



**HAL**  
open science

# Synthèses assistées par micro-ondes et lumière de nanomatériaux pour la catalyse

Lionel Tinat

► **To cite this version:**

Lionel Tinat. Synthèses assistées par micro-ondes et lumière de nanomatériaux pour la catalyse. Catalyse. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS386 . tel-03001283

**HAL Id: tel-03001283**

**<https://theses.hal.science/tel-03001283>**

Submitted on 12 Nov 2020

**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.



**SORBONNE  
UNIVERSITÉ**



## Sorbonne Université

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris*

*Laboratoire de Réactivité de Surface*

# **Synthèses assistées par micro-ondes et lumière de nanomatériaux pour la catalyse**

Présentée par **Lionel TINAT**

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Olivier DURUPHTY et Laurent DELANNOY

Présentée et soutenue publiquement le 12 juillet 2019

Devant un jury composé de :

PETIT Corinne	Professeure de l'Université de Strasbourg	Rapportrice
TOUPANCE Thierry	Professeur de l'Université de Bordeaux	Rapporteur
DELVILLE Marie-Hélène	Directrice de Recherche, CNRS	Examinatrice
PEYRE Véronique	Maitre de conférences, Sorbonne Université	Examinatrice
CARRIÈRE David	Cadre scientifique des EPIC, CEA Saclay	Invité
DELANNOY Laurent	Maitre de conférences, Sorbonne Université	Encadrant
DURUPHTY Olivier	Maitre de conférences, Sorbonne Université	Directeur de thèse







# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : Les matériaux pour la catalyse .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>I- Zoom sur l'oxydation de CO .....</b>	<b>13</b>
1) Généralités .....	13
2) Adsorption des réactifs.....	15
3) Catalyse par des nanoparticules d'or : effet de taille et échanges électroniques.....	18
4) Considérations générales sur le mécanisme d'oxydation de CO.....	21
5) Comparaison entre les supports.....	25
6) Bilan .....	33
<b>II- Méthodes de synthèses .....</b>	<b>34</b>
1) Synthèses des supports .....	34
2) Méthodes de dépôts de la phase active.....	51
<b>Conclusion générale : philosophie de travail .....</b>	<b>59</b>
<b>Références .....</b>	<b>62</b>
<b>Chapitre 2 : Synthèses assistées par micro-ondes de nanoparticules d'oxydes.....</b>	<b>71</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>I- Synthèses de dioxyde de cérium .....</b>	<b>75</b>
1) Analyse critique de la littérature .....	75
2) Synthèses à partir de Ce(IV) .....	77
3) Synthèses à partir de Ce(III).....	80
4) Impact des paramètres de chauffage .....	89
5) Impact des paramètres chimiques .....	92
6) Bilan et perspectives.....	98
<b>II- Synthèses de dioxyde de titane.....</b>	<b>100</b>
1) Etat de l'art .....	100
2) Synthèses par la voie Ti(IV).....	102
3) Synthèses par la voie Ti(III) .....	110
<b>III- Synthèses de dioxyde d'étain .....</b>	<b>129</b>
1) Etat de l'art sur les synthèses de SnO <sub>2</sub> .....	129
2) Synthèses en réacteur fermé.....	131
3) Synthèses en flux .....	138
<b>Conclusion générale du chapitre .....</b>	<b>143</b>
<b>Références .....</b>	<b>144</b>

<b>Chapitre 3 : Vers la compréhension des mécanismes de formation de nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.</b>	<b>149</b>
<b>Introduction</b>	<b>151</b>
<b>I- La chimie de l'étain en solution aqueuse : état de l'art</b>	<b>151</b>
1) Spéciation de l'étain en solution aqueuse	151
2) Mécanisme de formation de nanoparticules	153
<b>II- Spéciation de la solution initiale</b>	<b>154</b>
1) Spéciation des solutions sans acide chlorhydrique	154
2) Spéciation des solutions en présence d'acide chlorhydrique	170
<b>III- Suivi cinétique de la formation des nanoparticules</b>	<b>175</b>
1) Formation de nanoparticules de SnO <sub>2</sub> dans l'eau	175
2) Formation de nanoparticules de SnO <sub>2</sub> en présence d'acide chlorhydrique	185
3) Bilan mécanistique	193
<b>Conclusion générale du chapitre</b>	<b>194</b>
<b>Références</b>	<b>195</b>
<b>Chapitre 4 : Les hétérostructures et la catalyse</b>	<b>197</b>
<b>I- Dépôt précipitation à l'urée : la méthode de référence</b>	<b>199</b>
1) Protocole expérimental	199
2) Préparation & caractérisation des catalyseurs	199
3) Test catalytique	204
4) Bilan	211
<b>II- Photo-dépôt d'or sur des nanoparticules préformées</b>	<b>212</b>
1) Mise en œuvre expérimentale	212
2) Optimisation du procédé de photo-dépôt d'or sur des particules de TiO <sub>2</sub> P25	213
3) Influence de quelques paramètres	217
4) Photo-dépôt sur les nanoparticules de TiO <sub>2</sub> synthétisées	233
<b>Conclusion générale du chapitre</b>	<b>239</b>
<b>Références</b>	<b>240</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>243</b>
<b>Annexe 1 : Techniques expérimentales</b>	<b>249</b>
<b>Annexe 2 : Analyse chimique des composés à base de titane</b>	<b>252</b>
<b>Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption X</b>	<b>255</b>
<b>Annexe 4 : Diffusion des rayons X aux petits angles</b>	<b>266</b>
<b>Annexe 5 : Catalyse</b>	<b>277</b>

## Introduction générale :






























Le XIXe siècle marque le début du concept de protection de la nature. En effet, l'exploration du monde et l'essor des sciences naturelles en opposition avec les premières révolutions industrielles ont incité certains intellectuels de l'époque à s'exprimer sur les risques de l'activité humaine pour la planète. Par exemple, Victor Hugo déclarait déjà : « c'est une triste chose de songer que la nature parle et que le genre humain ne l'écoute pas ». Après des dizaines d'années d'immobilisme, l'écologie fait son apparition dans les politiques internationales dans les années 1970 avec les premiers programmes de recherche et conférences sur le sujet. Il faudra attendre 1997 et le protocole de Kyoto pour que les mentalités commencent à changer face aux multiples alertes de la communauté internationale sur l'impact de l'homme sur la planète. Depuis, de nombreuses politiques visant à réduire la quantité de gaz à effet de serre dans notre atmosphère ainsi que la réduction des principaux polluants dans l'air ont été mises en place. L'accord de Paris visant à réduire le réchauffement climatique à moins de 2 °C d'ici 2100, approuvé en décembre 2015 est un tournant dans l'histoire puisqu'il s'agit du premier texte élaboré par l'ensemble des pays membre de l'ONU.

En parallèle de la réduction des émissions des gaz à effet de serre, la réduction des principaux polluants est un enjeu majeur pour notre société. L'Union Européenne a fixé des normes sanitaires<sup>1</sup> pour les principaux polluants obligeant les Etats membres à mettre en place une surveillance de la qualité de l'air, la transparence vis-à-vis des populations et le respect de ces normes. De plus, la directive de 2016<sup>2</sup> fixe les objectifs de réductions d'émission de ces polluants. Les principaux polluants primaires sont les oxydes d'azote (NO + NO<sub>2</sub>), le dioxyde de soufre, les hydrocarbures, le monoxyde de carbone, les particules fines et les métaux lourds. La France a respecté les directives européennes et a réduit les émissions de tous les polluants concernés (Tableau 1) comme l'atteste le bilan de la qualité de l'air extérieur de 2017<sup>3</sup>. Même si la tendance générale est à la baisse, certains composés restent à des taux élevés et des normes sont toujours dépassées dans certaines agglomérations.

Plus précisément, en prenant pour exemple le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote, les émissions respectives de ces polluants ont été réduites de 37 % et 24 % entre 2010 et 2018 (Source Airparif : Données mesurées au niveau du boulevard périphérique à Auteuil). Les taux sont ainsi passés, pour le monoxyde de carbone, de 703 µg/m<sup>3</sup> (maximum enregistré à 3400 µg/m<sup>3</sup>) en 2010 à 443 µg/m<sup>3</sup> (maximum enregistré à 2500 µg/m<sup>3</sup>) en 2018 pour des seuils d'alerte à 10 000 µg/m<sup>3</sup>. De même, pour les oxydes d'azote, les taux sont passés 359 µg/m<sup>3</sup> à 279 µg/m<sup>3</sup> pour des seuils d'alerte de 400 µg/m<sup>3</sup>. Même si ces chiffres montrent que les concentrations sont en dessous des seuils d'alerte, il faut continuer de travailler dans le sens d'une diminution permanente de ces composés toxiques. En effet, la pollution pose des problèmes de santé publique et possède un coût énorme pour notre pays. Et nous considérons ici seulement la situation française, probablement bien meilleure que beaucoup de pays à travers le monde.

La production de polluants secondaires comme l'ozone provient notamment de la présence de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote dans l'atmosphère<sup>4</sup>. Celui-ci est protecteur contre le rayonnement UV à haute altitude mais au sol il devient

irritant pour les yeux et l'appareil respiratoire et a un effet néfaste pour la végétation. L'année 2018 a été un record en termes de pollution à l'ozone et c'est donc un problème actuel.



