantillon, noté « $TiCl_4$ seconde synthèse », sont très proches du premier puisque la taille moyenne des pores est de 17,8 nm et la surface spécifique est de 74 m²/g (Tableau 1). Cette synthèse est donc beaucoup plus reproductible et fournit un solide avec une porosité faiblement organisée et très probablement majoritairement inter-particulaire.

c) Synthèse à partir d'un mélange de TTIP et de $TiCl_4$

Le mélange anatase-rutile se caractérise par une isotherme d'adsorption-désorption qui est plus ou moins la somme des isothermes obtenues pour l'anatase (*ex*-TTIP) et le rutile (*ex*-$TiCl_4$) (Figure 6a), signe que ce solide est le résultat d'un mélange de phases indépendantes.

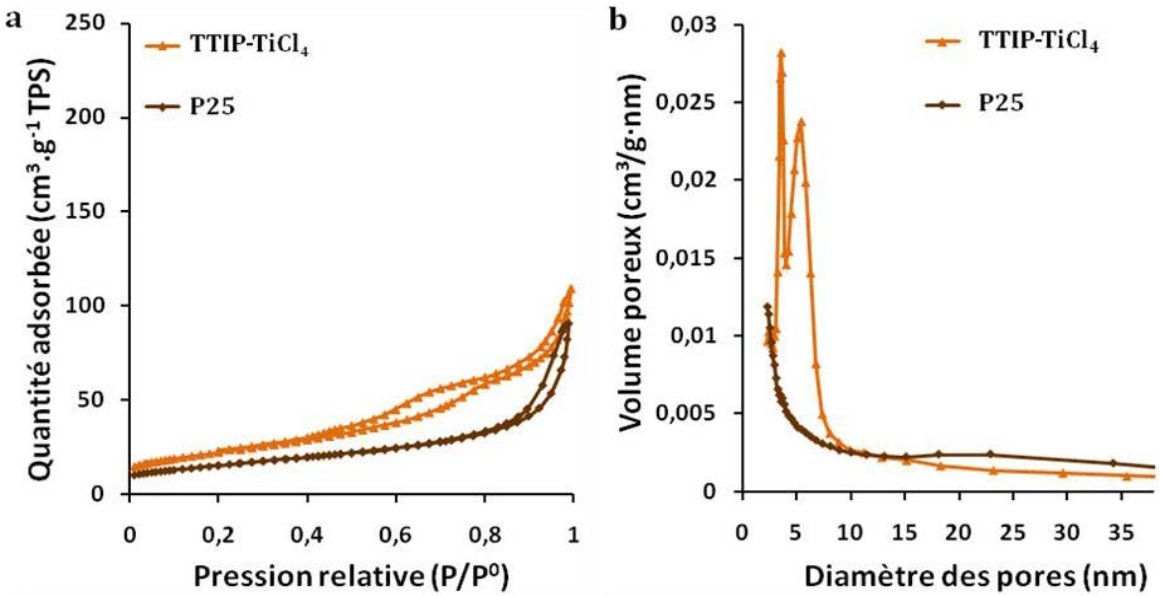


Figure 6. (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C et (b) distributions en taille des pores des supports TiO_2 préparés à partir d'un mélange de TTIP et $TiCl_4$ comparés au support commercial P25.

La distribution est la somme de deux distributions poreuses : l'une centrée sur 3,5 nm et l'autre plus large centrée sur 5,5 nm (Figure 6b). La surface spécifique est de 81 $m^2.g^{-1}$ (Tableau 1).

Le support commercial P25 se caractérise également par une boucle d'hystérésis du type H3 similaire à celle observée pour le rutile (ex-$TiCl_4$) (Figure 6a) qui s'accompagne d'une surface spécifique de 55 m²/g et d'un très faible volume poreux de 0,10 cm^3/g ce qui en fait un solide essentiellement non poreux ou macroporeux (Tableau 1).

Précurseur	Phase cristalline	$\Phi_{Particules\ d'oxyde}$ (nm)		V_{poreux}	S_{BET}	Φ_{Pores}
		MET	DRX*	(cm^3/g)	(m^2/g)	(nm)
TTIP	Anatase	13 ± 5	35	0,30	235	3,7 ± 0,5
TTIP (2e S)	Anatase	8 ± 3	13	0,15	199	3,6 ± 0,2
$TiCl_4$	Rutile	15 ± 5	11	0,35	69	17,7 ± 7,0
$TiCl_4$ (2e S)	Rutile	12 ± 3	10	0,27	74	17,8 ± 9,0
TTIP + $TiCl_4$	Anatase/Rutile	12 ± 4	13 (A) 11 (R)	0,14	81	3,5 ± 0,3 et 5,5 ± 1,0
TiO_2 P25**	Anatase/Rutile	24 ± 10	23 (A) 53 (R)	0,10	55	-

* Tailles des particules d'oxyde calculées à partir de la DRX et de l'équation de Scherrer.

**Support synthétisé par hydrolyse du $TiCl_4$ à la flamme.

(2e S) = seconde synthèse, A=Anatase, R=Rutile.

Tableau 1. Propriétés morphologiques et texturales des supports TiO_2 synthétisés à partir de TTIP et/ou de $TiCl_4$. Les propriétés des matériaux synthétisés sont comparées à celles du support commercial P25.

3) Morphologie du support, taille des particules d'oxyde et des nanoparticules d'or supportées

Les tailles des particules de TiO_2 ont été mesurées à partir des clichés MET et ont été comparées aux valeurs obtenues par DRX à partir de l'équation de Scherrer (3) ci-dessous.

$$d = \frac{0,9 * \lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (3)$$

où d est le diamètre des particules (considérées comme sphériques) en nm, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (λ = 0,154 nm), B(2θ) est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X en degrés de l'anatase (101) et du rutile (110), 2θ est l'angle entre les faisceaux incidents et diffractés en degrés.[9]

a) Supports TiO_2 seuls : morphologie et taille des grains

Les clichés MET des oxydes synthétisés ne sont montrés sur la Figure 7 qu'après dépôt de NPs d'or (catalyseurs Au/TiO_2). Cependant, il faut noter que la morphologie des

particules d'oxyde est identique avant et après dépôt d'Au. D'autre part, la taille indiquée sur chaque figure est la taille moyenne des NPs d'Au déposées sur l'oxyde.

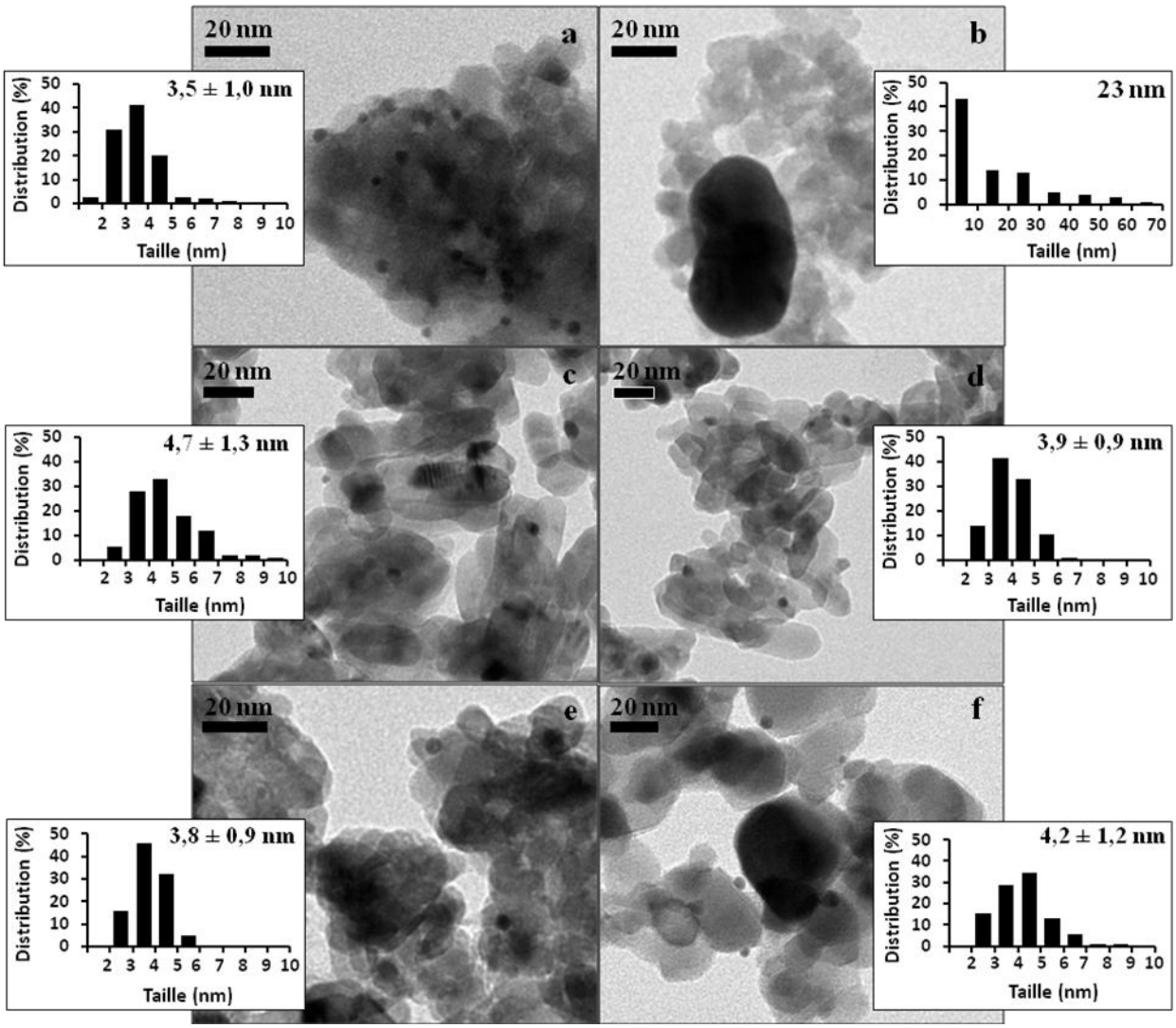


Figure 7. Images MET de catalyseurs Au/TiO_2 préparés par DPU après réduction (1h à 300°C) : a) Au/Anatase (ex-TTIP), b) Au/Anatase (ex-TTIP) issu de seconde synthèse, c) Au/Rutile (ex-$TiCl_4$), d) Au/Rutile (ex-$TiCl_4$) issu de la seconde synthèse, e) Au/Anatase + Rutile (ex-TTIP+$TiCl_4$), f) Au/P25.

La taille indiquée sur chaque figure est la taille moyenne des NPs d'Au déposées sur l'oxyde. L'écart-type du la figure 7b est trop grand pour être considéré.

Les particules constituant l'anatase (*ex-TTIP*) présentent une morphologie sphérique dont la taille est centrée sur 13 ± 5 nm (Figure 7a, Tableau 1) alors que le rutile présente des grains allongées (tendant vers une forme de bâtonnets pour certains) dont la taille se situe

autour de 15 ± 5 nm de longueur (Figure 7c, Tableau 1) en accord avec la morphologie classique de ces polymorphes.[21]

Après reproduction de la synthèse, la morphologie des particules d'anatase et de rutile est identique (Figure 7b et 7d). En revanche, la taille des particules d'oxyde diminue sensiblement pour l'anatase (-40%) alors qu'elle reste relativement constante pour le rutile (20% de différence) (Tableau 1).

Les supports anatase observés par MET ne semblent pas présenter de porosité ordonnée intra-particulaire (Figure 3 a-d). La distribution poreuse très étroite obtenue par physisorption de N_2 pour ce solide peut donc probablement être expliquée par une agrégation ordonnée inter-particulaire.

Le mélange anatase-rutile obtenu par mélange des gels *ex*-TTIP et *ex*-$TiCl_4$ est constitué d'un assemblage de sphères et de particules plus allongées dont les tailles moyennes sont centrées sur 12 ± 4 nm (Figure 7e, Tableau 1). Les particules étant enchevêtrées, il est relativement difficile de les distinguer et l'analyse de l'image ne mène donc qu'à une seule gamme de taille pour le mélange anatase-rutile.

Le support P25 est constitué assez majoritairement de cubes tronqués (Figure 7f) dont la taille moyenne est de 24 ± 10 nm (Tableau 1). La morphologie des particules apparaissant assez homogène, il n'est pas possible de déterminer deux gammes de tailles pouvant correspondre à l'anatase seule et au rutile seul.

Les tailles des cristallites mesurées par DRX à l'aide de l'équation de Scherrer (Tableau 1) sont en bon accord avec celles obtenues par MET. Seul le cas de l'anatase (première synthèse) fait exception car l'équation de Scherrer donne des particules sensiblement plus grosses (35 nm) que par MET (13 ± 5 nm) (Tableau 1). Le diffractogramme obtenu (Figure 1b) montrait en effet des pics de diffraction bien résolus en accord avec une taille élevée de particules. La faible taille mesurée par MET s'explique par la difficulté à résoudre visuellement les particules individuelles sur le cliché MET puisqu'on observe des amas denses pour la synthèse ex-TTIP (Figures 7a et 7b).

b) Catalyseurs Au/TiO_2 : taille des NPs d'or

La taille des NPs d'Au obtenues par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) sur les différents supports TiO_2 synthétisés a été mesurée par MET et la taille moyenne est indiquée sur les différents clichés rassemblés sur la Figure 7.

La méthode de DPU permet de synthétiser des NPs d'Au de tailles relativement homogènes (3,5 à 4,5 nm) avec une distribution en taille étroite (± 1 nm) sur tous les supports obtenus (ex-TTIP, ex-$TiCl_4$, mélange TTIP et $TiCl_4$ et P25).

Le seul contre-exemple provient du support anatase (ex-TTIP, Figure 7b) obtenu lors d'une reproduction de la synthèse qui montre des NPs d'Au dont la taille moyenne est bien plus importante (23 nm contre 3,5 à 4,5 nm pour tous les autres catalyseurs, Figure 7b) avec une distribution en taille très large (Annexes, Figure 22) qui s'étale de 10 à 70 nm avec un maximum de la distribution centré sur 10 nm. Une minorité de bâtonnets de 40 nm de largeur et de 100 à 200 nm de longueur a également été observée. Ce résultat est à mettre en relation avec les résultats de physisorption qui montraient un volume poreux plus faible pour ce solide que pour le matériau anatase initial. Ce faible volume poreux peut probablement expliquer le frittage important des NPs d'or observé lors de la réduction du catalyseur.

4) Réactivité des catalyseurs à base d'or préparés par DPU en oxydation du CO

Les propriétés catalytiques des catalyseurs Au/TiO_2 préparés à partir des trois supports (anatase, rutile, mélange anatase-rutile) ont été évaluées par conversion du CO(g) en CO_2(g) en fonction du temps (Figure 8) et comparées à celles du catalyseur préparé à partir du support commercial TiO_2 P25.

Les conversions initiales du CO en CO_2 et la désactivation pour chaque catalyseur dépendent du polymorphe mis en jeu puisque les tailles des NPs d'or sont globalement peu différentes.

Les conversions initiales des catalyseurs préparés sur anatase (ex-TTIP), P25 ou mélange anatase-rutile (ex-TTIP+$TiCl_4$) sont assez proches et très élevées (autour de 95%). Le catalyseur préparé sur le support anatase (ex-TTIP) issu de la seconde synthèse montre par contre un comportement différent avec une activité initiale plus faible et une conversion proche de 65%. Cette différence s'explique aisément par la taille importante de certaines NPs d'Au observées sur ce dernier support (Figure 7b, Annexes, Figure 22) puisque l'oxydation de CO est très sensible à la taille des NPs d'Au[3, 22-24] avec une activité faible au delà de 10 nm.

La conversion du catalyseur préparé sur le rutile est significativement plus basse que sur les autres matériaux puisqu'elle se situe autour de 60 à 70% et reste proche après la seconde synthèse.