	Principales sources primaires anthropiques	Tendances concentrations	Respect de la réglementation en 2017	Nombre d'agglomérations en dépassement en 2017
SO <sub>2</sub>				0
NO <sub>2</sub>				12
O <sub>3</sub>		ns		28
PM <sub>10</sub>				3
PM <sub>2.5</sub>				0
CO				0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>				0
As		nd		0
Cd		nd		0
Ni		nd		2
Pb		nd		0
B[a]P		nd		2

**Tableau 1** : Tableau récapitulatif des dépassements des normes réglementaires en 2017 pour les principaux polluants. D'après (3).

Dans ce contexte, comment les scientifiques peuvent-ils répondre à cette problématique et quels sont les leviers sur lesquels nous pouvons jouer ?

La provenance de ces polluants peut nous indiquer quelles sont les pistes pour la science et la société pour améliorer la situation. Le monoxyde de carbone provient essentiellement de combustions incomplètes de carburants ou de bois et donc majoritairement des installations domestiques et du transport routier. De la même façon, les oxydes d'azote sont issus majoritairement du transport routier.

Actuellement, l'industrie automobile est un des domaines où les évolutions sont les plus significatives pour la dépollution. En effet, les premiers pots catalytiques développés par General Motors en 1974 ne traitaient au départ que les réactions d'oxydation de CO et des hydrocarbures. En 1993, une directive est publiée pour l'utilisation systématique d'un pot catalytique à la sortie des véhicules automobiles dans l'Union Européenne. Depuis les constructeurs automobiles se sont concentrés sur l'amélioration de ces pots qui ont maintenant un triple rôle : réduction des NOx, oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures. Deux technologies, relativement matures, existent en fonction du moteur utilisé<sup>5</sup> :

-  Pour les moteurs à essence, un pot catalytique « trois voies » est utilisé. Trois métaux nobles sont présents à l'intérieur de ce type de pot, le platine, le palladium et le rhodium. Ces trois métaux sont actifs pour l'oxydation de CO et des hydrocarbures tandis que seul le rhodium permet de réduire les NOx.
-  Pour les moteurs à Diesel, le système est plus complexe car l'atmosphère à la sortie est plus oxydante que dans les moteurs à essence. Un pot avec deux convertisseurs en série est préféré, le premier permettant de réaliser les réactions d'oxydation (avec du platine et/ou du palladium) et un second pour réduire les NOx (réduction par l'ammoniaque catalysée par des zéolithes échangées au cuivre)<sup>6</sup>. La source

d'ammoniacale est obtenue par décomposition d'une solution aqueuse d'urée appelée « Adblue ».

Une des améliorations majeures dans le domaine de la dépollution catalytique et de la catalyse en général est l'utilisation et la maîtrise de la synthèse de nanoparticules de métaux précieux supportées sur des oxydes de métaux de transition. Les nanoparticules présentent un rapport surface/volume nettement plus important que les phases massives et ainsi, elles présentent des activités nettement supérieures à masse de catalyseurs constante. Le choix judicieux du support a également permis d'améliorer la stabilité et l'efficacité des catalyseurs.

Depuis une vingtaine d'années, la communauté scientifique s'intéresse aux réactions d'oxydation de CO et de réduction des NOx *via* l'utilisation de matériaux à l'échelle nanométrique et cet intérêt est en constante augmentation. Sur la période 2010-2018, 39770 articles scientifiques sont recensés avec les mots clés « CO oxidation » avec 3500 en 2010 contre 6000 environ en 2018. En effet, des études fondamentales sont nécessaires pour comprendre le fonctionnement des catalyseurs afin de les optimiser.

De manière plus générale, l'exemple de la réduction des polluants de notre atmosphère, par l'utilisation de phases actives nanométriques dispersées sur un support, s'inscrit tout à fait dans les problématiques actuelles de la science des matériaux. Beaucoup d'applications, comme par exemple la photocatalyse, le médical, l'optique, l'électronique nécessitent une compréhension avancée des matériaux employés, au niveau de la synthèse et des propriétés.

La maîtrise de la synthèse des matériaux implique tout d'abord de comprendre les paramètres physico-chimiques qui régissent cette synthèse. Dans le domaine de la synthèse des matériaux, peu sont obtenus en mélangeant simplement des réactifs sans apporter une source d'énergie. Celle-ci permet d'obtenir le produit souhaité dans un temps raisonnable mais elle impacte notablement les caractéristiques structurales des matériaux obtenus. La manière même d'apporter cette énergie a son importance et celle que nous connaissons le mieux, le chauffage par conduction (au four, bain de sable, bain-marie ...) contraint la variété des produits qu'il est possible d'obtenir. En effet, ces méthodes conventionnelles présentent certaines limitations. Par exemple, il est parfois difficile d'obtenir un contrôle précis de la température et de la pression au sein du milieu réactionnel. De plus, l'homogénéité des méthodes de chauffage traditionnelles, n'est pas toujours assurée et les rampes de température sont souvent lentes. Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergies, plus rapides, plus homogènes, plus ciblées va ouvrir de nouvelles voies de synthèses et permettre d'obtenir de nouveaux matériaux. Le contrôle précis de la taille et de la morphologie des nanoparticules nécessite de travailler dans des conditions les plus homogènes possibles. Des rampes de température rapides peuvent changer les cinétiques de nucléation/croissance et permettre d'obtenir de nouvelles gammes de taille et de nouvelles morphologies. Enfin, la stimulation sélective de certaines composantes d'un mélange hétérogène et donc réaliser une activation localisée pourra donner des produits notablement différents.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur la préparation de nanomatériaux métal/oxyde de tailles et morphologies contrôlées. Pour cela, nous avons

entrepris d'explorer l'utilisation de stimuli originaux que sont les micro-ondes et la lumière. Le choix de ces stimuli et de leur apport potentiel pour la synthèse, notamment pour la production significative de matériaux, sera exposé en détail dans la première partie de ce manuscrit.

Depuis les travaux précurseurs de *Haruta et al* en 1987<sup>7</sup>, l'or a démontré, malgré son coût élevé, des performances prometteuses dans de nombreuses réactions catalytiques comme les réactions d'oxydation totale de composés organiques volatils, les réactions d'hydrogénation sélective et l'oxydation de CO. Pour cette dernière, il s'agit du premier métal à avoir catalysé la réaction à température ambiante avec des conversions remarquables. La maîtrise de la dispersion de l'or, ainsi que le choix du support sont des paramètres clés pour cette réaction. C'est sur ce métal que nous avons décidé de travailler au cours de ce travail de thèse. En effet, nous avons cherché à préparer des nanoparticules d'or dispersées sur des supports oxydes de propriétés distinctes et à évaluer les matériaux obtenus pour la réaction d'oxydation de CO.

De nombreux challenges restent encore à relever pour cette réaction et des points de compréhension fondamentale restent à clarifier comme nous le verrons également dans le premier chapitre.

Au cours de cette étude, nous avons tenté de répondre à des questions très générales :

- (i) Peut-on, à travers l'utilisation de stimuli originaux, obtenir en quantité significative des catalyseurs d'or supportés sur oxyde ?
- (ii) Améliore-t-on alors *via* ces conditions de synthèses leurs efficacités et/ou leurs stabilités par rapport à d'autres méthodes de synthèses? Quels sont les mécanismes de formation des matériaux dans ces conditions ?
- (iii) Quel est le rôle du support dans cette réaction ? Peut-il impacter l'activité catalytique en fonction de sa morphologie et de sa taille ?

Les réponses à ces questions nécessitent, dans une première étape, de contrôler la synthèse des nanoparticules de support et de comprendre les mécanismes qui mènent à leurs formations. Cette partie sera l'objet des chapitres 2 et 3 à travers trois supports que sont le dioxyde de titane, le dioxyde de cérium et le dioxyde d'étain. Le potentiel industriel de ces trois oxydes est très élevé et nous avons cherché à montrer la faisabilité de synthèses assistées par micro-ondes en flux continu dans le chapitre 2. Une étude *in situ* sous rayonnement synchrotron a également été mise en œuvre, pour la première fois dans un four à micro-ondes, pour sonder les mécanismes de formation des nanoparticules d'oxydes d'étain et c'est ce qui sera exposé dans le Chapitre 3.

La dernière partie de ce travail se consacre à la combinaison originale des micro-ondes et de la lumière UV pour la réalisation de catalyseurs or/oxyde. Une comparaison avec une méthode de dépôt chimique plus conventionnelle a été entreprise afin de valider la viabilité des matériaux obtenus.

## Références :

- (1) Parlement Européen; Conseil de l'Union Européenne. *Directive 2008/50/Ce Du Parlement Européen Concerant La Qualité de l'air Ambiant et Un Air Pur En Europe*; 2008.
- (2) Conseil de l'Union Européenne; Parlement Européen. *Directive 2016/2284 Du Parlement Européen Concernant La Réduction Des Émissions Nationales de Certains Polluants Atmosphériques*; 2016.
- (3) Commissariat général au développement durable. *Bilan de La Qualité de l'air En France En 2017*; 2018.
- (4) AirParif. *Dossier : L 'ozone Sous Toutes Ses Coutures*; 2013.
- (5) Duprez, D. Procédés d'oxydation Totale -Dépollution Automobile et Traitements de l'air et de l'eau. *Tech. l'ingénieur* **2013**.
- (6) Uzio, D. Catalyse Hétérogène Dans Les Procédés Industriels. *Tech. l'ingénieur* **2018**, J1255, 1–18.
- (7) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far below 0 °C. *Chem. Lett.* **1987**, 405–408.