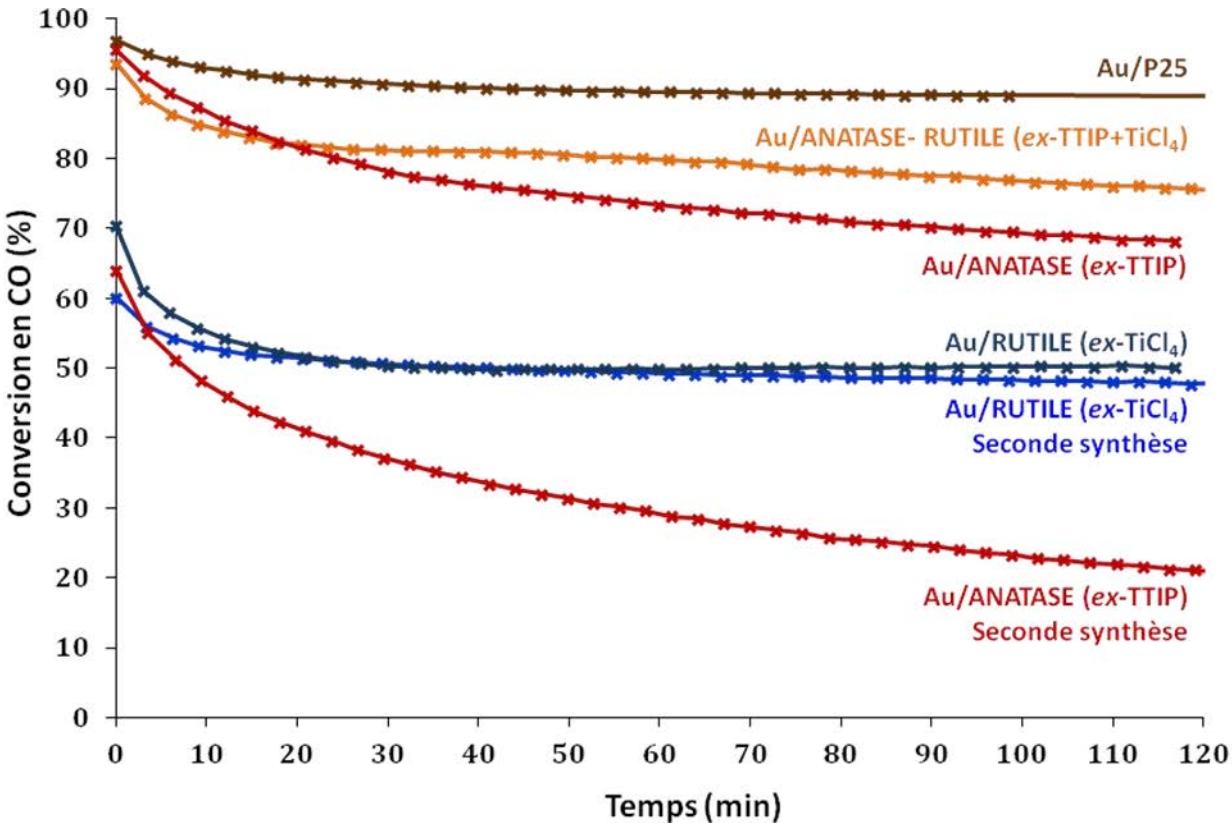


Figure 8. Oxydation du CO à température ambiante en fonction du temps pour les catalyseurs Au/TiO_2 préparés par DPU.

A l'image de la conversion initiale, la stabilité des catalyseurs dans le temps varie de manière sensible suivant le polymorphe de TiO_2 utilisés.

Le catalyseur Au/P25 présente une grande stabilité assez similaire à celle observée pour le catalyseur Au/Rutile (première et seconde synthèse).

Au contraire, les catalyseurs Au/anatase présentent une désactivation beaucoup plus marquée (perte de 30 à 40% de conversion après 120 min. de conversion). Il faut d'ailleurs noter que cette désactivation est similaire pour les deux supports anatase synthétisés (première et seconde synthèse) puisque les courbes de conversion du CO en fonction du temps sont parallèles bien que la conversion initiale soit différente.

Le catalyseur Au/Anatase-Rutile se caractérise par une combinaison du comportement du rutile et de l'anatase purs. En effet, il présente une forte conversion initiale similaire à celle

de l'anatase et une bonne stabilité proche de celle du rutile (perte de 18% de conversion après 120 min.). Il faut pourtant noter que le support utilisé ne contient que 7% d'anatase pour 93% de rutile. Ce comportement catalytique intéressant permet donc d'envisager qu'une synthèse d'un oxyde composite anatase + rutile en milieu DES dans les mêmes proportions que le P25 (environ 75% d'anatase pour 25% de rutile) pourrait mener à un catalyseur Au/TiO_2 présentant une activité initiale et une stabilité dans le temps qui pourraient être comparables à celles du support commercial.

IV. Discussion

a) Formation d'anatase (ex-TTIP)

Dans le cadre de ce travail, les synthèses de TiO_2 effectuées par hydrolyse et condensation du TTIP en présence d'éthanol et de DES ont mené à une phase amorphe à température ambiante qui évolue vers l'anatase après calcination à 400°C. La formation de la phase la moins stable d'un point de vue thermodynamique est attendue car favorisée d'un point de vue cinétique à des taux de précipitation élevés menant à des précipités métastables amorphes[25] qui se transforment en anatase après traitement thermique.[26] Wang et al.[26] ont ainsi montré qu'une précipitation rapide à 90°C favorisait l'anatase. Nous avons effectivement observé que la précipitation de TiO_2 à partir du TTIP était instantanée dans les conditions expérimentales utilisées.

Les supports anatase obtenus après calcination à 400°C présentent des surfaces spécifiques (S_S) importantes comprises entre 235 et 199 m²/g et des distributions de tailles de pores (ϕ_P) très étroites centrées sur 3,7 et 3,6 nm (Tableau 1) ce qui constitue des caractéristiques texturales très particulières par comparaison avec les résultats de la littérature.

En effet, les différentes méthodes de préparation du support TiO_2 reportées dans la littérature ont déjà permis de préparer de l'anatase mésoporeuse de grande surface spécifique (entre 142 et 710 m²/g) par la voie hydrothermale, [27, 28] à l'aide d'un agent structurant (à base d'amine)[29] ou encore en présence de LI ([C_4mim][PF_6], [C_4mim][BF_4] ou [C_4mim][Cl]).[11, 30, 31] Néanmoins, pour ces différents travaux, l'étape de calcination (300 à 400°C) a systématiquement mené à une baisse importante de la surface spécifique de ces matériaux (de 142 à 24 m²/g, de 192 à 6 m²/g et de 710 à 50 m²/g).[27-29] La surface spécifique après calcination des supports préparés en milieu LI n'est cependant pas renseignée. A l'inverse, les supports anatase synthétisés dans ce travail maintiennent une bonne surface spécifique après 2h de calcination à 400°C, ce qui en fait des supports utilisables en catalyse.

Le rôle du DES dans la synthèse du support a été mis en évidence avec la synthèse d'un support de référence en absence du LI. Cette synthèse a donné lieu à un support dont la surface spécifique est bien inférieure (Tableau 1, 78 m²/g) à celle des supports préparés en présence de DES. De plus, le matériau se définit par une mésoporosité large et mal-définie qui s'étend à la limite du domaine mésoporeux (Annexes, Figure 21). Jacob et al.[32] ont utilisé une voie de préparation sol-gel qui se rapproche de la méthode de synthèse utilisée dans ce travail

(hydrolyse et condensation du TTIP en présence d'acide nitrique, d'eau et de propanol suivi d'une calcination à 500°C) mais sans ajout de DES. La surface spécifique obtenue (97 m²/g) est sensiblement inférieure à celle des supports anatase décrits dans ce manuscrit.

La mésoporosité organisée et la grande surface spécifique obtenues après hydrolyse du TTIP en présence de DES montrent que le mélange urée/chlorure de choline joue le rôle d'agent structurant pour la synthèse de TiO_2 probablement grâce à l'auto-assemblage tridimensionnel du solvant par formation de liaisons hydrogènes entre ses constituants.[33] Le DES peut notamment induire une structuration des particules primaires de TiO_2 lors de leur agrégation car les clichés MET suggèrent que la mésoporosité est inter-particulaire.

Néanmoins il a été montré que cette voie de synthèse n'était pas totalement reproductible et que des différences de volume poreux, notamment, pouvaient exister entre deux synthèses. Il est donc probable que la structuration des particules primaires par le DES soit dépendante d'un paramètre de synthèse (vitesse d'ajout des réactifs, vitesse d'agitation…) qui n'est pas totalement maitrisé à présent.

b) Formation de rutile (ex-$TiCl_4$)

L'hydrolyse et la condensation du $TiCl_4$ en présence de DES a mené à la formation de la phase rutile après synthèse à 80°C. Après calcination, ce support présente une surface spécifique de l'ordre de 70 m^2/g avec une mésoporosité large, non ordonnée, centrée sur 18 nm. La formation préférentielle de rutile s'explique par les conditions de synthèse employées. En milieu chlorure/acide et à 80°C, la solubilité d'un précipité de TiO_2 est élevée, ce qui favorise la formation du produit thermodynamique (le rutile) par un mécanisme de dissolution-cristallisation dès l'étape de précipitation.[21]

La synthèse du rutile se fait fréquemment par traitement thermique de l'anatase[34, 35] puisque la transformation de la phase anatase vers le rutile se produit à partir de 500°C. Mais ce traitement thermique mène à un frittage des particules qui entraîne une chute importante de la surface spécifique (de 160 à 10 m²/g après calcination à 1000°C par exemple).[34] La voie sol-gel permet aussi de préparer du rutile mais l'utilisation d'un précurseur de titane contenant un groupe protecteur (Tizor TE ou isopropoxyde de titane triéthanolamine)[36] ou l'utilisation d'un porogène (polyéthylèneglycol)[16] se sont montrées nécessaires pour produire du rutile de grande surface spécifique, respectivement de 145 (avant calcination pour la méthode Tizor

TE)[36] et de 196 m²/g (après calcination à 350°C pour la méthode poléthylèneglycol).[16] En l'absence de porogène, l'hydrolyse et la condensation du TTIP en milieu acide (HCl) donne lieu à du rutile de 36 m²/g (avant calcination).[16]

Tout comme dans le cas de l'anatase, des travaux ont montré que la surface spécifique du rutile diminue après calcination. Ainsi, pour une phase rutile préparée par thermohydrolyse du $TiCl_4$, la surface spécifique passe de 175 à 26 m²/g après calcination à 450°C.[15]

La surface spécifique importante de la phase rutile obtenue au cours de ce travail (environ 70 m^2/g) après calcination à 400°C se situe parmi les plus grandes surfaces reportées pour ce polymorphe après traitement à haute température.

Néanmoins, certains auteurs reportent des surfaces similaires ou plus élevées. Rappelons que Bosc et al.[16] ont préparé du rutile de 196 m²/g (après calcination à 350°C) par hydrolyse du TTIP en milieu acide en présence d'un porogène. Yan et al.[18] ont synthétisé du rutile de 77 m²/g par sonication d'un mélange $TiCl_4$/eau. Ge et al.[19] ont par ailleurs montré qu'une synthèse hydrothermale à partir de $TiCl_3$ permettait de former du rutile de 60 m²/g. Comotti et al.[20] ont utilisé du rutile commercial (Tronox SP05/16) de grande surface spécifique (108 m²/g) pour la préparation de catalyseurs à base d'or. Mais la surface spécifique de ces deux derniers supports n'est pas mentionnée après calcination.

Il faut cependant mettre en avant les travaux de Kaper et al.[17] qui ont procédé à la synthèse de rutile dans un LI à base d'imidazolium (bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium) dans des conditions similaires à celles utilisées dans ce chapitre (hydrolyse de $TiCl_4$ à 80-100°C). Après extraction du LI et calcination à 400°C, le matériau se caractérise par une surface spécifique de 130 m²/g et par une taille moyenne de pores centrée sur 4 nm. La distribution en taille n'est, par contre, pas précisée. Les auteurs suggèrent que le LI joue le rôle de surfactant en interagissant avec la surface d'un précipité amorphe de TiO_2 formé lors de l'étape d'hydrolyse. Ce n'est alors que pendant l'extraction du LI que la cristallisation du rutile intervient.

Les auteurs proposent deux modes d'interaction entre le LI et la surface de l'oxyde. Dans le premier cas, l'imide du LI réagirait avec les protons issus de l'hydrolyse du $TiCl_4$ pour former un amide. Cet amide agirait ensuite en tant que surfactant pour la formation du TiO_2. Dans le second cas, l'imide interagirait directement avec les espèces TiO_2. Des caractérisations par

spectroscopie IR ont en effet montré une forte interaction entre le LI et le TiO_2 qui favorise la précipitation de la phase amorphe menant au rutile après extraction du solvant. Le rôle de l'anion imide s'avère effectivement déterminant car d'autres synthèses conduites à partir de sels d'imidazolium mais avec des contre-ions tétrafluoroborates ou chlorures mènent à la formation préférentielle d'anatase.[17]

La synthèse décrite par Kaper et al.[17] mène à une phase cristalline (rutile) de très grande surface spécifique (130 m²/g) mais il faut noter que le LI utilisé ne permet pas d'envisager une synthèse à moyenne échelle (de l'ordre de quelques grammes) en routine pour la préparation de catalyseurs étant donné son coût très élevé (le sel de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide est environ 4 fois plus cher que le sel de chlorure).

La synthèse proposée en milieu DES au cours de ce travail permet de générer une phase rutile avec d'excellentes propriétés texturales tout en utilisant un solvant à coût raisonnable, non toxique et sans danger pour l'environnement.

Le mécanisme spécifique de synthèse mis en jeu dans le DES (urée + chlorure de choline) n'est pas connu mais il est intéressant de le mettre en perspective avec la publication de Kaper et al.[17]. En effet, ces auteurs pointent le rôle essentiel de l'anion portant une fonction imide qui pourrait conduire à la formation d'amides pour la stabilisation de la phase TiO_2 formée. Dans le cas du DES, on peut noter que l'urée est reliée structuralement aux amides, ce qui permet d'envisager un parallèle dans le mode de formation préférentiel du rutile.

c) Formation d'un mélange anatase-rutile

L'hydrolyse séparée de TTIP et de $TiCl_4$ en milieu DES et le mélange des précipités obtenus a mené, après un vieillissement de 12h et une calcination à 400°C, à une phase TiO_2 mixte contenant 7% d'anatase et 93% de rutile. La stœchiométrie attendue était de 75% d'anatase et 25% de rutile si ces phases ne provenaient que de l'hydrolyse respective de TTIP et $TiCl_4$.

Cette synthèse conduit donc à un défaut en anatase et à un excès en rutile car la masse totale obtenue (750 mg) est bien supérieure à la masse attendue en rutile ex-$TiCl_4$ (365 mg) si cette phase ne provenait que de l'hydrolyse de $TiCl_4$.

La formation préférentielle de rutile peut s'expliquer par un phénomène de dissolution-cristallisation en solution pendant l'étape de vieillissement après mélange des précipités ex-TTIP et ex-$TiCl_4$. Dans le cas présent, une mesure du pH de la suspension

contenant le $TiCl_4$ a prouvé l'acidité du milieu (pH=3). En milieu chlorure/acide ($TiCl_4$), le gel amorphe formé lors de la précipitation de TTIP est très certainement soluble,[37] ce qui inhibe la formation d'une phase de type anatase après calcination. D'autre part, il est bien connu qu'en milieu chlorure fortement acide un processus de dissolution-cristallisation des phases amorphes ou cristallines formées (anatase, brookite) conduit à la formation du rutile qui est la phase thermodynamiquement stable.[21] Bosc et al.[16] ont notamment montré que l'hydrolyse du TTIP en milieu acide (HCl) mène à la formation de la phase rutile après 48h de vieillissement à température ambiante par ce mécanisme de dissolution-cristallisation.

d) Réactivité catalytique

L'influence de la nature du polymorphe de dioxyde de titane sur l'activité catalytique en oxydation de CO reste mal comprise à ce jour[18, 20, 38-40] et des résultats contradictoires sont reportés dans la littérature.

Comotti et al.[20] ont montré que la forme allotropique (anatase, rutile) ne jouait pas un rôle crucial pour l'oxydation du CO en CO_2. Néanmoins, ces auteurs montrent aussi que le support P25 (anatase + rutile) permet d'obtenir un catalyseur plus actif et plus stable que les supports anatase ou rutile purs après traitement thermique.

Les résultats de Yan et al.[18] sur des catalyseurs supportés sur anatase, rutile, brookite pur et P25 testés en oxydation du CO sont essentiellement en accord avec les précédents. La brookite apparaît néanmoins comme le support permettant d'obtenir la plus grande stabilité thermique du catalyseur. Wolf et al.[6] ont aussi montré que la surface spécifique du support avait peu d'influence sur l'activité catalytique à l'inverse de la méthode de préparation et de la taille des NPs. En effet, des catalyseurs préparés par DP de NPs d'or sur différents oxydes ont montré des résultats proches en oxydation du CO en CO_2 malgré une grande différence de surface spécifique (56 m²/g pour le P25 et 390 m²/g pour de l'anatase).

A l'inverse, Moreau et Bond[41] ont montré que la surface spécifique a une forte influence sur l'activité catalytique en oxydation de CO pour des catalyseurs Au/TiO_2 préparés par DP. Les supports anatase ou rutile de faible surface spécifique ($\leq$ 10 m²/g) ou au contraire de grande surface spécifique ($\geq$ 200 m²/g) ont donné lieu à des catalyseurs de faible activité. La meilleure activité a été obtenue pour le support P25 compte tenu de sa surface spécifique intermédiaire (55 m²/g) considérée comme optimale par ces auteurs. La faible activité observée pour de faibles surfaces spécifiques pourrait s'expliquer assez logiquement par un frittage facilité pour les NPs d'Au. Moreau et Bond[41] proposent d'expliquer la faible activité

pour les grandes surfaces spécifiques par un faible transfert de chaleur (la réaction est exothermique) entre particules d'or.

Dans le cas présent, les résultats présentés sur la Figure 8 montrent un effet non négligeable du polymorphe de TiO_2 sur l'activité catalytique initiale (notamment la différence anatase/rutile observée). Les meilleures conversions initiales ont été obtenus pour les catalyseurs supportés sur anatase (*ex*-TTIP) et anatase-rutile (mélange *ex*-TTIP + $TiCl_4$ et P25) alors que les catalyseurs supportés sur rutile ont donné les conversions les plus faibles.

Ces différences ne peuvent pas s'expliquer par un effet de tailles des NPs d'or car celles-ci situent dans une même gamme (Figure 7, entre 3,5 et 4,7 nm) quel que soit le support (mis à part le cas particulier du catalyseur préparé sur anatase issu de la seconde synthèse de synthèse pour lequel la taille de certaines NPs est très importante). La surface spécifique ne semble pas non plus être un facteur déterminant car le catalyseur supporté sur P25 (55 m^2/g) est beaucoup plus actif qu'un catalyseur synthétisé sur rutile dont la surface spécifique est proche (70 m^2/g).

Le comportement particulier du rutile n'est pas en accord avec les résultats de la littérature rappelés ci-dessus. On peut émettre l'hypothèse que la synthèse en milieu DES conduit à un état de surface particulier pour ce polymorphe ou à une exposition de plans cristallographiques spécifiques par rapport à une synthèse conventionnelle en milieu aqueux, ce qui peut conduire à une morphologie des NPs d'or ou à une interaction métal/support différente. Des études complémentaires en microscopie à haute résolution (MET-HR) devraient nous permettre de préciser la morphologie du support et des NPs.

Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur rutile ou sur un mélange anatase-rutile (*ex*-TTIP ou P25) ont montré une désactivation modérée alors que les catalyseurs supportés sur anatase pur se sont désactivés de manière plus significative.

Selon Konova et al.,[42] la désactivation des catalyseurs Au/TiO_2 au cours de l'oxydation du CO en CO_2 peut être due à la formation d'ions carbonates au voisinage des NPs d'or qui bloquent les sites d'adsorption nécessaires à la chimisorption de l'oxygène. Une seconde source de désactivation du catalyseur peut provenir du frittage des nanoparticules d'Au pendant la réaction.[43] Ce frittage à température ambiante peut s'expliquer par le caractère exothermique de la réaction.

Il n'entre pas dans le cadre de cette étude d'étudier en détail le mécanisme de désactivation des catalyseurs synthétisés mais on peut noter que les catalyseurs qui se désactivent le plus significativement (à base d'anatase pure) sont ceux qui présentent une forte surface spécifique. Les grandes surfaces spécifiques devraient limiter le frittage des NPs compte tenu de l'absence de proximité entre les particules métalliques, ce qui tend donc à exclure ce mode de désactivation.

Enfin, il apparaît que les activités les plus fortes combinées aux désactivations les plus faibles ont été obtenues pour les catalyseurs composites Au/P25 (S_S = 55 m²/g) et Au/Anatase-Rutile (S_S = 81 m²/g). Ces résultats peuvent provenir de la nécessité d'un contact ou d'une proximité anatase/rutile pour obtenir un catalyseur présentant une meilleure résistance à la désactivation (adsorption de carbonates notamment).

En lien avec ces hypothèses, en vue d'optimiser le catalyseur composite synthétisé en milieu DES, il apparaît donc primordial d'augmenter l'intimité du contact entre particules d'anatase et de rutile en envisageant une méthode réelle de co-précipitation (dans le cas présent, les phases sont mélangées après précipitation) et en augmentant le rapport anatase/rutile (qui n'est que de 7/93 contre 75/25 dans le P25).

V. Conclusion

Afin d'avancer vers la préparation totale d'un catalyseur Au/TiO_2 en milieu LI, nous avons effectué la synthèse d'un support TiO_2 à partir de deux précurseurs de titane dans le LI le moins cher et le plus éco-compatible parmi les LIs utilisés au cours de ce travail : le DES.

Le dépôt d'or a été réalisé par une méthode conventionnelle de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) et les performances catalytiques des matériaux synthétisés ont été étudiées dans une réaction plus sensible à la nature support (oxydation du CO en CO_2) que l'hydrogénation sélective mise en œuvre dans les chapitres précédents.

Il a tout d'abord été montré que le type de précurseur de titane utilisé influençait fortement la nature de la phase cristalline obtenue.

En effet, l'hydrolyse du TTIP en présence d'éthanol et de DES a mené à la formation d'une phase amorphe favorisée d'un point de vue cinétique. Le traitement thermique de cette phase amorphe a donné lieu à de l'anatase mésoporeuse de grande surface spécifique (entre 199 et 235 m²/g) ayant des tailles de pores étroites centrées sur 3,6 et 3,7 nm.

Le rôle du LI dans la synthèse du support a été mis en évidence dans une synthèse sans DES. Le support anatase ainsi préparé se caractérise pas une faible surface spécifique (78 m²/g après calcination) et par une mésoporosité large et mal définie. Ces résultats suggèrent que le mélange urée/chlorure de choline joue le rôle d'agent structurant grâce à sa capacité d'autoassemblage tridimensionnel induit par la formation de liaisons hydrogènes entre les constituants du LI.

L'hydrolyse du $TiCl_4$ à 80°C en présence de DES a conduit à la formation de rutile avant calcination. L'obtention de ce polymorphe cristallin dès l'étape de précipitation s'explique par un mécanisme de dissolution-cristallisation en milieu acide qui favorise le rutile, produit thermodynamique. Ce polymorphe se caractérise par une mésoporosité plus large et une surface spécifique plus faible (entre 60 et 70 m²/g) que pour l'anatase. La présence du DES pourrait stabiliser l'oxyde en interagissant avec le support TiO_2 par sa fonction urée.

Un oxyde composite synthétisé à partir du mélange des précipités obtenus séparément par hydrolyse de TTIP et de $TiCl_4$ a mené après calcination à la formation d'un support constitué de 7% d'anatase et de 93% de rutile au lieu des 75% d'anatase et 25% de rutile

attendus. La prédominance de la phase rutile peut à nouveau s'expliquer par la dissolution du précipité amorphe ex-TTIP pour favoriser la cristallisation du rutile, produit thermodynamique. Le matériau composite se caractérise par une surface spécifique proche de 80 m²/g et par une combinaison des isothermes d'adsorption de l'anatase (*ex*-TTIP) et du rutile (*ex*-$TiCl_4$), ce qui suggère que ce solide est le résultat d'un mélange de phases indépendantes.

Les supports anatase et rutile synthétisés en milieu LI conservent une surface spécifique importante après calcination contrairement à de nombreuses synthèses décrites dans la littérature, ce qui en fait des supports adaptés pour la catalyse.

Les NPs d'or déposées sur les différents supports oxyde par dépôt-précipitation à l'urée présentent des tailles relativement homogènes comprises entre 3,5 et 4,7 nm.

Les performances des catalyseurs Au/TiO_2 en oxydation du CO montrent que les matériaux les plus actifs ont été obtenus pour les supports anatase et pour les mélanges anatase-rutile (P25 ou support préparé dans le DES) avec des conversions initiales élevées, de l'ordre de 95%.

En ce qui concerne la stabilité, il a été montré que les catalyseurs préparés à base de rutile ou d'un mélange anatase-rutile présentaient une désactivation limitée alors que les catalyseurs à base d'anatase se désactivaient plus fortement.

Les résultats obtenus en oxydation du CO montrent ainsi un effet du polymorphe sur l'activité catalytique initiale sans qu'il soit possible de le rationaliser en l'état des connaissances. Néanmoins, les meilleures activité et stabilité des catalyseurs Au/P25 et Au/Anatase-rutile suggèrent la nécessité d'une proximité entre phases anatase et rutile pour arriver à un matériau présentant un optimum de réactivité. Il faut ainsi noter que le matériau composite anatase/rutile synthétisé en milieu DES présente une activité et une stabilité assez proches du catalyseur préparé sur support commercial. L'optimisation du composite Au/Anatase-rutile par co-précipitation avec des rapports anatase/rutile proche de 75/25 devrait permettre de synthétiser un catalyseur au moins aussi performant que le catalyseur sur support commercial.

VI. Références bibliographiques

1. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7634-7342.
2. R. Zanella, L. Delannoy and C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **291**, 62-72.
3. M. Haruta, *Catal. Today*, 1997, **36**, 153-166.
4. R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 2000, **191**, 430-437.
5. M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 917-924.
6. A. Wolf and F. Schüth, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **226**, 1-13.
7. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, **144**, 175-192.
8. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2008, **41**, 127-138.
9. X. Zhang, H. Wang and B.-Q. Xu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9678-9683.
10. N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D. E. Ramaker, J. T. Miller and J. A. van Bokhoven, *J. Catal.*, 2006, **240**, 100-107.
11. K. Yoo, H. Choi and D. D. Dionysiou, *Chem. Commun.*, 2004, 2000-2001.
12. H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 3481-3487.
13. K. Y. Ho and K. L. Yeung, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 15-30.
14. P. L. Llewellyn, E. Bloch and S. Bourrelly, in *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 853-879.
15. J. Sun, L. Gao and Q. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**, 1677-1682.
16. F. Bosc, A. Ayral, N. Keller and V. Keller, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **69**, 133-137.
17. H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y. S. Hu, *Small*, 2007, **3**, 1753-1763.
18. W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10676-10685.
19. M. Ge, J. W. Li, L. Liu and Z. Zhou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 6681-6687.
20. M. Comotti, C. Weidenthaler, W.-C. Li and F. Schüth, *Top. Catal.*, 2007, **44**, 275-284.
21. J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy and D. Portehault, *C. R. Chimie*, 2010, **13**, 40-51.

22. L. Guczi, A. Beck and K. Frey, *Gold Bull.*, 2009, **42**, 5-12.
23. N. Lopez, T. V. W. Janssen, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J. K. Norskov, *J. Catal.*, 2004, **223**, 232-235.
24. S. Overbury, V. Schwartz, D. Mullins, W. Yan and S. Dai, *J. Catal.*, 2006, **241**, 56-65.
25. F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin and C. Chanéac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 2707-2715.
26. L. Wang, Z. Yuan and T. A. Egerton, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**, 304-310.
27. H. Hayashi and K. Torii, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3671-3676.
28. J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li and X. Cao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10978-10988.
29. D. M. Antonelli, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1999, **30**, 315-319.
30. Y. Zhou and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14960-14961.
31. R. S. Avellaneda, S. Ivanova, O. Sanz, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno and J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **93**, 140-148.
32. K. S. Jacob, P. A. Abraham, N. R. Panicker and N. C. Pramanik, *AIP Conf. Proc.*, 2014, **1576**, 63-66.
33. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jerome, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7108-7146.
34. V. A. Yasir, P. N. MohanDas and K. K. M. Yusuff, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, **3**, 593-596.
35. Y. You, S. Zhang and D. Xu, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 624-627.
36. L. Kong, I. Karatchevtseva, M. Blackford, I. Chironi, G. Triani and R. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 816-822.
37. S. Cassaignon, M. Koelsch and J.-P. Jolivet, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 6689-6695.
38. W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, S. Dai and S. H. Overbury, *Chem. Commun.*, 2004, **275**, 1918-1919.
39. V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15782-15790.
40. M. Haruta, B. S. Uphade, S. Tsubota and A. Miyamoto, *Res. Chem. Inter.*, 1998, **24**, 329-336.
41. F. Moreau and G. C. Bond, *Catal. Today*, 2007, **122**, 215-221.
42. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**, 235-240.

43. X. Bokhimi, R. Zanella and A. Morales, *Open Inorg. Chem. J.*, 2009, **3**, 65-73.

Conclusions générales et perspectives :

Le travail présenté dans ce manuscrit a porté sur l'élaboration de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique (LI) par dépôt de nanoparticules (NPs) métalliques (Au et Au-Pd) sur TiO_2. L'objectif central de ce travail était d'étudier l'influence du type de LI (sels d'imidazolium ou Deep Eutectic Solvent, DES, à base de chlorure de choline et urée) sur la nucléation-croissance et le dépôt des nanoparticules monométalliques (Au) et bimétalliques (AuPd) sur support oxyde. La synthèse directe du support TiO_2 en milieu LI a également été étudiée. Il existe extrêmement peu de travaux de cette nature dans la littérature, ce qui constitue l'originalité de l'approche choisie.

La stabilité de NPs d'or monométalliques et colloïdales en milieu LI a tout d'abord été étudiée. La présence d'un agent stabilisant (AS = 1-méthylimidazole ou PVP) en milieu imidazolium (BMIMOTf ou $BMIMPF_6$) s'est avérée nécessaire pour éviter l'agrégation des NPs colloïdales. En revanche, lors du dépôt des NPs colloïdales sur TiO_2, la présence d'un AS est inutile puisque le support suffit à stabiliser les NPs. La préparation des NPs en milieu DES est un cas particulier puisque la présence d'un AS (PVP) s'est révélée indispensable que ce soit en solution ou lors du dépôt sur le support. L'absence d'AS mène à des NPs de grande taille compte tenu de la faible cinétique de réduction dans ce solvant.

La composition de surface des catalyseurs supportés Au/TiO_2 a ensuite été étudiée par XPS, qui a montré que la synthèse en milieu LI mène à une décoration des NPs supportées par des résidus du LI. Après calcination, la synthèse en milieu $BMIMPF_6$ laisse des espèces $PO_x^{\delta-}$ et F^- en surface des NPs. En milieu BMIMOTf, les NPs sont décorées par des espèces $SO_x^{\delta-}$ et par des espèces azotées aliphatiques. Enfin, en milieu DES, seules des espèces azotées aliphatiques persistent en surface des NPs d'or.

Cette décoration joue un rôle sur l'activité des catalyseurs Au/TiO_2 en hydrogénation sélective du butadiène en butènes. En effet, les catalyseurs les plus actifs ont été obtenus dans les sels d'imidazolium purs et plus particulièrement dans $BMIMPF_6$ pur. Ceci s'explique par l'effet promoteur du phosphore présent en surface du catalyseur. En revanche, l'utilisation d'AS mène à une inhibition de l'activité catalytique. A nouveau, le cas du DES est particulier puisque des résultats catalytiques similaires ont été obtenus en présence et absence d'AS. Ce comportement propre au DES peut être attribué à l'existence d'interactions métal-support plus fortes dans le DES que dans les sels d'imidazolium, comme le témoigne le frittage limité des NPs supportées en milieu DES après calcination.

Dans une seconde étape, dans le but d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs monométalliques en hydrogénation sélective, nous avons essayé de combiner la grande sélectivité de l'or avec la grande activité du palladium par ajout d'une faible quantité de palladium aux catalyseurs à base d'or. Pour cela, deux méthodes de préparation de ces catalyseurs bimétalliques ont été privilégiées. La première méthode, par coréduction, a consisté à réduire les deux précurseurs d'Au et de Pd simultanément par le borohydrure de sodium, ce qui doit mener à une répartition Au-Pd homogène de type alliage. Dans la seconde méthode, par réductions successives, le précurseur d'or a d'abord été réduit par du borohydrure de sodium avant ajout de palladium et réduction sous H_2. Cette méthode doit favoriser la formation de NPs de type cœur d'Au-coquille de Pd.

Le caractère bimétallique des catalyseurs a été étudié par adsorption d'une molécule sonde (CO) couplée à la DRIFTS. Un enrichissement de surface en Pd a été observé au cours du temps après exposition au CO pour les catalyseurs préparés par coréduction, signe de la formation de nanoparticules bimétalliques homogènes. Au contraire, aucun enrichissement n'a été noté pour les catalyseurs préparés par réductions successives, ce qui suggère l'existence de NPs constituées d'un cœur d'Au enrichi en Pd en surface.

L'activité catalytique en hydrogénation sélective des systèmes bimétalliques a montré une forte dépendance à la méthode de synthèse choisie : coréduction ou réductions successives, présence d'AS, type de LI.

Par coréduction, les catalyseurs les plus performants ont été préparés dans les sels d'imidazolium purs et plus particulièrement dans BMIMOTf. Ce dernier catalyseur s'est montré très actif et très sélectif, ce qui suggère une structuration particulière des NPs probablement constituées d'un cœur de Pd recouvert d'Au. En présence de PVP, le comportement de ces catalyseurs se rapproche de celui des catalyseurs monométalliques puisqu'on a assisté à une inhibition de l'activité catalytique.