# **Chapitre 1**

---

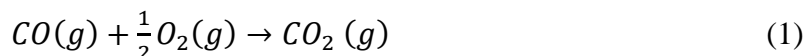
**Les matériaux pour l'oxydation de CO**

# Sommaire

<b>Introduction :</b> .....	<b>13</b>
<b>I- Zoom sur l'oxydation de CO</b> .....	<b>13</b>
<b>1) Généralités</b> .....	<b>13</b>
<b>2) Adsorption des réactifs</b> .....	<b>15</b>
2.1) Adsorption du CO .....	15
2.2) Adsorption de O <sub>2</sub> .....	17
<b>3) Catalyse par des nanoparticules d'or : effet de taille et échanges électroniques</b> .....	<b>18</b>
<b>4) Considérations générales sur le mécanisme de l'oxydation de CO</b> .....	<b>21</b>
4.1) Rappels généraux .....	21
4.2) Mécanismes proposés pour l'or supporté.....	22
<b>5) Comparaison entre les supports</b> .....	<b>25</b>
5.1) Propriétés du support .....	25
5.2) Phases de l'oxyde .....	29
5.3) Taille et anisotropie de l'oxyde .....	30
<b>6) Bilan</b> .....	<b>33</b>
<b>II- Méthodes de synthèses</b> .....	<b>34</b>
<b>1) Synthèses des supports</b> .....	<b>34</b>
1.1) Formation d'oxydes en solution aqueuse .....	34
1.1.1- Généralités.....	34
1.1.2- Formation d'un solide.....	35
1.1.3- Induire une morphologie .....	41
1.1.4- Les synthèses hydrothermales .....	43
1.2) La synthèse micro-onde : une méthode de choix .....	44
1.2.1- Principe, avantages et exemples .....	44
1.2.2- La synthèse en flux continu .....	48
1.2.3- Bilan sur les synthèses d'oxydes .....	51
<b>2) Méthodes de dépôts de la phase active</b> .....	<b>51</b>
2.1) Méthodes de dépôts chimiques .....	52
2.1.1- Présentation et comparaison des méthodes usuelles .....	52
2.1.2- Mécanisme du dépôt-précipitation à l'urée pour la préparation de catalyseurs d'or .....	55
2.2) Une méthode alternative : le photo-dépôt .....	56
<b>Conclusion générale : philosophie de travail</b> .....	<b>59</b>
<b>Références :</b> .....	<b>62</b>

## Introduction :

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'oxydation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> selon (1).



C'est une réaction qui présente beaucoup d'enjeux comme par exemple le réformage du gaz naturel pour produire H<sub>2</sub> ou encore l'oxydation partielle des coupes pétrolières où l'on produit un gaz de synthèse riche en CO. Elle a été intensivement étudiée par le monde académique car, outre les enjeux qu'elle représente, c'est une réaction dite modèle par la simplicité de son bilan réactionnel. Malgré cette simplicité, c'est une réaction complexe puisque de nombreux mécanismes peuvent intervenir qui dépendent en premier lieu des métaux utilisés et du mode d'adsorption des réactifs sur ces derniers mais aussi du support utilisé, de la température d'étude, etc.. Duprez *et al*<sup>1</sup> ont rassemblé les données sur l'oxydation de CO sur des oxydes de cobalt, de cérium, de cuivre comme phase active ou autres oxydes ce qui ne sera pas exposé dans ce manuscrit.

La catalyse redox, c'est-à-dire impliquant au moins une étape d'oxydation dans le cycle, sera discutée dans ce chapitre, par opposition, par exemple, à la catalyse acido-basique pour les réactions de craquage. Les matériaux utilisés dans les procédés redox sont généralement des métaux nobles et/ou des oxydes, sous forme massive ou de nanoparticules supportées. Ces dernières prennent une part de plus en plus importante de la production de catalyseurs<sup>2</sup>, notamment lorsque les phases actives utilisées présentent des coûts élevés, comme le platine ou le palladium. L'utilisation d'un support permet en effet une bonne dispersion de la phase active<sup>3</sup> et de limiter les phénomènes de frittage (grossissement des nanoparticules). Les supports peuvent également participer à l'acte catalytique soit en activant par coordination un des réactifs soit en participant directement à la réaction.

Dans ce chapitre, nous allons aborder différents aspects de la réaction d'oxydation de CO, tout d'abord avec des considérations générales sur les matériaux utilisés pour réaliser cette réaction qui seront suivies d'une discussion autour des méthodes de synthèses qui permettent de maîtriser l'élaboration des catalyseurs ce qui permettra finalement d'exposer les choix scientifiques de cette étude. L'accent sera mis particulièrement sur les matériaux utilisés durant la thèse.

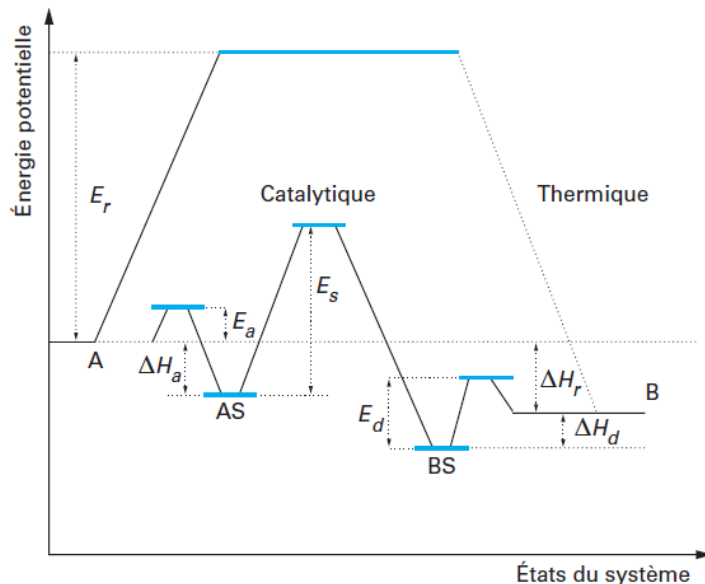
## I- Zoom sur l'oxydation de CO

### 1) Généralités

La catalyse correspond à l'action sur la cinétique d'une réaction chimique d'une substance liquide, solide ou gazeuse, appelée catalyseur. Ce catalyseur diminue l'énergie d'activation de la réaction et accélère la vitesse de cette dernière sans faire partie du bilan réactionnel. Le chemin réactionnel est donc différent en présence d'un catalyseur. L'équilibre thermodynamique de la réaction n'est pas modifié par le catalyseur et la catalyse ne permet pas de réaliser une réaction impossible thermodynamiquement dans des conditions réactionnelles données.

Il existe deux grandes catégories de procédés catalytiques : les procédés homogènes et les procédés hétérogènes qui sont ceux qui nous intéresseront dans ce travail. De nos jours, la catalyse hétérogène représente près de deux tiers des procédés catalytiques industriels<sup>4</sup>. Les catalyseurs engagés sont généralement sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. Lors de la catalyse hétérogène (Figure 1), le catalyseur est impliqué au minimum dans trois étapes élémentaires<sup>5</sup> :

- (i) Tout d'abord, d'après le postulat de Taylor<sup>6</sup>, un processus catalytique ne peut avoir lieu que si au moins un des réactifs est adsorbé à la surface du catalyseur. Il s'agit d'une adsorption chimique (ou chimisorption), c'est-à-dire la formation de liaisons chimiques entre les sites de surface métalliques et le réactif (à opposer à la physisorption). L'étape d'adsorption est une étape qui présente une énergie d'activation (notée  $E_a$  sur la Figure 1), pas nécessairement rapide et qui peut donc être limitante. De plus, l'espèce formée ne doit pas être trop stabilisée pour éviter de rester bloquée à cette première étape ( $\Delta H_a$  relativement faible).
- (ii) Ensuite, il y a la transformation de l'espèce A en espèce B soit par l'action d'un autre réactif adsorbé soit par l'action d'un réactif de la phase gaz ou liquide. Dans le premier cas, les deux réactifs peuvent être sur des sites équivalents de la surface du catalyseur ou sur des sites différents. Cela peut être notamment le cas lorsqu'il y a des interfaces, par exemple, métal/oxyde sur le catalyseur. D'un autre côté, il suffit, pour certaines réactions, qu'un seul des deux réactifs soit adsorbé pour permettre d'abaisser suffisamment l'énergie d'activation.
- (iii) Finalement, la dernière étape correspond à la désorption du produit B qui peut également être lente et alors entraîner un empoisonnement du catalyseur par les produits de réactions.