Par réductions successives, les catalyseurs les plus actifs ont été obtenus en milieu DES et dans $BMIMPF_6$ + PVP. Ces catalyseurs se caractérisent par une meilleure activité que les catalyseurs préparés par coréduction mais par une sélectivité légèrement plus faible. Ce comportement s'explique par le fait que cette méthode de préparation mène à la présence de davantage de Pd en surface des NPs voire à la formation de quelques NPs de Pd monométalliques. Les catalyseurs préparés par réductions successives semblent plus sensibles à la teneur en Pd et/ou à la présence de résidus inorganiques du LI qu'à la structuration des NPs. Ainsi, la forte activité observée pour le catalyseur *ex*-$BMIMPF_6$+PVP est attribuée à

l'effet promoteur du phosphore présent en surface de ce catalyseur. Et la faible activité du catalyseur préparé dans BMIMOTf est plus probablement due à l'existence de résidus soufrés qui bloquent les sites catalytiques.

Afin d'avancer vers la synthèse totale d'un catalyseur en milieu LI, nous avons procédé à la synthèse de supports TiO_2 dans le LI présentant un faible coût et une absence avérée de toxicité : le DES. Les résultats obtenus montrent que la synthèse en milieu DES alliée à l'utilisation d'un précurseur spécifique (isopropoxyde de titane, TTIP, ou bien $TiCl_4$) permet de contrôler la texture et la structure du polymorphe obtenu (anatase ou rutile) après calcination à 400°C.

Ainsi, l'hydrolyse du TTIP en présence de DES et d'éthanol mène à la formation d'une phase amorphe qui est favorisée d'un point de vue cinétique. Le traitement thermique de cette phase amorphe a mené à la formation d'anatase mésoporeuse avec une distribution étroite de la taille des pores et une grande surface spécifique (199 à 235 m²/g). Une synthèse de référence en absence de DES a aussi mené à la formation d'anatase mais avec une porosité mal définie et une plus faible surface spécifique (77 m²/g), ce qui met en évidence le rôle d'agent structurant du DES. Cet effet structurant peut être attribué à l'autoassemblage tridimentionnel du DES en raison de la formation de liaisons hydrogènes entre les constituants du LI.

L'hydrolyse du $TiCl_4$ à 80°C en présence de DES a, quant à elle, donné lieu à la formation d'une phase rutile dès l'étape de précipitation par un mécanisme de dissolution-cristallisation. Le milieu acide favorise la formation de rutile, la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique. Cette hydrolyse a mené à un matériau mésoporeux avec une distribution poreuse plus large et une surface spécifique plus faible (60 à 70 m²/g) que pour l'anatase.

Un oxyde composite anatase/rutile a également été préparé à partir du mélange des précipités issus de l'hydrolyse de TTIP et de $TiCl_4$ dans le but d'obtenir un support oxyde avec une composition proche de celle du support commercial TiO_2 P25 (75% d'anatase pour 25% de rutile). La synthèse du composite en milieu DES a mené à une composition de 7% d'anatase pour 93% de rutile. La prédominance de la phase rutile pourrait s'expliquer par la dissolution du précipité amorphe *ex*-TTIP pour conduire au rutile, produit thermodynamiquement le plus stable. Le support composite résulte certainement du mélange de particules indépendantes d'anatase et de rutile.

Ces supports TiO_2 préparés en milieu DES conservent une surface spécifique importante après calcination, à l'inverse de nombreuses synthèses reportées dans la littérature, ce qui en fait des supports intéressants pour la catalyse. Ils ont été utilisés pour synthétiser des catalyseurs Au/TiO_2 par dépôt d'Au par dépôt-précipitation à l'urée en phase aqueuse. Les tailles de particules d'Au se situent globalement dans une même gamme (3,5 à 4,7 nm) quel que soit le support utilisé.

Les catalyseurs Au/TiO_2 les plus actifs en oxydation du CO ont été obtenus pour un support anatase et pour les mélanges anatase-rutile (P25 et oxyde composite préparé dans le DES) avec des conversions initiales élevées de l'ordre de 95%. Le support composite a montré une stabilité élevée au cours du temps qui est proche de celle du support commercial. Ces résultats suggèrent une influence forte du polymorphe de dioxyde de titane en oxydation du CO. La proximité entre phases anatase et rutile mène à un optimum de réactivité.

L'ensemble de ce travail ouvre certaines perspectives qui pourront être explorées dans le futur.

Il a notamment été montré dans les chapitres 3 et 4 que les nanoparticules métalliques étaient décorées par des fragments organiques et/ou inorganiques provenant des LI. Cette décoration engendre l'existence d'une charge de surface qui peut contrôler l'interaction NP/support et la nanostructuration des particules bimétalliques. Néanmoins, à ce jour, il n'existe aucune donnée dans la littérature permettant d'évaluer la charge de surface de nanoparticules métalliques ou oxyde en milieu liquide ionique puisque les mesures classiques par électrophorèse sont inopérantes dans des milieux de force ionique élevée. Des expériences préliminaires par une technique d'acoustophorèse (le mouvement des particules est induit par ultrason) réalisées durant ce travail montrent cependant que les mesures sont possibles par cette dernière technique. Une étude plus complète de la charge de surface des matériaux obtenus en milieu LI pourrait alors permettre une meilleure rationalisation de l'interaction LI/NPs/oxyde.

Ce travail pourra aussi se poursuivre avec l'optimisation de la synthèse de supports à base de TiO_2, notamment le support composite à base d'anatase et de rutile. Une méthode de coprécipitation des deux précurseurs de titane (TTIP et $TiCl_4$) qui pourrait conduire à des rapports anatase/rutile proches de 75/25 devrait donner lieu à un catalyseur au moins aussi performant que le catalyseur sur support commercial en oxydation du CO.

Une fois la synthèse du support optimisé, il serait intéressant de procéder à la synthèse one-pot d'un catalyseur Au-Pd/Anatase-Rutile dans le DES qui permettrait de synthétiser en une seule étape les nanoparticules métalliques et le support oxyde.

ANNEXES 1

Figures

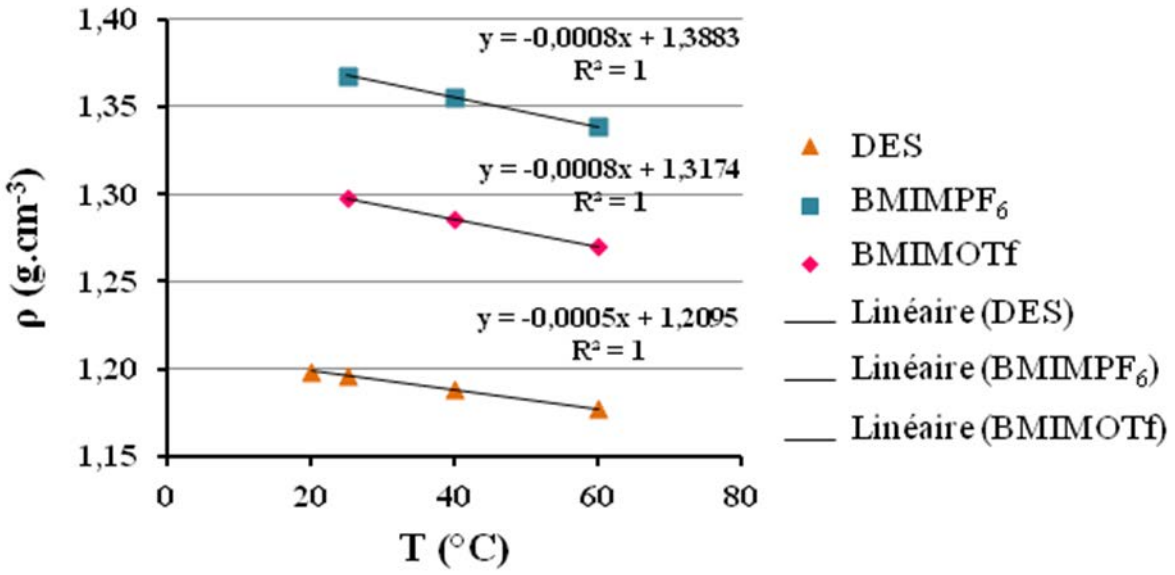


Figure 1. Droite de corrélation de la densité en fonction de la température (ρ) = f(T(°C)) pour les trois LIs (DES, BMIMPF$_6$ et BMIMOTf).

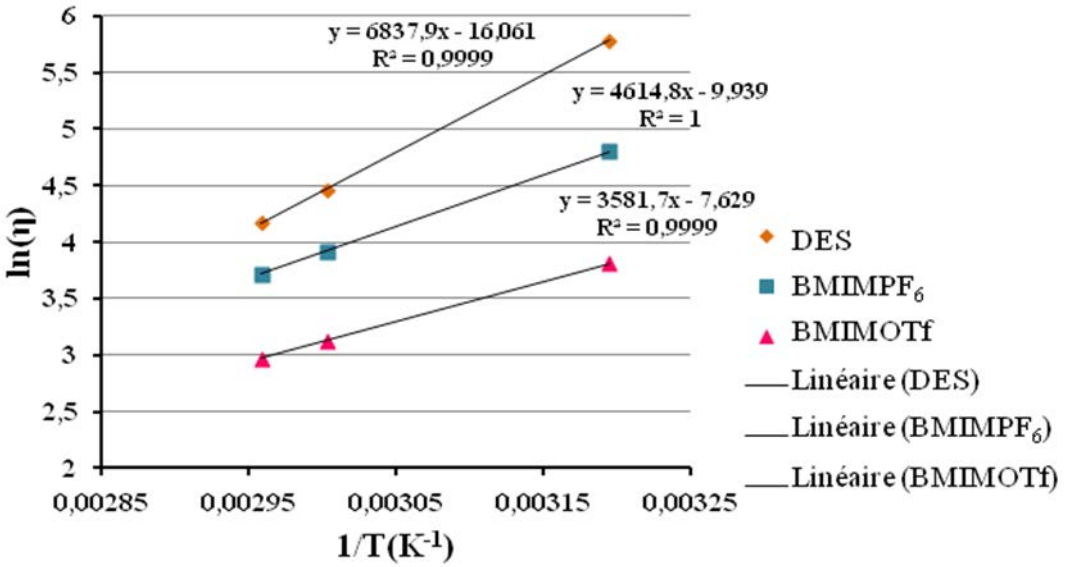


Figure 2. Droite de corrélation du logarithme de la viscosité en fonction de la température (ln(η) = f(T(K)) pour les trois LIs (DES, BMIMPF$_6$ et BMIMOTf).

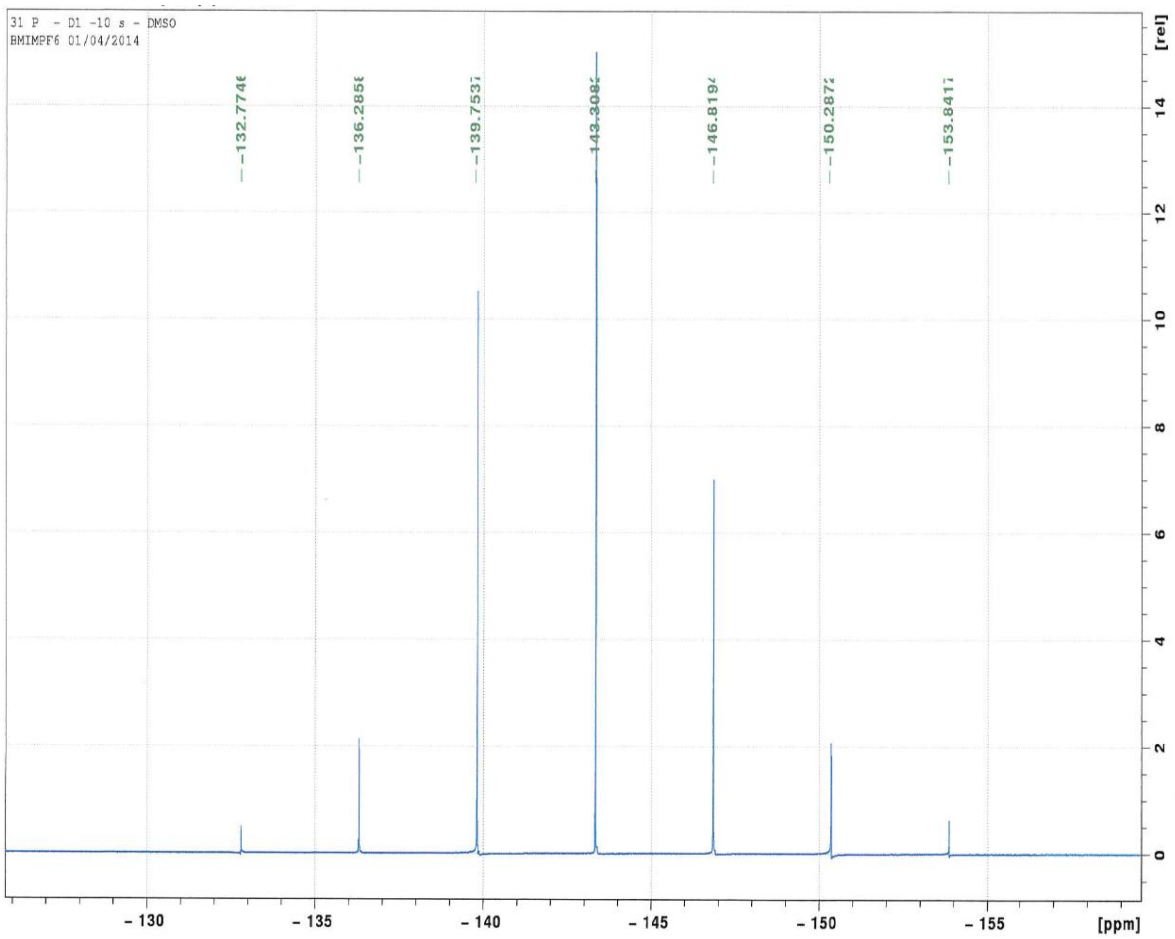


Figure 3. Spectre RMN du ^{31}P de $BMIMPF_6$.

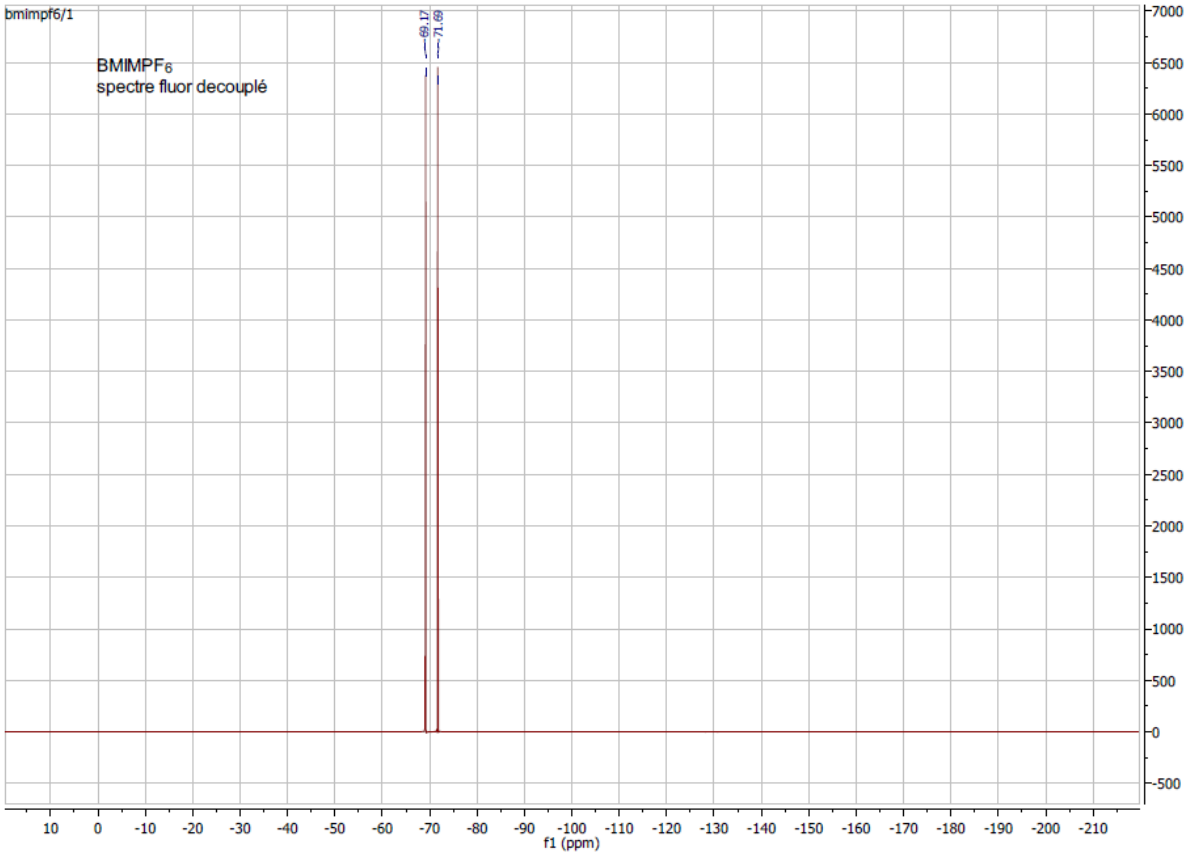


Figure 4. Spectre RMN ^{19}F découplé du proton de $BMIMPF_6$.