**Figure 1 :** Principe schématisé de l'effet d'un catalyseur sur le chemin réactionnel d'une réaction modèle  $A \Rightarrow B$  (d'après Guinet et Naccache<sup>5</sup>).  $E_a$ ,  $E_s$  et  $E_d$  correspondent respectivement aux énergies d'activation correspondant à l'adsorption, la transformation des réactifs et la désorption. Les grandeurs  $\Delta H_a$ ,  $\Delta H_r$  et  $\Delta H_d$  correspondent aux enthalpies d'adsorption, de réaction et de désorption.

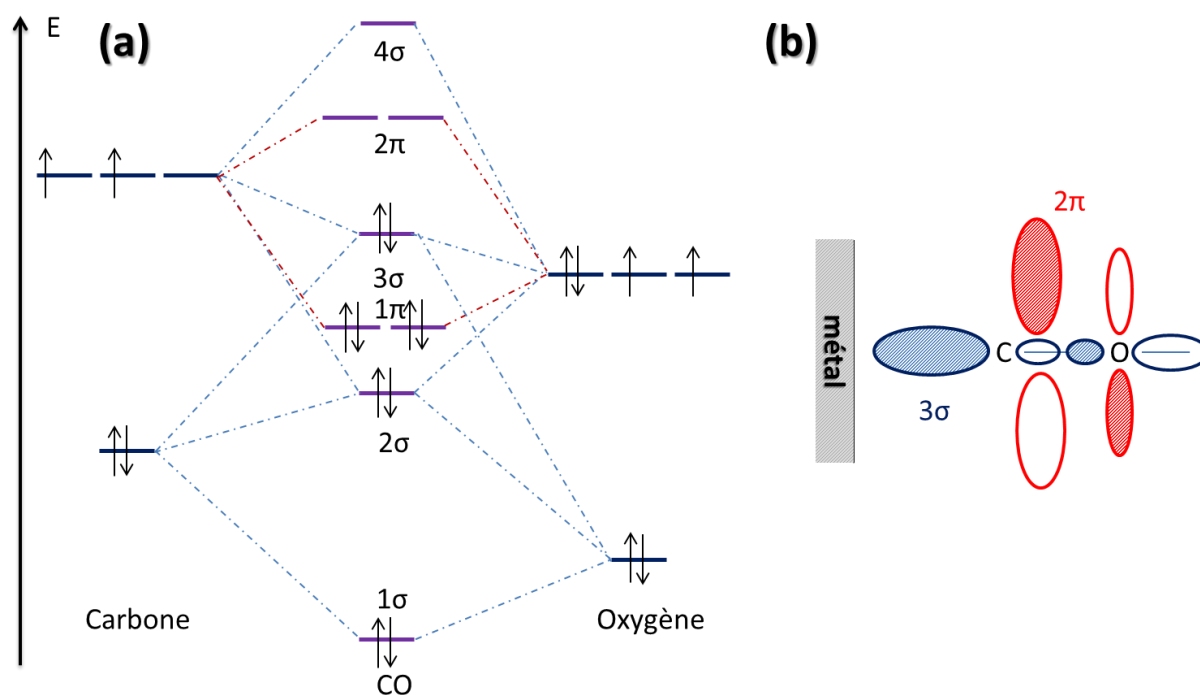
Pour maîtriser au mieux le procédé catalytique, il faut ainsi caractériser quels sont les sites de surface où les réactifs s'adsorbent, identifier les intermédiaires réactionnels, les étapes élémentaires qui peuvent être limitantes et comment peut-on à travers le choix des matériaux aller vers des catalyseurs plus efficaces.

## 2) Adsorption des réactifs

### 2.1) Adsorption du CO

Il existe deux types de chimisorption de réactifs sur des surfaces : la chimisorption moléculaire ou la chimisorption dissociative faisant intervenir deux sites de surfaces. Il est communément admis que l'adsorption du CO sur les surfaces métalliques ressemble beaucoup à l'interaction existant dans les complexes carbonylés de métaux de transition.

La molécule de CO a un caractère  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur relativement fort. La dernière orbitale occupée est la  $3\sigma$  et elle intervient dans la liaison avec le métal (Figure 2a). La première vacante, de type  $\pi$ , est proche en énergie et participe également à la liaison M-CO puisque il y a rétrodonation des électrons d du métal vers les orbitales de CO (une représentation schématique de ces orbitales est donnée Figure 2b). Il en résulte une liaison M-C généralement forte et une liaison CO affaiblie ce qui permet de suivre facilement la coordination par spectroscopie infrarouge. La chimisorption de CO n'est généralement pas dissociative car cette dissociation est coûteuse en énergie (l'énergie de liaison est de  $1070 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). La géométrie avec laquelle le CO s'adsorbe sur les surfaces dépend du métal et des faces cristallographiques exposées et donc de la densité atomique ainsi que du taux de couverture de la surface métallique<sup>7</sup>.



**Figure 2 :** (a) Diagramme d'orbitales moléculaires de CO ; (b) Représentation schématique des orbitales  $3\sigma$  (en bleu) et  $2\pi$  (en rouge). Par souci de clarté, une seule des deux orbitales  $2\pi$  est dessinée, l'autre étant perpendiculaire au plan de la feuille.

Les études sur l'or sont relativement récentes étant donné que l'oxydation de CO sur des nanoparticules d'or a été montrée par Haruta *et al*<sup>8</sup> à la fin des années 1980.

Thermodynamiquement, la chaleur de chimisorption de CO sur l'or est plus faible que pour les autres surfaces métalliques (voir Tableau 1), traduisant de manière générale, une faible interaction molécule-substrat. Ces chaleurs d'adsorption diminuent de manière générale avec le taux de couverture. Les valeurs des chaleurs de chimisorption sont plus élevées pour des nanoparticules supportées comme le montrent certaines études<sup>9,10</sup>. Cela peut s'expliquer par la proportion plus importante d'atomes sous coordonnés qui lient plus fortement le CO et donc la chaleur d'adsorption est d'autant plus élevée que la particule est petite.

Ensuite, il est admis que l'adsorption du CO est rapide puisque Haruta *et al*<sup>11</sup> ont estimé pour de l'or supporté sur TiO<sub>2</sub> des énergies d'activation faible (de l'ordre de 20 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup> en dessous de 25 °C et quasiment nulle au-dessus pour une gamme de 50 à 170 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le platine). En conclusion, l'étape d'adsorption du CO sur les surfaces d'or n'est pas l'étape limitante pour l'oxydation de CO étant donné que les énergies d'activation sont faibles sur les surfaces d'or.

Surface métallique	Chaleur d'adsorption Q (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à faible taux de couverture	Référence
Pt (111)	138	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Pt (100)	134	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Pt (110)	109	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Pd (111)	142	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Pd (100)	153	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Pd (110)	168	Engel <i>et al</i> <sup>7</sup>
Au (111)	54	Yim <i>et al</i> <sup>12</sup>
Au (100)	58	Pritchard <i>et al</i> <sup>13</sup>
Au (110)	46	Goodman <i>et al</i> <sup>14</sup>
Au/TiO <sub>2</sub>	64	Chandler <i>et al</i> <sup>9</sup>
Au/TiO <sub>2</sub>	74	Bianchi <i>et al</i> <sup>10</sup>

**Tableau 1** : Chaleurs d'adsorption sur des surfaces métalliques déterminées à des faibles taux de couverture de CO (c'est-à-dire  $\theta < 1/3$ )

A ce stade, nous pouvons nous demander si le CO peut aussi s'adsorber ou non sur le support ?

Les chaleurs d'adsorption ont été rassemblées par Vayssilov *et al*<sup>15</sup> pour certains oxydes et les ordres de grandeurs sont relativement proches des valeurs obtenues pour l'or. En revenant sur le diagramme d'orbitales moléculaires de CO, une liaison forte est assurée par une rétrodonation importante dans les orbitales 2 $\pi$  du CO. On peut donc supposer en prenant par exemple le cas extrême de TiO<sub>2</sub> où le Ti<sup>4+</sup> est en configuration d<sup>0</sup> que la liaison Ti-CO sera beaucoup moins forte que dans le cas des surfaces métalliques. De plus, les études par spectroscopie infrarouge à température ambiante et au-delà sur les métaux supportés<sup>9,10</sup> (Au/TiO<sub>2</sub>) montrent des pics correspondant seulement à la liaison Métal-CO. Au contraire, pour des températures autour de -150 °C, Yates *et al*<sup>16</sup> ont montré la présence d'un mélange de CO adsorbé à la fois sur le TiO<sub>2</sub> et sur l'or et nous en discuterons plus tard dans le chapitre.

## 2.2) Adsorption de O<sub>2</sub>

Contrairement à l'adsorption du CO, celle du dioxygène (O<sub>2</sub>) est plus compliquée. En effet, O<sub>2</sub> peut s'adsorber soit de manière moléculaire soit de manière dissociative ce qui suppose la présence de deux atomes métalliques adjacents et donc d'un environnement approprié. La pression partielle en O<sub>2</sub> ou la température de travail sont des paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour orienter vers une de ces possibilités<sup>7</sup>. La formation d'oxyde en surface est peu probable dans le cas des métaux nobles et elle intervient à des températures élevées<sup>7</sup>. Il a été montré que la chimisorption de O<sub>2</sub> est dissociative sur Pd, Pt et Rh.