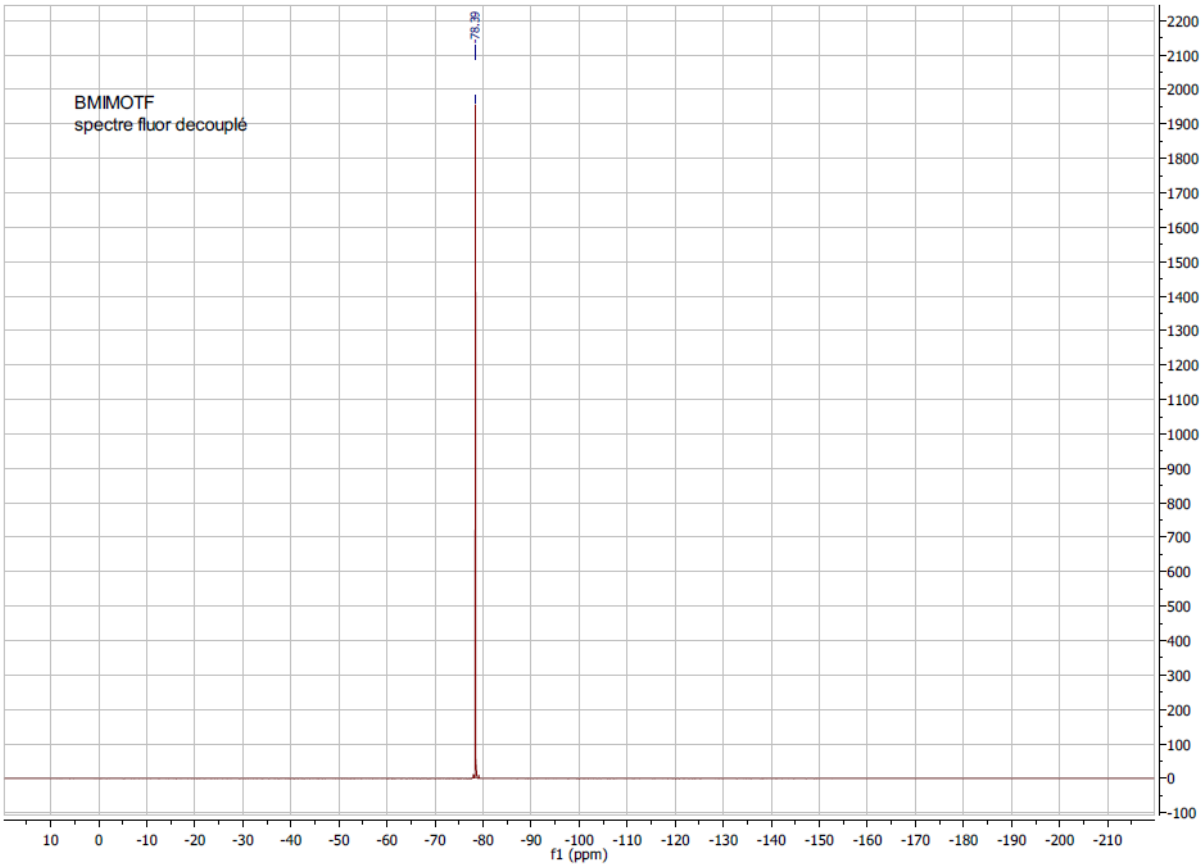


Figure 5. Spectre RMN ^{19}F découplé du proton de BMIMOTf.

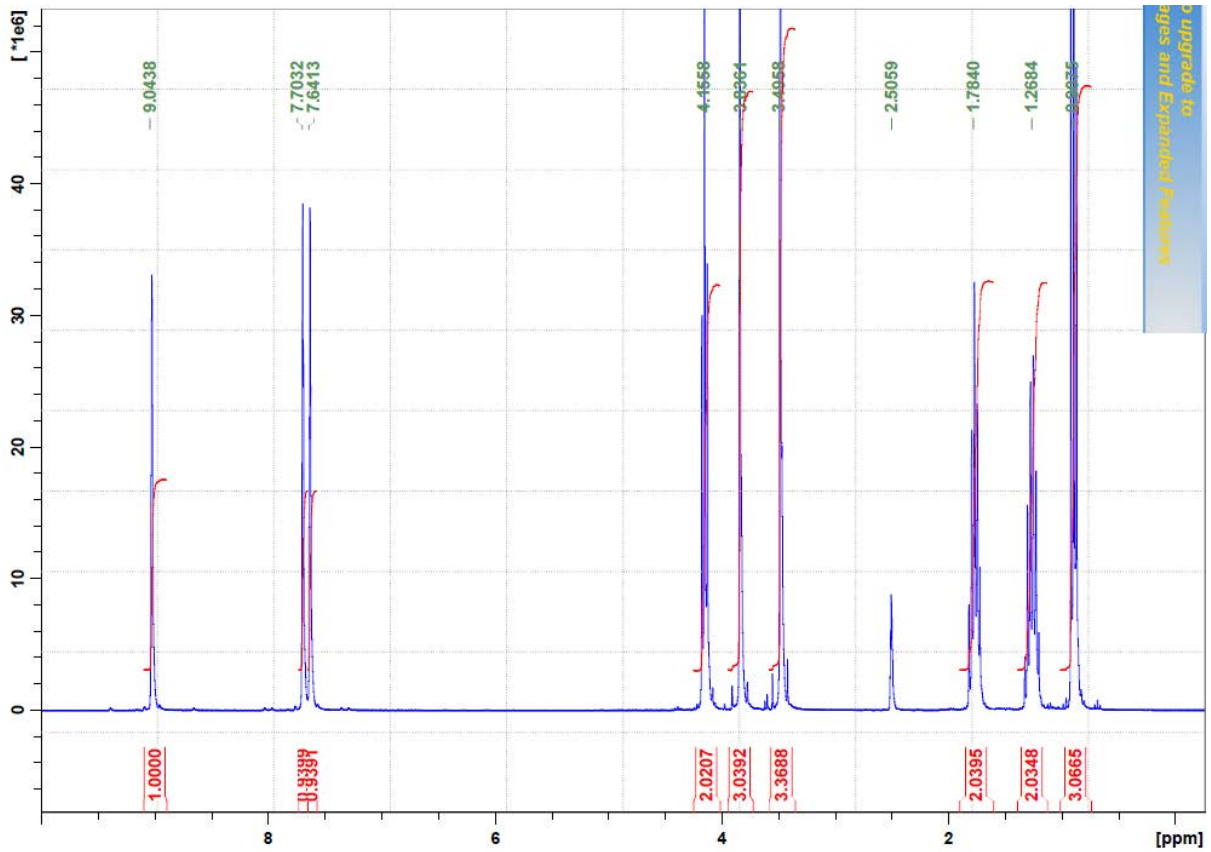


Figure 6. Spectre RMN ^{1}H de BMIMPF$_6$.

Le pic à 2,5 ppm correspond au DMSO.

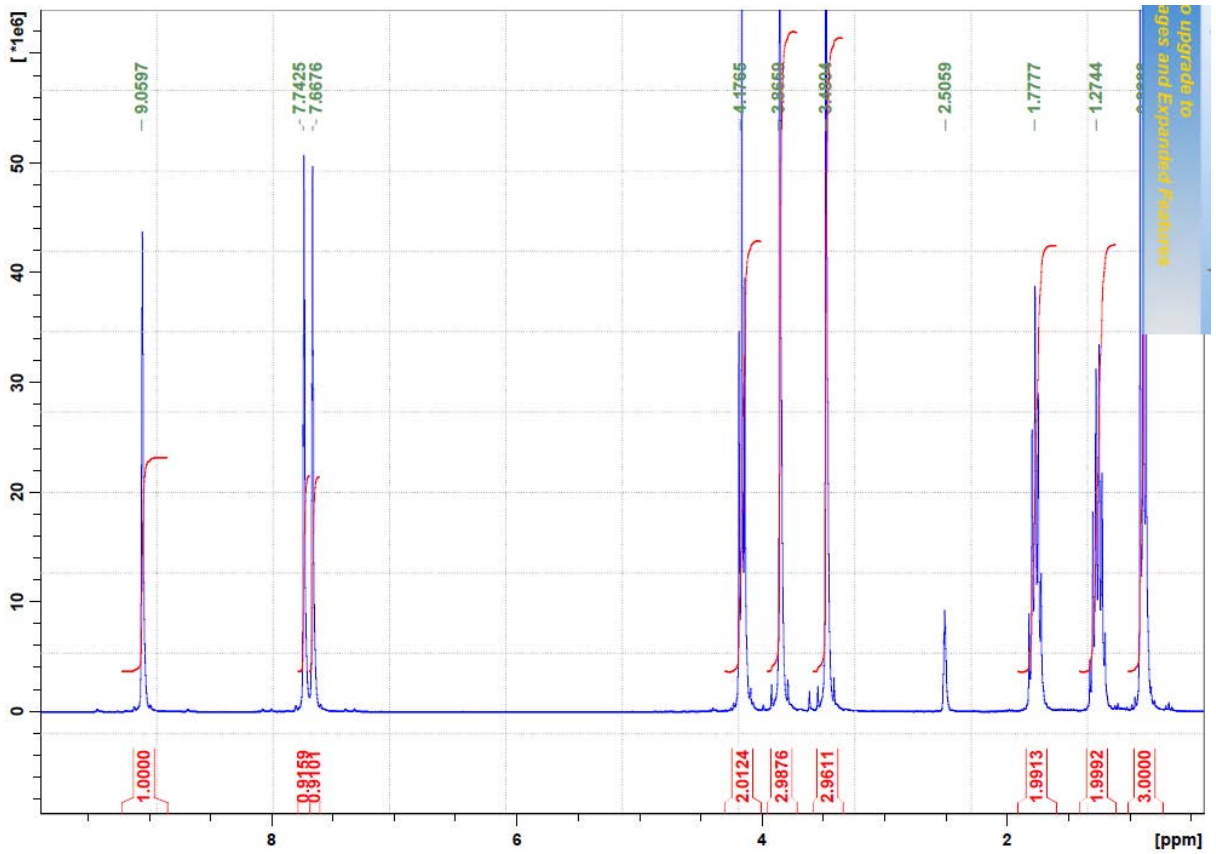


Figure 7. Spectre RMN ^{1}H de BMIMOTf.

Le pic à 2,5 ppm correspond au DMSO.

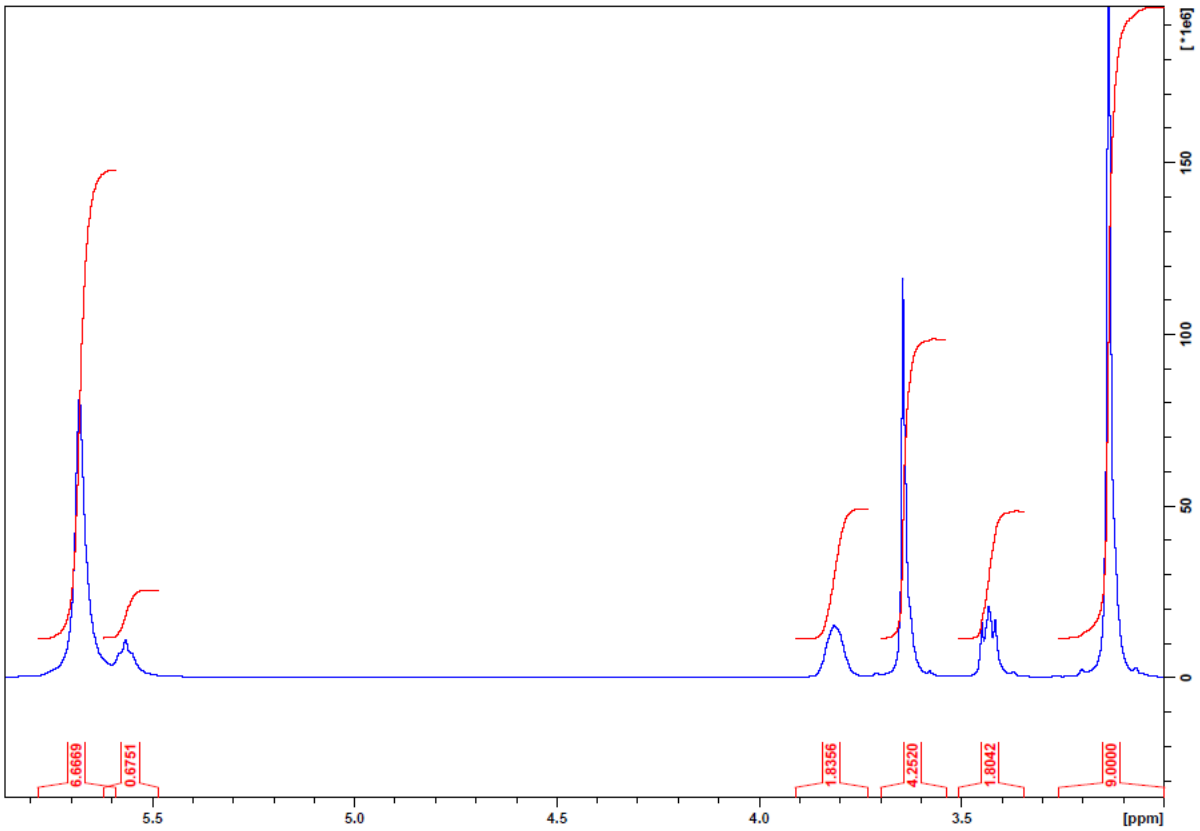


Figure 8. Spectre RMN ^{1}H du DES.

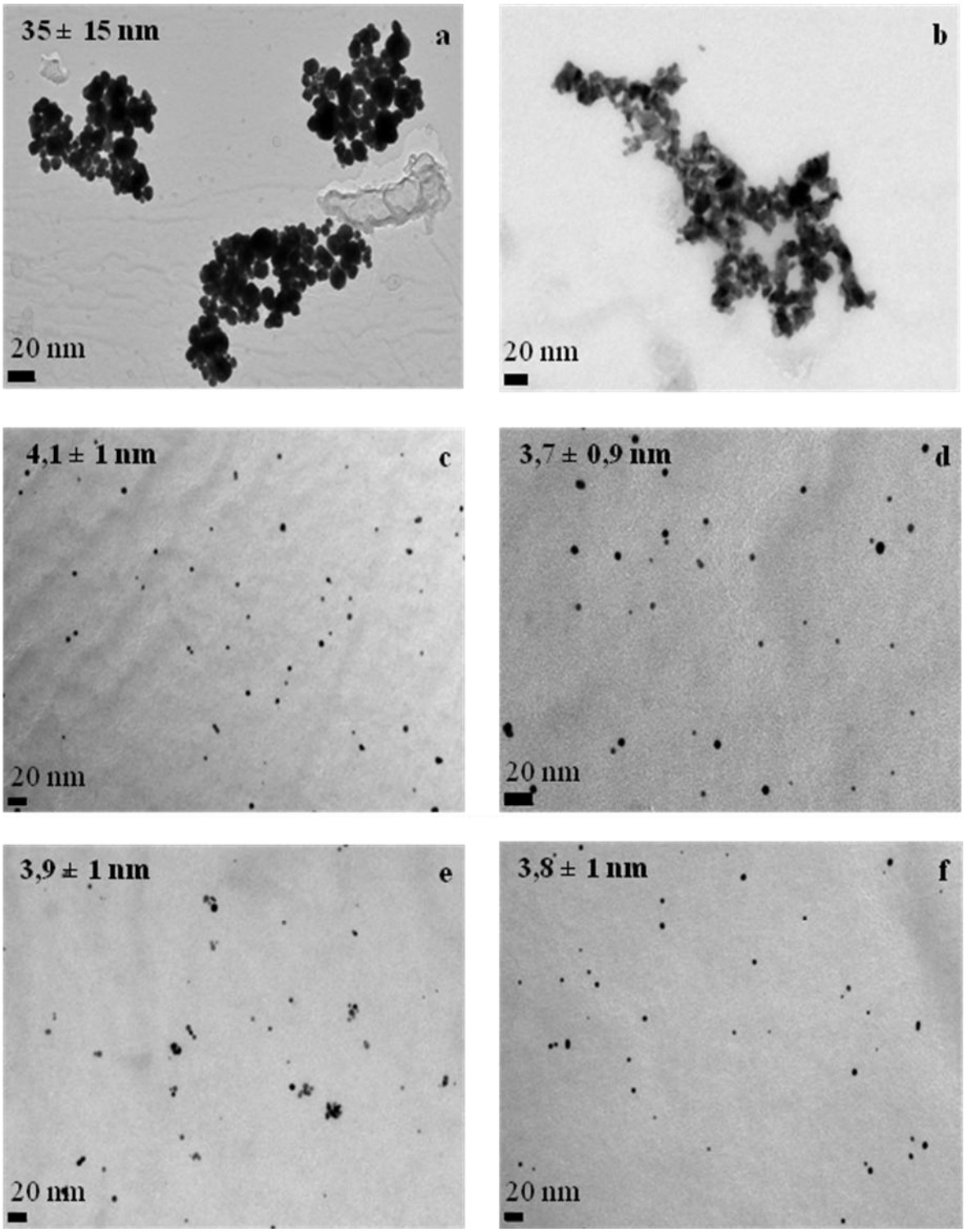


Figure 9. Images de MET des nanoparticules d'or synthétisées après une semaine dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) BMIMPF$_6$ avec MIM (Au/MIM= 0,1), (d) BMIMOTf avec MIM (Au/MIM= 0,1), (e) BMIMPF$_6$ avec PVP (Au/PVP = 1), (f) BMIMOTf avec PVP (Au/PVP = 1).

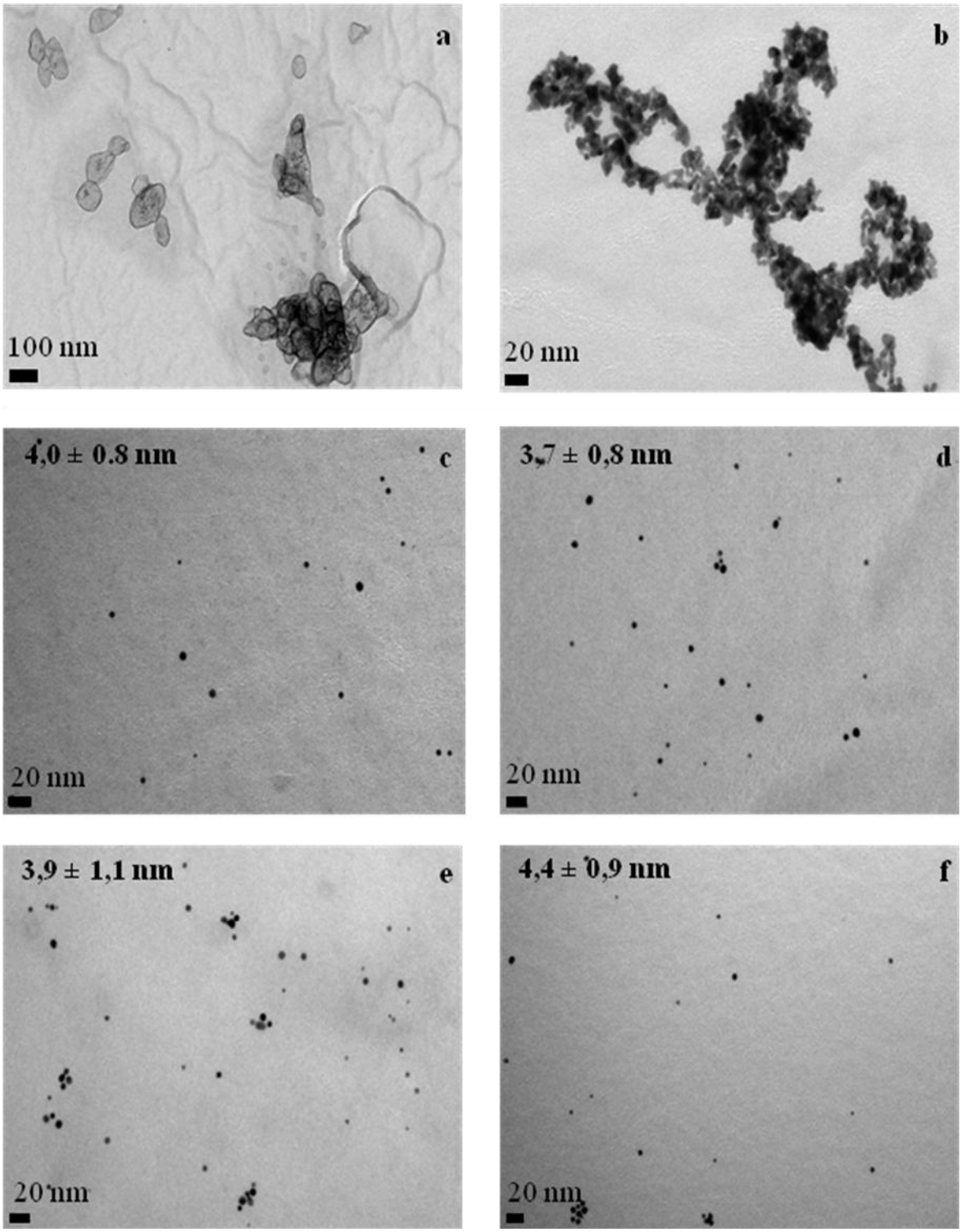


Figure 10. Images de MET des nanoparticules d'or synthétisées après un mois dans (a) BMIMPF$_6$ pur, (b) BMIMOTf pur, (c) BMIMPF$_6$ avec MIM (Au/MIM= 0,1), (d) BMIMOTf avec MIM (Au/MIM= 0,1), (e) BMIMPF$_6$ avec PVP (Au/PVP = 1), (f) BMIMOTf avec PVP (Au/PVP =1).

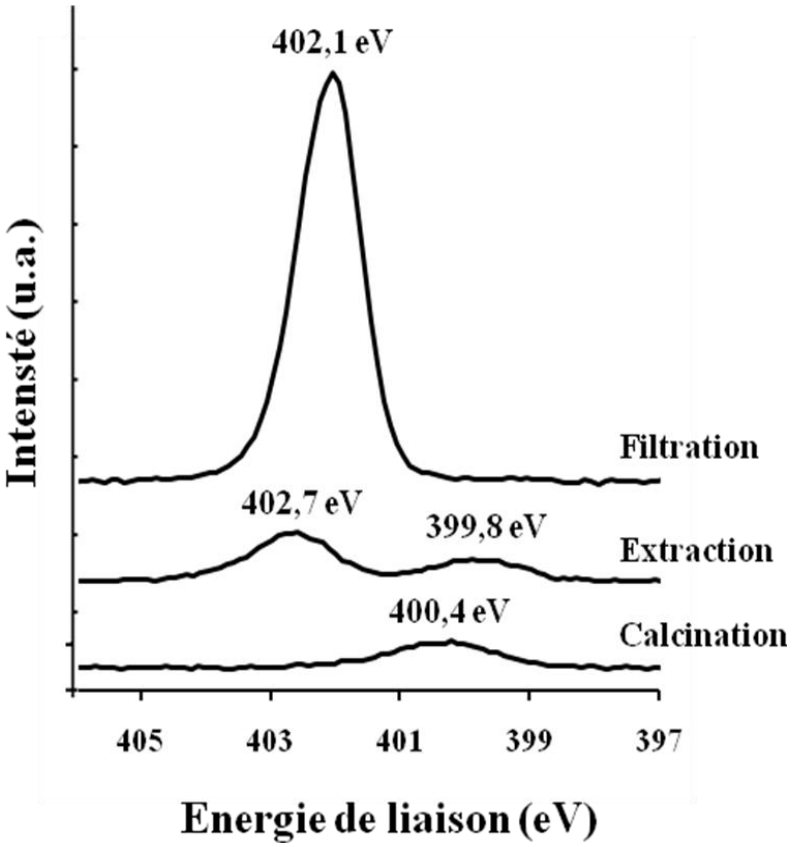


Figure 11. Spectre XPS du N_{1s} de NPs d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues dans BMIMOTf pur.

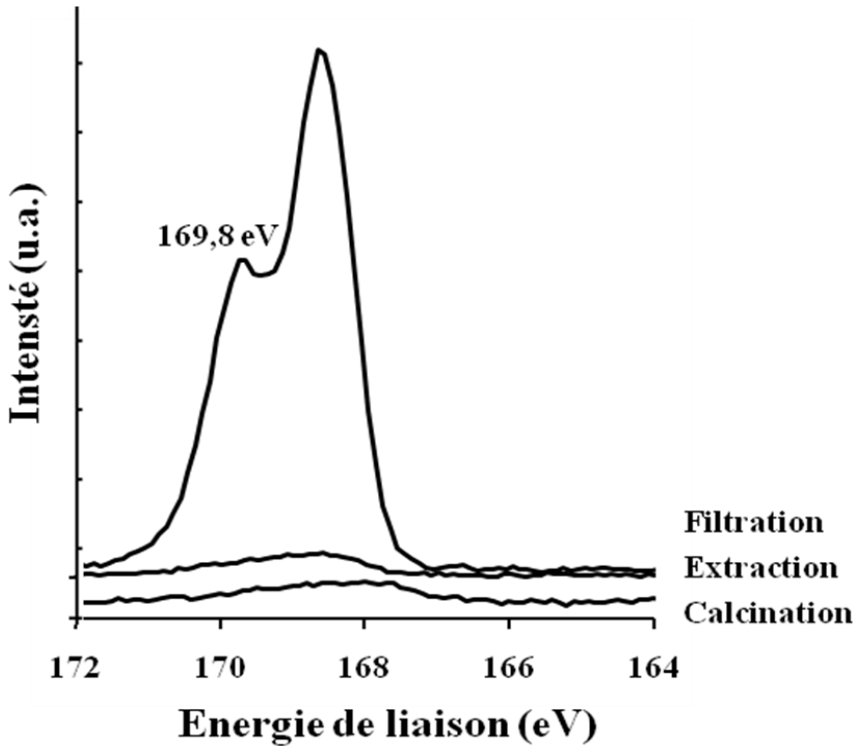


Figure 12. Spectre XPS du S_{2p} de NPs d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues dans BMIMOTf pur.

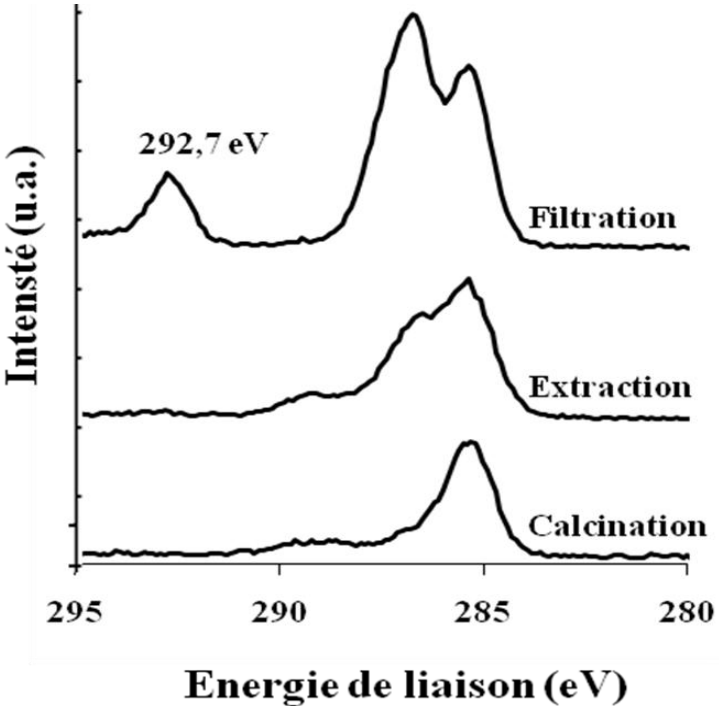


Figure 13. Spectre XPS du C_{1s} de NPs d'or supportées sur TiO_2 après filtration, extraction et calcination obtenues dans BMIMOTf pur.

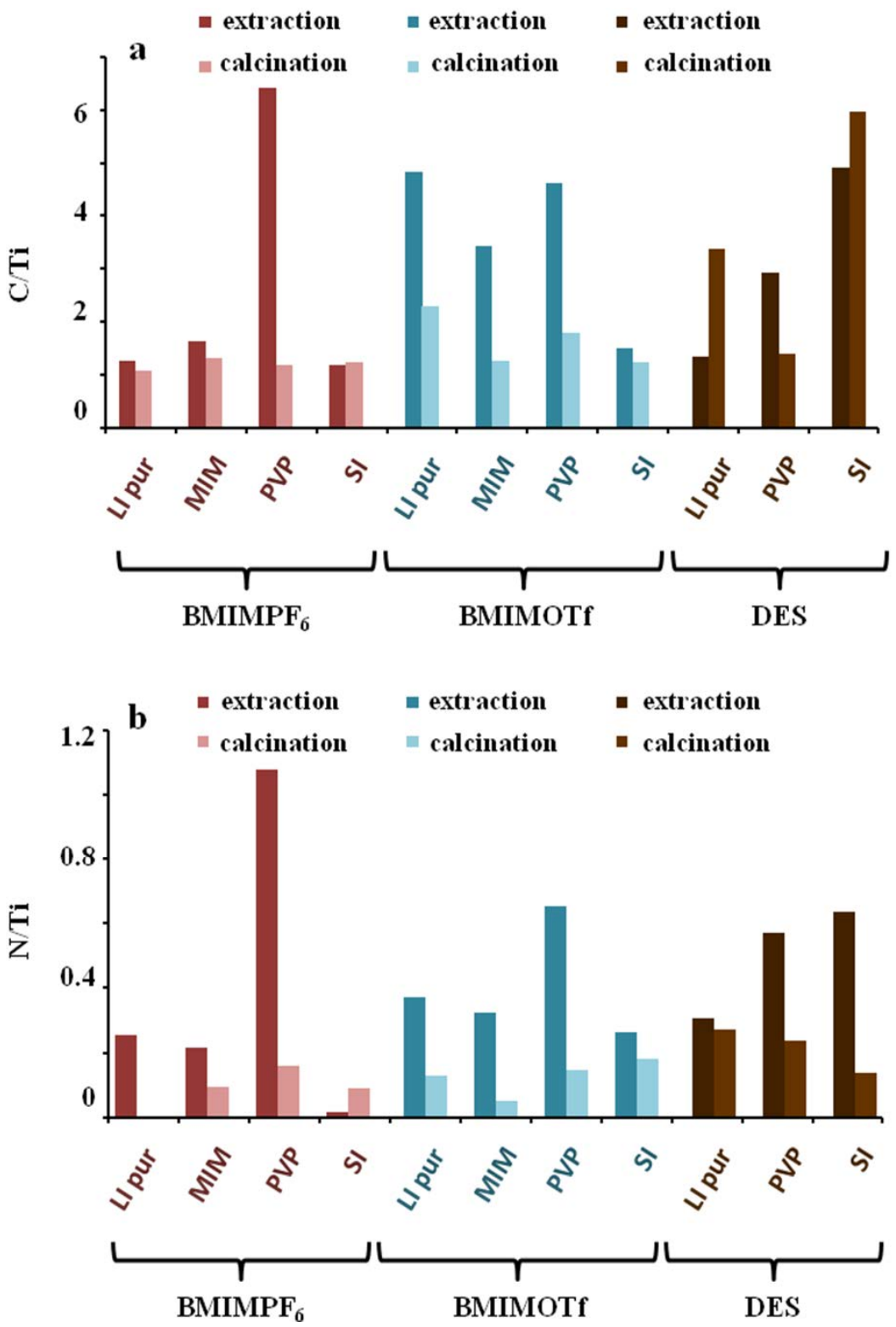


Figure 14. (a) Analyses quantitative obtenues par XPS: (a) rapports C/Ti et (b) N/Ti de catalyseurs Au/TiO_2 préparés dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu), DES (marron) avec ou sans agent stabilisant supplémentaire (MIM or PVP) et pour le support imprégné (SI) après extraction du LI (couleur foncée) et calcination (couleur claire).