Trapnell *et al*<sup>17</sup> ont étudié, en 1960, l'adsorption de O<sub>2</sub> sur certaines surfaces métalliques polycristallines comme le platine et le palladium. Les valeurs de chaleur d'adsorption trouvées pour ces surfaces métalliques sont respectivement 272 et 286 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui est nettement plus élevé que pour l'adsorption de CO. Des calculs de DFT beaucoup plus récents<sup>18</sup> sur des surfaces (211) ont confirmé la tendance trouvée par Trapnell mais avec des valeurs plus faibles (209 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le platine et 116 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le palladium).

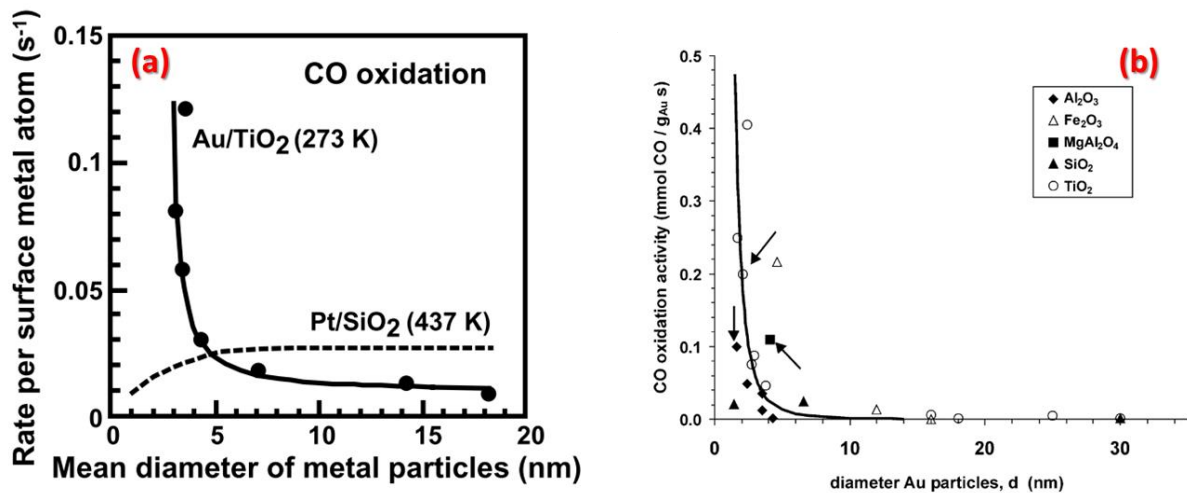
De plus, il a été constaté que CO s'adsorbe plus vite<sup>19</sup> que O<sub>2</sub> sur les surfaces métalliques ce qui diminue l'accessibilité des sites métalliques<sup>1</sup>. L'adsorption de O<sub>2</sub> n'est donc pas une étape facile et peut très bien être limitante. Ceci est d'autant plus vrai sur les surfaces d'or puisqu'il n'y a pas d'adsorption de O<sub>2</sub> à température ambiante même sous des pressions élevées d'oxygène<sup>11,20,21,22</sup>. Par ailleurs, des calculs de DFT ont montré une chaleur d'adsorption négative qui suggère que l'adsorption est impossible<sup>18</sup>. Ce constat a soulevé de nombreux débats sur le mécanisme de l'oxydation de CO sur des catalyseurs d'or supportés et notamment à propos du rôle du support sur l'activation du dioxygène, de la nature des atomes d'or à l'interface or/support et la possibilité ou non d'adsorber le dioxygène sur les atomes métalliques sous coordonnés.

Le mode d'adsorption de O<sub>2</sub> sur les catalyseurs d'or est d'ailleurs toujours l'objet de débat. L'adsorption dissociative est très peu probable à cause de l'énergie d'activation très élevée sur l'or<sup>21</sup>. Haruta et ses collaborateurs<sup>23</sup> ont réalisé des mesures de désorption programmée en température (TPD) montrant que le dioxygène est seulement présent sur TiO<sub>2</sub>, et que des quantités plus importantes sont fixées en présence de nanoparticules d'or. Ils proposent une adsorption sous forme de O<sub>2</sub><sup>-</sup> excluant ainsi l'adsorption dissociative. Iwasawa *et al*<sup>19</sup> et Behm<sup>24</sup> ont confirmé ces résultats par une étude «Temporal analysis of products» (TAP) sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> montrant ainsi que l'oxygène s'adsorbe de manière moléculaire sur le catalyseur. Liu *et al*<sup>25</sup> ont complété ces études par des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ces études ne permettent pas de généraliser ce phénomène d'adsorption à tous les systèmes puisque l'or sous coordonné pourrait également adsorber O<sub>2</sub> et nous y reviendrons dans la sous partie suivante.

### 3) Catalyse par des nanoparticules d'or : effet de taille et échanges électroniques

La réaction d'oxydation de CO est gouvernée en premier lieu par la taille et la dispersion de la phase active d'or sur le support.

Pour discuter de l'effet de la taille des nanoparticules d'or supportées sur l'activité catalytique, on peut commencer par citer les travaux d'Haruta qui a été le premier à préparer des petites particules d'or et à faire varier la taille de ces particules sur un support donné (Figure 3a)<sup>3</sup>. L'activité catalytique chute lorsque la taille des nanoparticules d'or augmente. Pour des tailles inférieures à 4 nm, elle augmente significativement et devient très intéressante. Dans ces travaux précurseurs, Haruta ne propose pas vraiment d'explication sur cette augmentation de l'activité.



**Figure 3 :** (a) Activité catalytique de l'oxydation de CO sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> en fonction de la taille des nanoparticules d'or, d'après Haruta<sup>26</sup>. (b) Activité catalytique pour l'oxydation de CO en fonction de la taille des nanoparticules d'or pour différents supports, d'après Nørskov *et al*<sup>27</sup>. La courbe noire représente une loi en 1/d<sup>3</sup>.

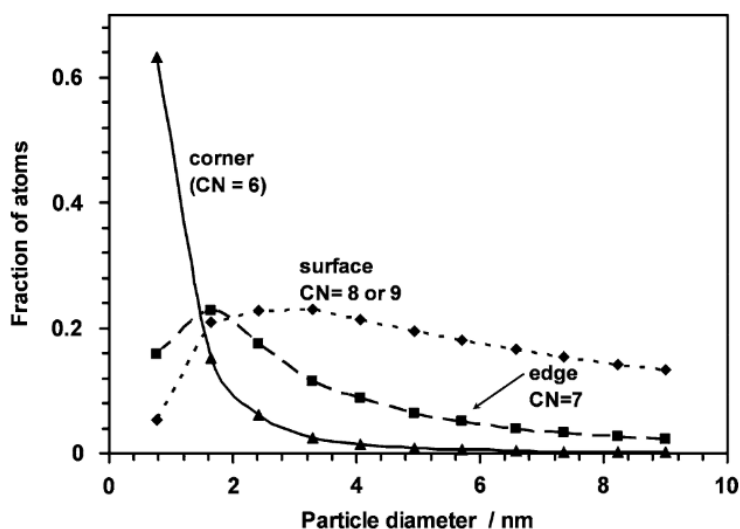
Nørskov *et al*<sup>27</sup> ont compilé leurs données et celles de la littérature pour l'oxydation de CO, sur différents supports, en fonction de la taille des nanoparticules d'or (Figure 3b). Ils constatent que deux ordres de grandeurs séparent l'activité catalytique entre des particules d'or de 20-30 nm et 2-4 nm. Ensuite, en prenant en compte que les méthodes de préparation des catalyseurs et que la mesure de l'activité catalytique dépendent fortement de chaque équipe, ils arguent que l'effet majoritaire sur l'activité est indépendant du support ou quasiment (une diminution de l'activité à taille donnée par un facteur 2 à 4) et que l'activité est donc gouvernée par la taille des nanoparticules d'or. Ils expliquent cet effet par l'augmentation de la proportion d'atomes sous coordonnés avec la diminution de la taille en se basant notamment sur des calculs de DFT réalisés sur des clusters d'or (13 atomes d'or). Ils montrent la facilité d'adsorption des réactifs sur les atomes sous coordonnés, notamment les atomes de coins. Ils ont ensuite estimé la proportion d'atomes sur les faces, les arêtes et les coins en fonction de la taille<sup>28</sup> pour appuyer leur argumentation et montrent que le nombre d'atomes de coins suit une loi en 1/d<sup>3</sup> (Figure 3b et Figure 4).

Quelques incohérences peuvent être soulignées dans ces travaux. En effet, au regard des discussions des paragraphes précédents, l'adsorption du dioxygène peut se produire



préférentiellement sur le support même pour des tailles de nanoparticules d'or inférieures à 4 nm ce qui va à l'encontre des propositions de Nørskov. De plus, la proportion d'atomes de coins (considérés comme ceux qui fixent significativement O<sub>2</sub>) reste faible pour des tailles entre 2 et 4 nm pour ne pas dire négligeable. Or les résultats expérimentaux proposés (Figure 3b) concernent justement des tailles dans cette gamme. De plus, des anomalies peuvent vite être repérées (Au/SiO<sub>2</sub> avec des tailles inférieures à 2 nm avec une très faible activité par exemple). Des calculs de DFT sur des clusters d'or comme argument est également très discutable étant donné que l'échange électronique entre le support et les nanoparticules d'or va être complètement différent. Le tableau dressé par Nørskov doit ainsi être nuancé mais il marque une progression dans la vision du sujet.