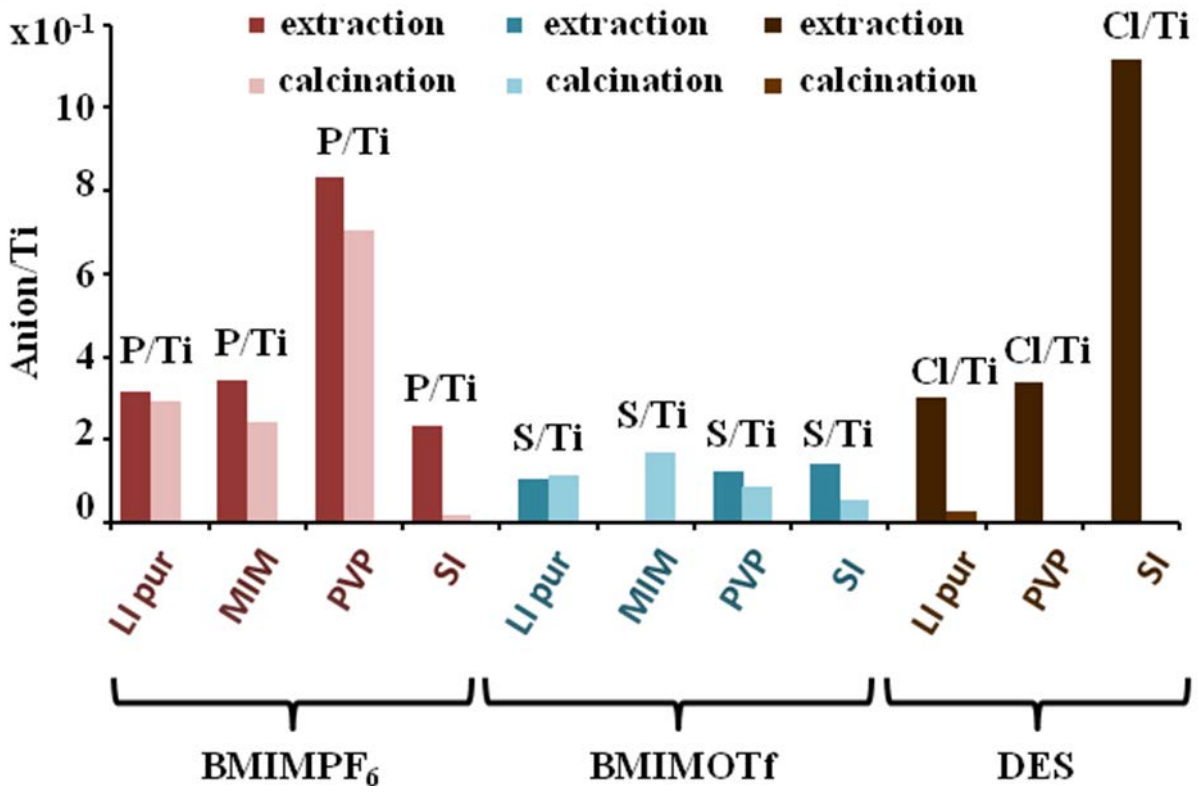


Figure 15. Analyses quantitatives obtenues par XPS: rapports P/Ti, S/Ti et Cl/Ti après extraction du LI et calcination dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu) et DES (marron).

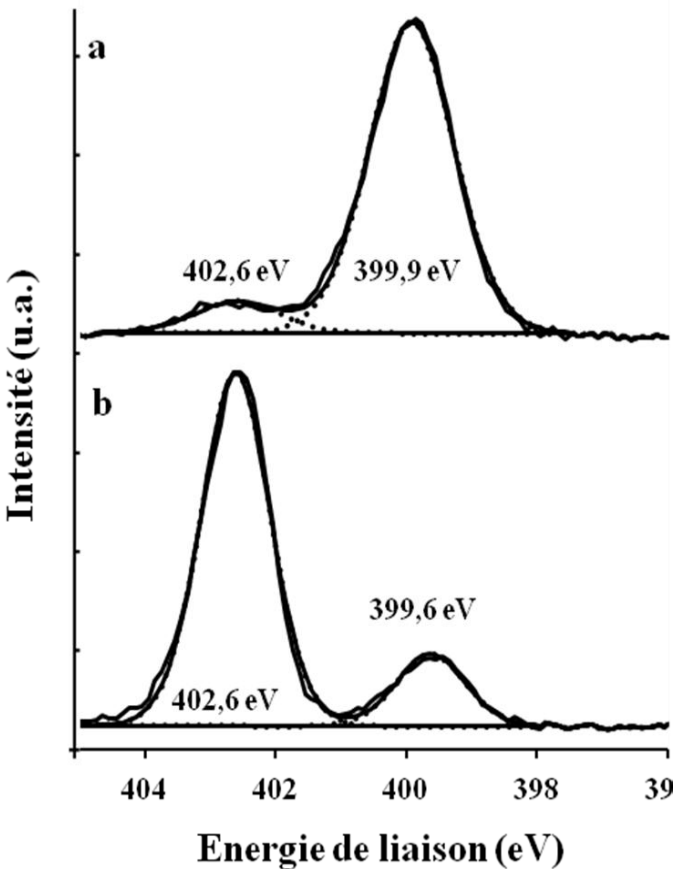


Figure 16. Spectres XPS du N_{1s} pour : (a) le catalyseur à base de NPs d'or supportées sur TiO_2 préparé dans le DES et (b) le TiO_2 imprégné de DES. Les deux spectres ont été obtenus après extraction du solvant.

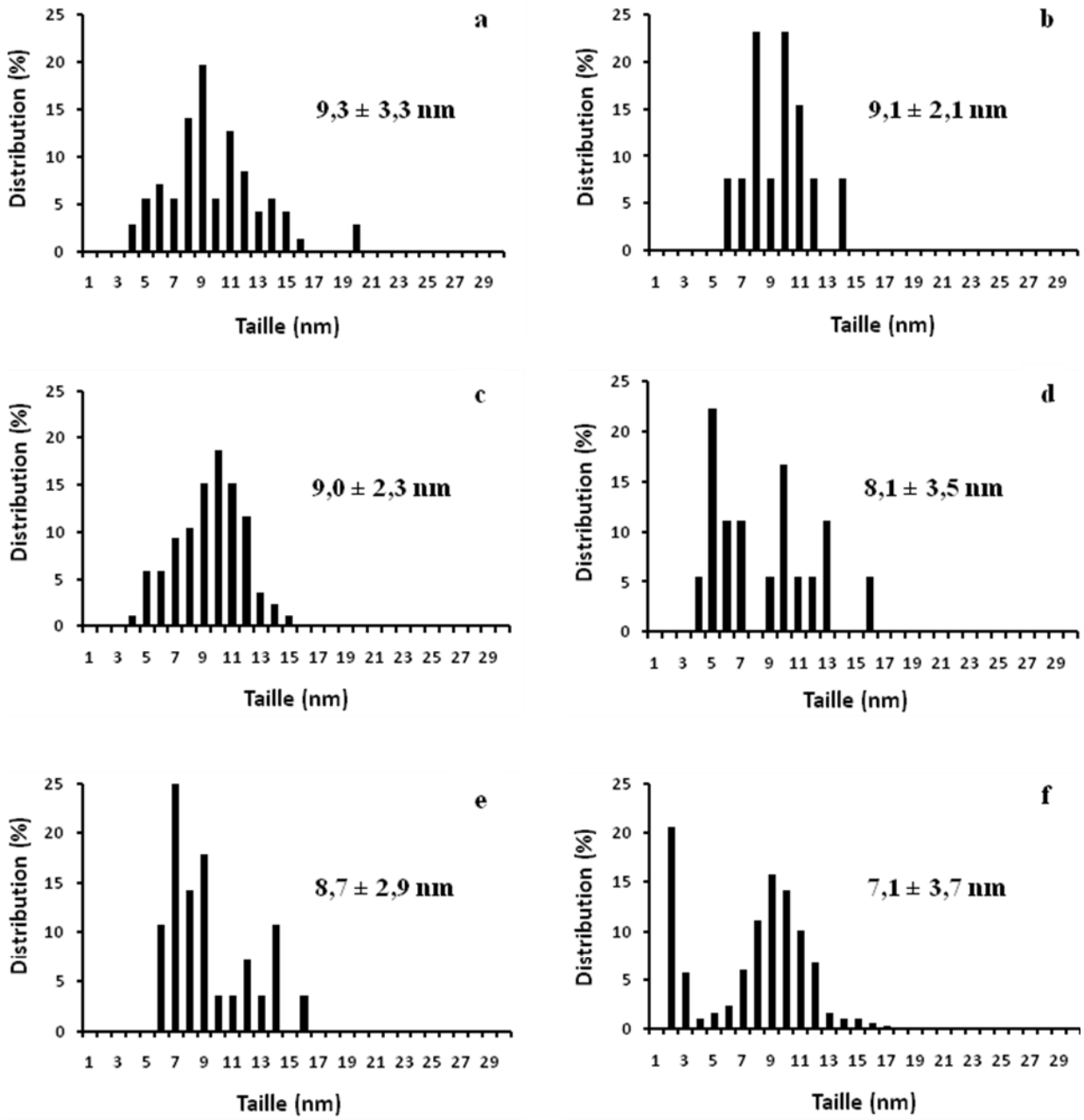


Figure 17. Distributions en taille des nanoparticules d'Au-Pd supportées sur TiO_2 préparées par coréduction dans (a) $BMIMPF_6$ pur, (b) $BMIMPF_6$ + PVP (Au/PVP = 1), (c) BMIMOTf pur, (d) BMIMOTf + PVP (Au/PVP = 1), (e) DES pur, (f) DES + PVP (Au/PVP = 1). Images obtenues après calcination des catalyseurs (1h à 400°C).

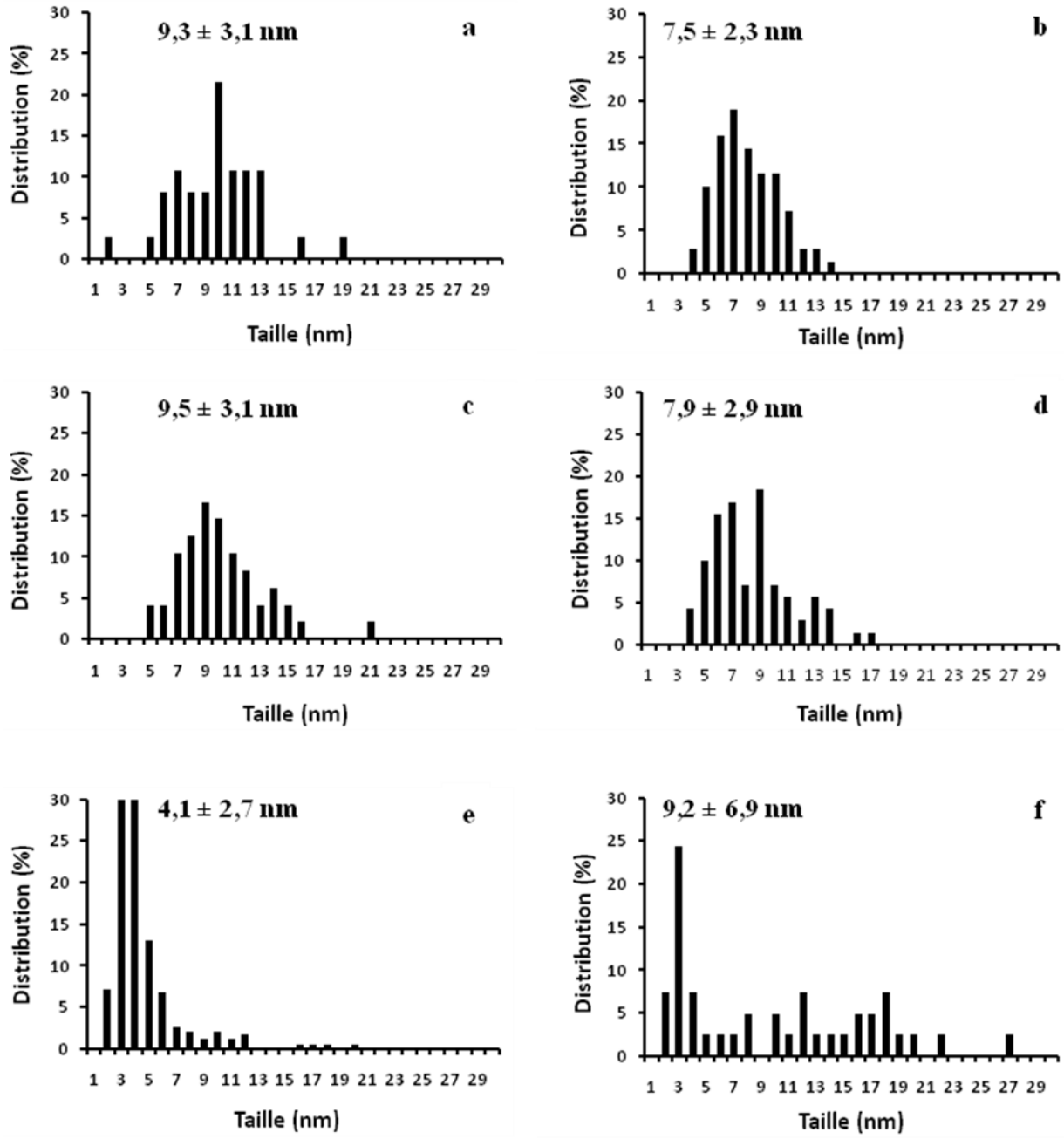


Figure 18. Distributions en taille des nanoparticules d'Au-Pd supportées sur TiO_2 préparées par réductions successives dans (a) $BMIMPF_6$ pur, (b) $BMIMPF_6$ + PVP (Au/PVP = 1), (c) BMIMOTf pur, (d) BMIMOTf + PVP (Au/PVP = 1), (e) DES pur, (f) DES + PVP (Au/PVP = 1). Images obtenues après calcination des catalyseurs (1h à 400°C).

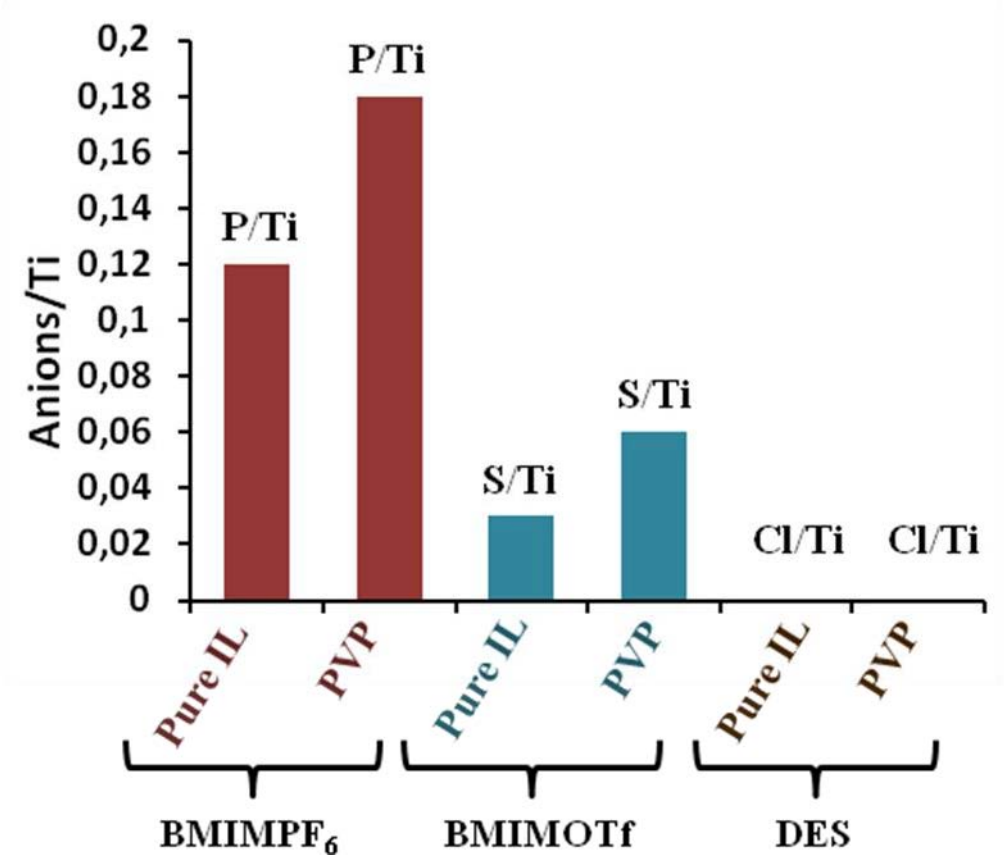


Figure 19. Analyses XPS quantitatives des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par coréduction: rapports P/Ti, S/Ti et Cl/Ti après calcination dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu) et dans le DES (marron).