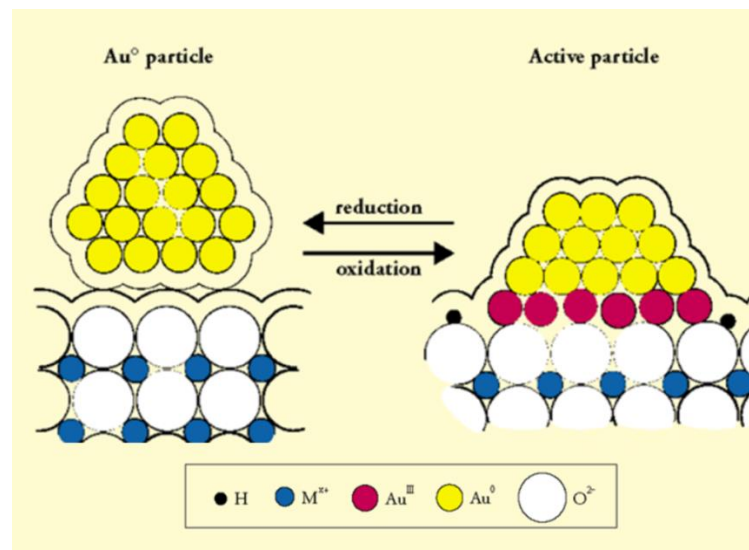
C'est justement cet échange électronique du support vers le métal ou l'inverse qui pourrait expliquer cette augmentation de l'activité. Cet échange électronique, qui dépend notamment de la taille des nanoparticules, est mis en évidence par de très nombreuses études invoquant des atomes Au<sup>δ+</sup><sup>29,30</sup> ou à l'inverse Au<sup>δ-</sup><sup>31,32</sup>.



**Figure 4 :** Evolution de la proportion d'atome d'or sous coordonnés avec la taille des nanoparticules d'or pour un octaèdre tronqué. D'après Nørskov *et al*<sup>28</sup>.

Brièvement, une charge partielle négative sur des atomes d'or a été mise en évidence grâce à des études combinant des expériences de désorption programmée en température et de spectroscopie IR et des calculs DFT sur des clusters d'or Au<sub>n</sub> avec (1 < n < 20) sur des surfaces de MgO riches en centres F (un électron localisé sur une lacune anionique). Sur de tels défauts, les clusters d'or sont très fortement ancrés sur la surface de MgO et un transfert de charge du support vers la particule métallique a lieu. Ainsi, l'or enrichi en électrons peut adsorber et activer le dioxygène par rétrodonation dans les orbitales π antiliantes du dioxygène ce qui expliquerait l'activité significative de ces clusters pour l'oxydation de CO. Le cas des clusters est éloigné de ce travail de thèse mais de manière plus générale, une surface de support oxyde enrichie en lacunes d'oxygènes peut impliquer des atomes d'or avec un excès électronique à l'interface métal/support. Une autre étude, par spectroscopie de photoélectrons et SEM sous ultra haut vide (UHV), sur des nanoparticules d'or déposées sur une surface (110) de TiO<sub>2</sub> a montré la présence d'atomes d'or δ<sup>-33</sup>. Un traitement thermique sous UHV permet de former des défauts de surfaces comme des lacunes d'oxygènes et on se ramène alors à la discussion précédente.

Généralement, pour des nanoparticules d'or, l'activité catalytique est rationalisée grâce au caractère  $\delta^+$  des atomes d'or ou par un caractère métallique. Un caractère électropositif implique un transfert de charge de l'or vers le support. Or plus le support peut accepter facilement les électrons plus ce transfert sera efficace. Il est important de préciser que la discussion est toujours ouverte dans la littérature comme le suggèrent certains papiers récents et qu'elle n'est pas triviale<sup>34,35,36</sup>. Bond et Thompson invitaient, déjà en 2000, de ne pas avoir une vision étreiquée sur l'activité catalytique invoquant que les deux types d'atomes peuvent intervenir dans la réaction (Figure 5). Ils soulignent ainsi que les étapes de réduction et de calcination sous oxygène ainsi que la réaction catalytique en elle-même peuvent modifier le ratio  $\text{Au}^0/\text{Au}^{\text{ion}}$ . La discussion devient difficile lorsque certaines études montrent par exemple qu'un traitement sous air est parfois essentiel, parfois dommageable ou encore sans effet sur l'activité catalytique. Depuis cette proposition, des études par spectroscopie d'absorption X<sup>30</sup>, spectroscopie Mössbauer<sup>37</sup>, NAP-XPS<sup>35</sup>, spectroscopie IR<sup>38</sup> ont mis en évidence la présence pendant la réaction catalytique d'un mélange  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{\delta+}$ . Gates *et al*<sup>30</sup> ont montré que la proportion d'atomes  $\text{Au}^+$  dépend fortement de la pression partielle de CO utilisée pendant la réaction pour des catalyseurs Au/MgO. De plus, dans cette étude, les meilleures activités catalytiques sont obtenues pour les échantillons qui présentent environ 50 % de chaque type de site. On peut souligner néanmoins le manque de caractérisations concernant la taille des nanoparticules qui ne permet pas de conclure définitivement. Très récemment, Schögl *et al*<sup>35</sup> ont montré par NAP-XPS la présence d'une contribution minoritaire d'or ionique qui disparaît curieusement en présence de dioxygène mais qui réapparaît après la réaction d'oxydation de CO sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> ce qui prouve la réversibilité mise en lumière par Bond et Thompson. Les études par NAP-XPS sont actuellement limitées par des effets de charge qui rendent la mesure difficile pour des échantillons non conducteurs comme TiO<sub>2</sub> et si cette limitation est franchie, cette méthode d'analyse permettra probablement de corréler l'activité catalytique avec l'évolution du ratio  $\text{Au}^0/\text{Au}^{\text{ion}}$ .



**Figure 5 :** Représentation schématique d'un catalyseur d'or supporté faisant intervenir, en fonction des conditions, des atomes d'or métalliques (gauche) ou à la fois métalliques et ioniques (droite). D'après Bond et Thompson<sup>29</sup>

La Figure 5 met en évidence la différence de mouillage entre une particule d'or purement métallique ou contenant des atomes d'or à caractère ionique. Bond et Thompson indique qu'une réduction totale de la particule d'or entraîne un démouillage vis-à-vis du support. Des calculs de DFT récents<sup>35</sup> sur Au/TiO<sub>2</sub> ont fait ressortir le même genre de comportement, c'est-à-dire que l'interaction est très faible si le TiO<sub>2</sub> est totalement oxydé et l'or totalement réduit tandis que l'interaction entre un or oxydé et un support réduit est beaucoup plus forte (1 ordre de grandeur).

Pour conclure sur cette partie, l'activité catalytique augmente drastiquement lorsque la taille des nanoparticules descend en dessous de 4-5 nm. Au-delà de l'effet de taille, l'interaction métal/support semble être un critère clé pour l'oxydation de CO. Nous allons voir dans quelle mesure le support peut intervenir en étudiant les différents mécanismes proposés parmi la littérature.

#### **4) Considérations générales sur le mécanisme de l'oxydation de CO**

Il existe trois mécanismes qui sont classiquement utilisés pour décrire la cinétique des réactions catalytiques. Après un bref rappel de ces trois mécanismes, des considérations générales pour l'or seront exposées.

##### **4.1) Rappels généraux**

###### *Langmuir-Hinshelwood*

Ce modèle a été développé par Langmuir et Hinshelwood dans les années 1920. Il met en jeu une réaction entre deux molécules adsorbées sur la surface du catalyseur. Généralement, l'étape cinétiquement déterminante correspond à la réaction entre les espèces adsorbées, la probabilité de rencontre étant faible. La vitesse de réaction est alors proportionnelle au taux de couverture des réactifs sur la surface et donc aux pressions partielles des réactifs. Il est communément admis que ce mécanisme est celui qui correspond à l'oxydation de CO sur les surfaces métalliques du groupe du platine (Pd, Pt, Ir, Ru, Rh) excepté pour le ruthénium<sup>7</sup>.

###### *Eley-Rideal*

Le mécanisme d'Eley-Rideal quant à lui propose l'adsorption d'un seul des deux réactifs et réaction avec le deuxième toujours sous forme gazeuse. De la même façon que pour Langmuir Hinshelwood, l'étape cinétiquement déterminante est généralement la transformation des réactifs en produits. Pour que ce mécanisme intervienne, il faut que la réaction d'adsorption du deuxième réactif avec la surface métallique soit suffisamment lente par rapport à la vitesse de collision entre la molécule adsorbée et la molécule en phase gazeuse. Il a été exclu pour toutes les surfaces métalliques du groupe du platine puisque la dissociation de O<sub>2</sub> (g) sur ces surfaces n'est pas trop lente notamment aux températures considérées<sup>7</sup>.