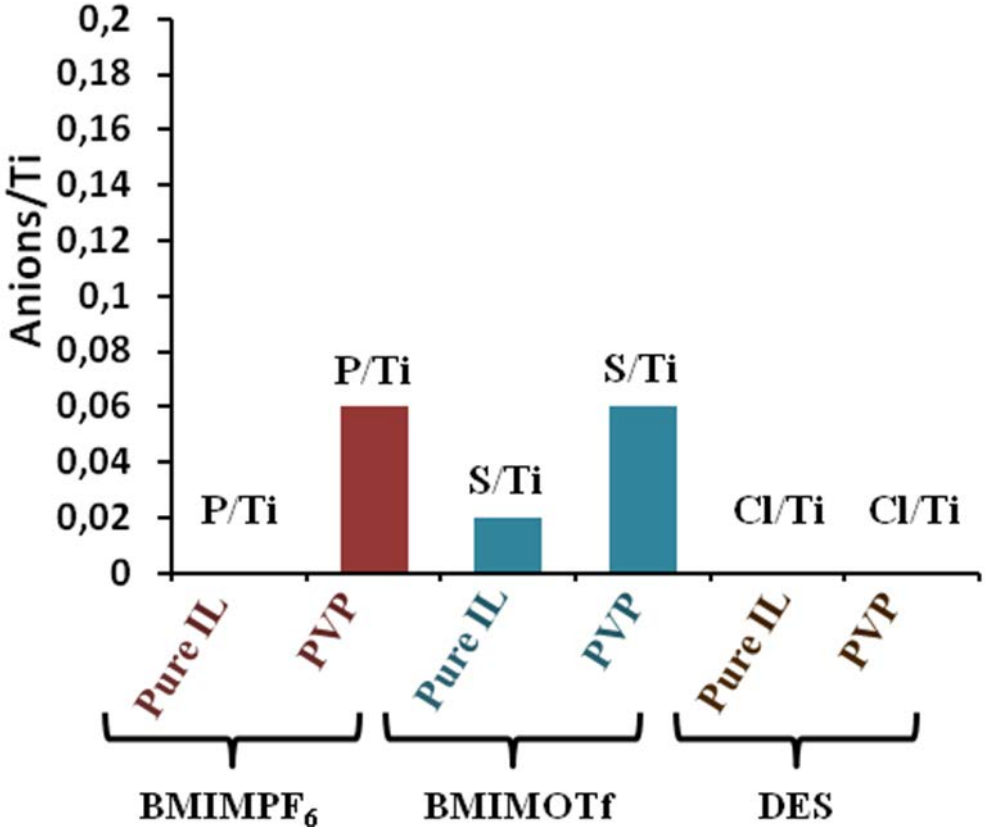


Figure 20. Analyses XPS quantitatives des catalyseurs Au-Pd/TiO_2 préparés par réductions successives: rapports P/Ti, S/Ti et Cl/Ti après calcination dans $BMIMPF_6$ (rouge), BMIMOTf (bleu) et dans le DES (marron).

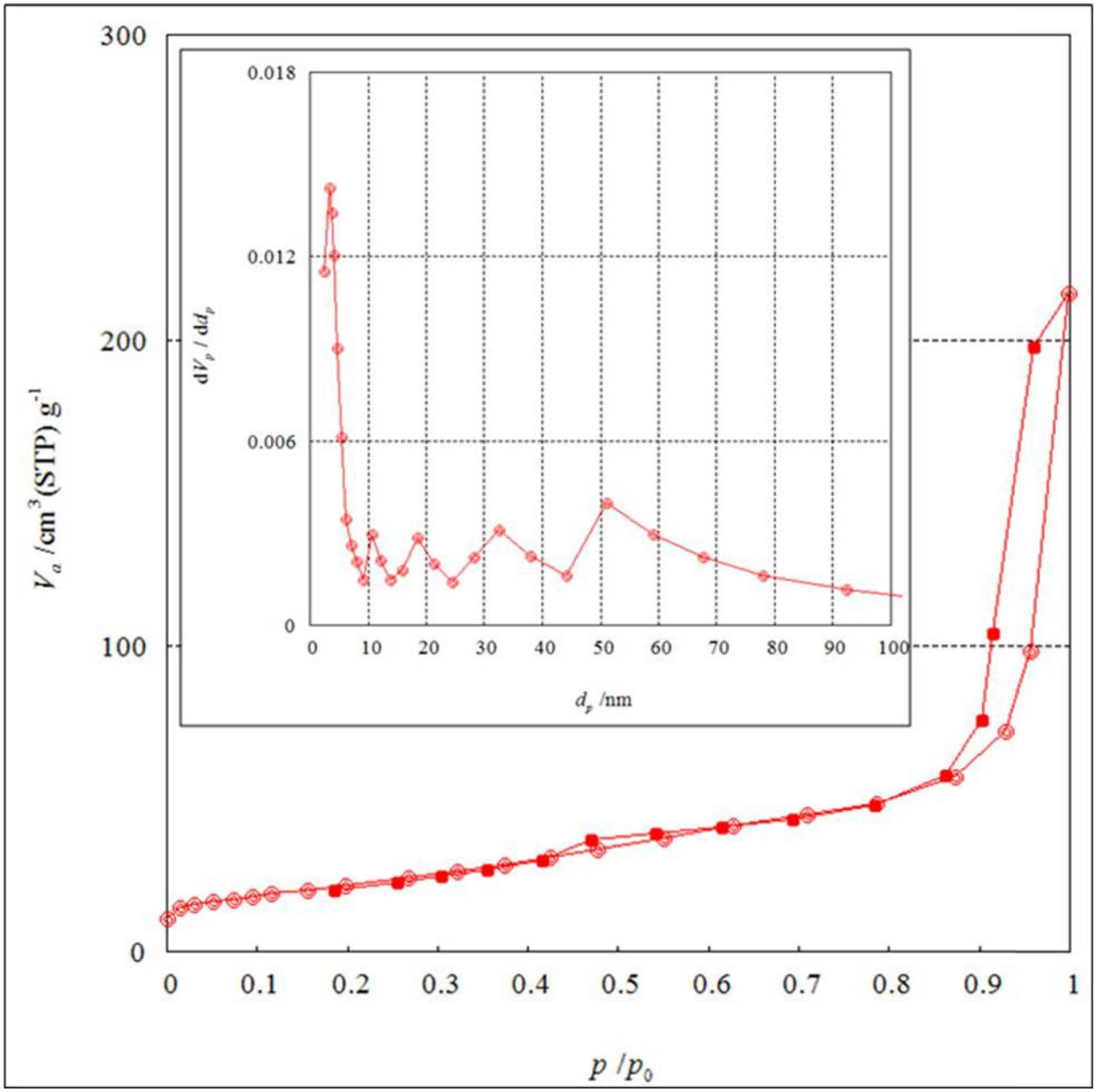


Figure 21. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distribution poreuse à 77 K d'un oxyde TiO_2 synthétisé à partir de TTIP sans DES selon la procédure décrite au chapitre 5 (paragraphe II-1).

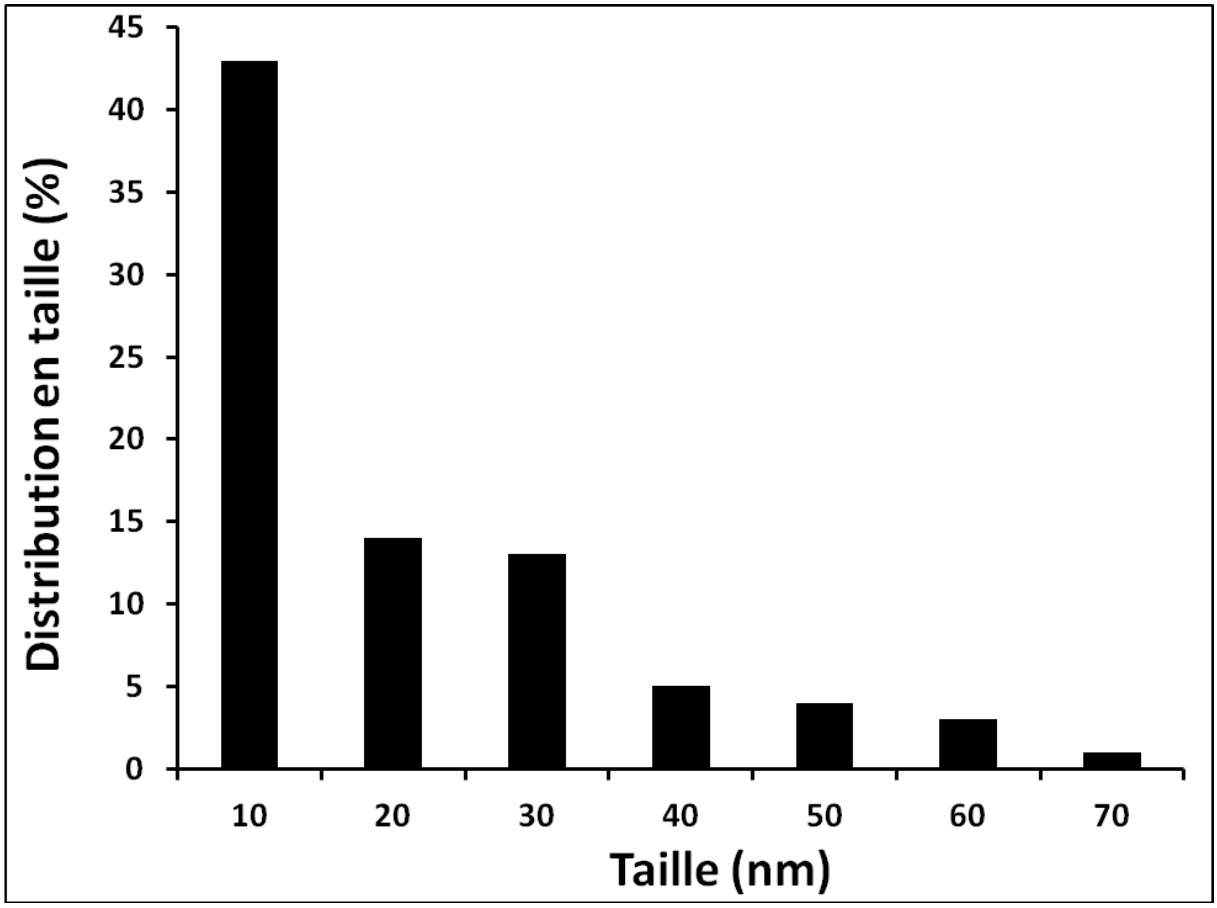


Figure 22. Distribution en taille des NPs d'or sphériques déposées par DPU sur le support anatase (ex-TTIP) issu de la seconde synthèse. Une minorité de bâtonnets de 40 nm de largeur et de longueur comprise entre 100 et 200 nm a été observée sur le support.

ANNEXES 2

Techniques de caractérisation

I. Densité

Les mesures de densité ont été effectuées avec un appareil Anton Paar (DMA 5000M, logiciel Firmware version : v2.00). La précision de la mesure est estimée à 0,000005 g/cm^3.

II. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les supports TiO_2 ont été caractérisés par DRX avec un diffractomètre Bruker AXS D8 (géométrie Bragg-Brentano) utilisant une radiation Cu Kα (α = 1,54184 A) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 15 et 80° (2θ), avec un pas de 0,02° (2θ) et un temps d'intégration de 0,5 s/pas.

III. Fluorescence X

Les teneurs métalliques en or et en palladium ont été mesurées avec un spectromètre XRF XEPOS de la société SPECTRO, AMETEK équipé d'un tube de Rayon X au Rhodium, d'un passeur d'échantillon contenant douze positions et muni de cibles secondaires (Alumine, Cobalt, Graphite, Molybdène) permettant l'analyse spécifique d'éléments. Trois mesures ont été effectuées en utilisant la méthode Micropowder.

IV. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les observations de MET ont été effectuées avec un microscope JEOL 100 CXII UHR fonctionnant à 100kV avec un filament de tungstène et équipé d'une caméra Orius (Gatan).

La préparation a été effectuée par dépôt d'une goutte de solution d'Au colloïdale sur une grille de carbone recouverte de cuivre, séchée sur papier Joseph puis lavée avec de l'acétonitrile et de l'éthanol absolu pour les colloïdes d'or respectivement synthétisés dans les sels d'imidazolium et dans le DES.

Pour les catalyseurs supportés, un petite quantité de poudre obtenu après extraction ou calcination a été broyée dans l'acétonitrile ou dans l'éthanol absolu. Après sonication de la suspension résultante, une goutte a été déposée sur la grille, séchée à air et lavée avec de l'acétonitile ou de l'éthanol absolu.

Les distributions en taille ont été effectuées à partir de la mesure d'au moins 200 à 300 particules à l'aide du logiciel Image J 1.45s.

V. Physisorption d'azote

Les propriétés texturales des échantillons calcinés à 400°C ont été étudiées par physisorption d'azote à -196°C, avec un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) ou avec un Bel Japan. Les échantillons ont été dégazés à 300°C pendant 1h avant d'être analysés. Les surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode développée par Brunauer-Emmet-Teller (BET). Les distributions en taille de pores ont été calculées par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à partir des branches de désorption des isothermes.

VI. Spectroscopie DRIFTS

L'étude Infrarouge a été réalisée avec un spectromètre IFS 66V Bruker équipé d'une cellule pouvant être utilisée comme réacteur. Le volume de la cellule doit être réduit au minimum afin de favoriser le contact gaz réactifs-solide. Le porte-échantillon est un creuset en céramique contenant une résistance chauffante et un thermocouple. Il est placé à l'intérieur d'un dôme dont les fenêtres sont en ZnSe. La cellule chauffée à 300°C pour le prétraitement sous H_2 est refroidie à l'aide d'une bobine disposée autour de la cellule qui fait circuler de l'eau à 60°C.

VII. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre Kaiser Optical System, Raman Analyzer RXN1 microprobe équipé d'une diode laser à 785 nm.

VIII. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectromètre RMN Bruker Avance 200 MHz pour la RMN ^{1}H et avec des spectromètres RMN Bruker Avance 500 et 300 MHz respectivement pour la RMN ^{19}F et la RMN ^{31}P.

IX. Spectroscopie UV-Visible

Les caractérisations par spectroscopie UV–visible en phase liquide ont été effectuées avec un spectromètre Varian Cary 5000 dans une gamme allant de 400 à 800 cm^{-1} dans une cellule en quartz d'1 cm de longueur.

X. Spectroscopie de photoelectrons induits par rayons X (XPS)

Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Omicron (ESCA+), en utilisant une source de rayons X Al Kα (hν = 1486,6 eV) et équipé d'un canon à électrons. Les énergies de liaisons ont ensuite été calibrées par rapport au pic du Ti $2p_{3/2}$ (énergie de liaison = 458,6 eV). Tous les spectres ont été traités en utilisant le logiciel Casa XPS (version 2.3.17dev6.2y).

XI. Titrations Karl-Fisher

Les teneurs en eau des LIs à base de sels d'imidazolium ont été mesurées par titrations Karl-Fischer avec un Titrateur coulométrique Titroline KF trace de la société SCHOTT Instruments.

XII. Viscosité

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un viscosimètre AntonPaar (AMVn Automated Micro Viscometer).

RESUME

Ces travaux portent sur l'élaboration de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique (LI). Ces sels liquides à température ambiante permettent d'ajuster les propriétés du solvant suivant la composition chimique du LI mis en jeu (sels d'imidazolium ou Deep Eutectic Solvent à base de chlorure de choline et urée). Ce type de solvant a permis la synthèse et le dépôt de nanoparticules (NPs) d'Au et Au-Pd sur TiO_2. Le type de LI utilisé influence la stabilité des NPs en solution, la force de l'interaction métal/support et la nanostructuration des particules bimétalliques. Les performances catalytiques en hydrogénation sélective du butadiène ont montré une amélioration de l'activité des catalyseurs monométalliques à base d'Au en présence de Pd, une promotion de l'activité des catalyseurs (mono-et bimétalliques) par des espèces phosphorées résiduelles issues du LI et une inhibition de l'activité par des espèces soufrées. Des supports TiO_2 ont également été préparés en milieu DES. L'utilisation de ce LI et d'un précurseur de Ti spécifique a permis de contrôler la texture et la structure du polymorphe obtenu (anatase, rutile ou mélange anatase-rutile). L'influence de la nature du support a été étudiée en oxydation du CO après dépôt d'Au par dépôt-précipitation à l'urée. Les catalyseurs Au/TiO_2 les plus actifs ont été obtenus pour des mélanges anatase-rutile, la proximité entre phases anatase et rutile menant à un optimum de réactivité et de stabilité.

ABSTRACT

This work deals with the elaboration of heterogeneous catalysts in ionic liquids (ILs). These salts, liquid at room temperature, were chosen because they permit to adjust the solvent properties depending on their chemical composition (imidazolium salts or Deep Eutectic Solvent based on choline chloride and urea). These solvents allowed the synthesis and deposition of Au and Au-Pd nanoparticles (NPs) on TiO_2. The IL nature controls the NPs stability in solution, the strength of the metal/support interaction and the nanostructuration of bimetallic particles. The catalysts performances, evaluated by selective hydrogenation, showed an increase in activity of the Au monometallic catalysts after addition of Pd, a promotion of the catalysts activity due to the presence of P residues from the ILs and an inhibition of the activity caused by S species. TiO_2 supports were also prepared in DES. The use of this IL, in addition to a specific Ti precursor, led to a textural and structural control of the obtained polymorphs (anatase, rutile or anatase-rutile mixture). The influence of the support type was studied in CO oxidation after Au deposition by urea deposition-precipitation. The most active Au/TiO_2 catalysts were obtained with anatase-rutile mixtures, the vicinity between anatase and rutile phases leading to an optimum activity and stability.