Ce modèle est peu mentionné dans la littérature pour l'oxydation de CO sur de l'or

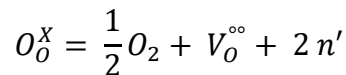
supporté. Pourtant, c'est un mécanisme qui pourrait être envisagé dans le cas d'or supporté car l'or ne peut pas fixer le dioxygène (cf 2.2). Néanmoins, ce mécanisme semble peu plausible avec les deux arguments suivants :

- ✚ Du fait que l'adsorption moléculaire ou la dissociation du O<sub>2</sub> est lente, on peut exclure la réaction avec du CO gazeux
- ✚ La réaction inverse avec du CO adsorbé et du dioxygène gazeux impliquerait la présence de deux molécules de CO proches spatialement et de « payer » le coût énergétique de la dissociation du O<sub>2</sub> ce qui peut sembler déraisonnable par rapport à un mécanisme où les atomes de coins et arêtes adsorbent le dioxygène.

### *Mars Van Krevelen*

Dans ce mécanisme, le support prend une part active dans la réaction catalytique en donnant un oxygène de son réseau cristallin et il est ensuite régénéré par le deuxième réactif (typiquement le dioxygène). Pour ce mécanisme, tout réside finalement dans la possibilité ou non du matériau support à former une lacune.

L'équation de formation d'une lacune d'oxygène peut s'écrire comme suit :



Deux électrons sont libérés au sein du réseau cristallin et la propriété de réductibilité de l'oxyde doit être discutée. En effet, plus un oxyde est réductible plus il va facilement capter les électrons et plus la lacune va se former facilement.

Lorsque ce mécanisme est impliqué, il donne généralement des résultats d'activité très intéressants puisque si le support peut donner facilement son oxygène, cela compense les contraintes liées à l'adsorption de O<sub>2</sub> et à son activation.

### **4.2) Mécanismes proposés pour l'or supporté**

Conformément à la section 2.2), deux scénarios subsistent concernant la localisation de l'adsorption du dioxygène et il est nécessaire de clarifier avant de proposer des scénarios mécanistiques :

- ✚ Une adsorption sur les sites métalliques, plutôt sous coordonnés
- ✚ Une adsorption sur le support

Il paraît évident que l'adsorption diffère d'un catalyseur à l'autre et Behm mène une discussion très intéressante à ce propos<sup>24</sup>. Il sépare justement les supports en deux catégories, les oxydes irréductibles et réductibles. On retrouve souvent la dénomination « Inert » et « Active » dans la littérature. Les oxydes irréductibles comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO ne fixent pas le dioxygène et Behm indique alors que l'activité de CO est forcément liée à une co-adsorption de CO et O<sub>2</sub> sur les nanoparticules d'or. Cette affirmation semble un peu rapide puisque cela exclut la réaction de l'oxygène gazeux avec du CO adsorbé. Néanmoins, Behm démontre que pour les supports irréductibles, l'activité dépend très fortement de la taille des nanoparticules d'or et qu'elle devient significative pour des particules plus petites que 2 nm. Or, plus les particules sont petites plus les atomes d'or sous coordonnés sont nombreux (Figure 4). Donc,

la co-adsorption semble possible avec de l'oxygène plutôt sur les atomes de coin et sur les arêtes.

Behm continue ensuite son travail à travers l'étude du catalyseur Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (réductible) et conclue que le dioxygène s'adsorbe en grande quantité sous forme moléculaire (donc O<sub>2</sub><sup>-</sup>) sur le support. La diffusion sur le support vers les particules d'or n'est pas limitante ce qui expliquerait l'activité catalytique importante. Liu a suggéré que l'adsorption de O<sub>2</sub> soit favorisée par la présence de lacunes sur le support<sup>25</sup>. Or la présence des lacunes est favorisée à l'interface grâce à la présence de particules métalliques puisque les deux électrons générés par la création de ces lacunes peuvent être transférés vers le métal<sup>39</sup>.

Finalement, l'adsorption des réactifs et donc le mécanisme de la réaction catalytique est très dépendant du système utilisé et de nombreuses études expérimentales et théoriques ont essayé de statuer sur le mécanisme d'oxydation de CO. En 2014, Behm et Widmann<sup>40</sup> ont proposé quatre possibilités (Figure 6). Il est important de noter que ce ne sont pas forcément les seules possibilités.

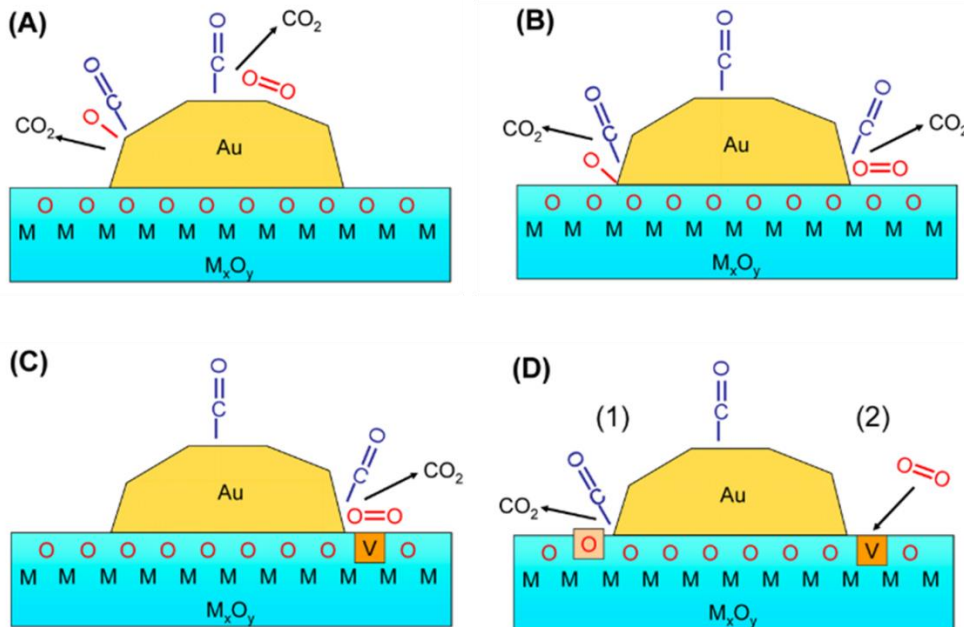


Figure 6 : Voies de réactions possibles pour l'oxydation de CO. D'après Behm et Widmann<sup>40</sup>

Avant d'analyser chacune des propositions, on peut constater que Behm exclue directement un mécanisme de type Eley-Rideal (ER).

Il reste donc les possibilités d'un mécanisme de type Langmuir Hinshelwood (LH) ou Mars Van Krevelen (MvK). Les possibilités A, B et C de la Figure 7 sont de type LH tandis que la proposition D correspond à un mécanisme de type MvK.

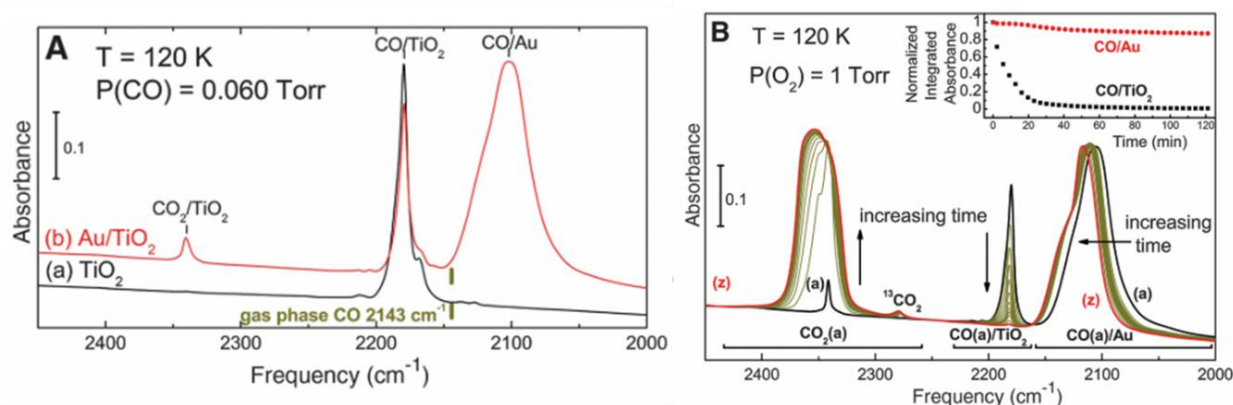
La première proposition, mécanisme entièrement sur l'or, a déjà été analysée dans le paragraphe précédent (le dioxygène s'adsorbe difficilement sur l'or). Il s'agit d'un cas où le support utilisé est irréductible et ce cas ne sera plus discuté dans la suite de cette sous partie.

Les trois propositions B, C, D soulignent l'importance de l'interface métal-oxyde et de nombreuses études s'accordent sur le fait que c'est bien à cette interface que la réaction a lieu<sup>11,16,29,34,40,41, 42</sup>. Dans la suite, les propositions B et C ne seront plus distinguées puisque la différence correspond majoritairement à l'adsorption de O<sub>2</sub> sur une lacune ou non déjà évoqué



précédemment. La discussion qui va suivre est essentiellement centré sur Au/TiO<sub>2</sub> principalement grâce aux nombreuses études disponibles sur le sujet. Il a été montré que le mécanisme diffère avec la température et trois domaines peuvent être distingués<sup>34</sup> :  $T \leq 100$  °C (basse température),  $T \geq 80$  °C (« haute température ») et  $-90$  °C  $\leq T \leq 80$  °C. Les domaines extrêmes sont intéressants car les mécanismes ont été bien identifiés.

L'oxydation de CO sur Au/TiO<sub>2</sub> entre -163 °C et -143 °C a été étudiée par Yates et collaborateurs aux Etats-Unis<sup>16,42</sup> en combinant une étude par spectroscopie infrarouge et des calculs de DFT. A cette température, le CO peut s'adsorber à la fois sur le TiO<sub>2</sub> et sur l'or, les contributions étant très bien séparées (Figure 7A). Après introduction du dioxygène, les auteurs ont constaté que l'intensité du pic CO<sub>ad</sub>/TiO<sub>2</sub> décroît au cours du temps tandis que la contribution CO<sub>ad</sub>/Au diminue d'environ 12 % au bout de 120 min (inset de la Figure 7B). Le CO adsorbé sur TiO<sub>2</sub> réagit donc plus vite. Néanmoins, le TiO<sub>2</sub> seul montre une très faible activité dans les mêmes conditions indiquant la nécessité de la présence de l'or. Ils ont montré par DFT que parmi les différents sites d'adsorption possible pour le dioxygène, le site périphérique Au-Ti<sup>4+</sup> est le plus favorable (liaison la plus forte et barrière d'activation la plus faible). Un intermédiaire Au-O-O-Ti réagirait ainsi directement avec le CO adsorbé sur TiO<sub>2</sub>, impliquant ainsi une étape de diffusion de ce dernier sur TiO<sub>2</sub>. Ceci est plausible au vu de la faible interaction du CO avec TiO<sub>2</sub> qui facilite la diffusion sur la surface (le CO/TiO<sub>2</sub> désorbe autour de -100 °C). Il en résulte la production d'une molécule de CO<sub>2</sub> et un oxygène adsorbé qui peut réagir avec une deuxième molécule de CO provenant soit du TiO<sub>2</sub> soit de l'or. Ce mécanisme est de type Langmuir-Hinshelwood et représente une 5<sup>ème</sup> possibilité par rapport à ce que propose Behm (Figure 6). A partir de -100 °C, ce mécanisme ne peut plus intervenir car le CO n'est plus présent sur la surface de l'oxyde.



**Figure 7 :** (A) Spectre IR de TiO<sub>2</sub> (en noir) et de Au/TiO<sub>2</sub> (en rouge) à -153 °C en présence de CO et (B) Cinétique d'évolution d'oxydation de CO pendant 120 min après introduction de dioxygène. D'après Yates *et al*<sup>16</sup>.

En considérant l'autre extrême, c'est-à-dire au-dessus de 80 °C, les résultats sont d'une toute autre nature. Les études entre 80 °C et 400 °C sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> ont été menées par les équipes de Behm<sup>34,40,43,44</sup> dans un réacteur TAP en réalisant des pulses successifs de CO ou de O<sub>2</sub>.

Tout d'abord, il n'y a pas de désorption de dioxygène et ce même jusqu'à 400 °C, ils excluent donc la possibilité de l'adsorption moléculaire de O<sub>2</sub>. Ensuite, la quantité d'oxygène actif diminue pendant la réaction d'oxydation de CO mais elle reste constante après

introduction de pulses de dioxygène. Ils expliquent alors que si cette quantité de dioxygène actif totale n'augmente pas avec la quantité de  $O_2$  introduite dans le milieu, cela signifie que l'espèce active d'oxygène provient du support et que le dioxygène introduit permet de combler les lacunes formées. L'argument semble discutable étant donné qu'une adsorption à saturation à l'interface métal/oxyde est possible. Mais ceci est incompatible avec le fait que l'activité catalytique augmente significativement avec la température. Du coup, l'activité à  $80\text{ °C}$  serait limitée par la lente diffusion des lacunes d'oxygène présentes à l'interface métal/oxyde ce qui n'est plus le cas à  $400\text{ °C}$ . Finalement, ils ont réalisé une expérience sans dioxygène en présence de CO et ont observé la formation de  $CO_2$ , ce qui est de loin l'argument le plus convaincant. Des mesures par RPE mettent en évidence la présence de  $Ti^{3+}$ , caractéristique de la formation de lacunes. Ce mécanisme correspond alors à la proposition D (de type MvK) de la Figure 6.

Il reste le domaine intermédiaire de température entre  $-100\text{ °C}$  et  $80\text{ °C}$  où le débat est toujours ouvert. Pour des catalyseurs Au/ $TiO_2$ , comme discuté dans la section 2.2), il a été montré qu' $O_2$  peut s'adsorber sous forme moléculaire  $O_2^-$  à l'interface métal/oxyde soit sur des sites  $Ti^{4+}$  soit sur des lacunes<sup>25</sup>. A ce stade, soit cet oxygène moléculaire réagit directement soit il se dissocie. Haruta *et al*<sup>23</sup> ont proposé la formation de carbonates à l'interface comme intermédiaires dans la formation de  $CO_2$ . Des expériences avec marquage isotopique en utilisant du dioxygène enrichi en  $^{18}O$  en réacteur TAP n'ont pas permis de détecter du  $CO_2$  doublement marqué ce qui est complètement incompatible avec une réaction directe en passant par un carbonate<sup>24</sup>. Pour expliquer l'activité catalytique, il faut forcément une étape de dissociation de l'oxygène adsorbé. Il est important de noter néanmoins que la formation de carbonates peut rester une possibilité de réaction sur d'autres supports et que d'autres études sur Au/ $TiO_2$  concluent que la désactivation est causé par la présence de carbonates détectée par désorption programmée en température<sup>45</sup>.

En tout cas, beaucoup de discussions dans la littérature proposent un mécanisme de type LH (proposition B et C). Une étude de Behm *et al*<sup>34</sup> à  $-20\text{ °C}$  a permis de montrer que la formation de lacunes est possible, mais beaucoup plus lente, puisqu'il détecte du  $Ti^{3+}$  par RPE après exposition au CO du catalyseur Au/ $TiO_2$ , en l'absence de dioxygène. L'étude montre donc qu'un mécanisme de type MvK est possible mais n'est clairement pas dominant car il est trop lent. En conclusion, dans ce domaine de température, il y a donc compétition entre les deux types de mécanismes et l'oxydation de CO devient alors très sensible au support. Pour un support donné (sous réserve qu'il soit réductible), plus la température est élevée, plus un mécanisme de type MvK est plausible. D'un autre côté, plus le support est réductible, plus la transition LH/MvK intervient à basse température.

Jusqu'à maintenant, beaucoup d'études ont été présentées sur Au/ $TiO_2$  et il reste maintenant à comparer les supports entre eux pour identifier les supports les plus intéressants et les raisons qui peuvent expliquer leurs activités.

## 5) Comparaison entre les supports

### 5.1) Propriétés du support

Pour discuter de cette propriété des oxydes, un raisonnement basé sur les potentiels standards des couples  $M^{n+}/M$  peut servir de base. Les oxydes non réductibles impliquent souvent des cations ne pouvant être réduits que sous forme métallique comme par exemple  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  (avec des potentiels standards négatifs). Les oxydes réductibles quant à eux contiennent des cations qui, une fois réduits, sont toujours à des degrés d'oxydation positifs. C'est le cas par exemple du  $TiO_2$ , du  $Fe_2O_3$ , de  $CeO_2$  parmi d'autres et l'analyse des potentiels standards (positifs cette fois) des couples associés nous donnent l'ordre de réductibilité relatif suivant  $TiO_2 < Fe_2O_3 < CeO_2$ . La frontière entre les deux domaines est floue et d'autres indicateurs peuvent être plus pertinents pour raisonner sur la réductibilité comme par exemple l'énergie nécessaire à la formation d'une lacune. Comment peut-on décrire et quantifier cette propriété ?

Expérimentalement, les études dans la littérature mesurent la capacité à stocker l'oxygène des matériaux (Oxygen Storage Capacity) qui correspond à la capacité du matériau, sous certaines conditions à libérer du dioxygène. Cette libération est directement liée à la formation de lacunes d'oxygène et à la réductibilité de l'oxyde puisque la formation de lacunes s'accompagne de la libération de deux électrons dans le réseau. Cette capacité de stockage est mesurée par des expériences de réduction programmée en température en présence de  $H_2$  ou de  $CO$ . La majorité des études sont sur la cérine  $CeO_2$  et les solutions solides  $CeO_2/ZrO_2$  à cause du rôle que la cérine joue dans les pots catalytiques et parce que sa capacité à stocker l'oxygène est très élevée. Pour un matériau donné comme la cérine, la mesure dépend très fortement de la préparation de l'échantillon, des étapes post traitements, du réducteur utilisé ( $CO$  ou  $H_2$ ) lors de la mesure<sup>46</sup>. Le raisonnement basé sur la capacité à stocker l'oxygène n'est donc pas vraiment pertinent à cause de ces mesures conditions-dépendantes mais aussi à cause du manque d'informations sur certains oxydes.

Assez récemment, un groupe de Sorbonne Université a tenté de caractériser la réductibilité d'une grande variété d'oxydes (non exhaustive pour autant, on regrettera l'absence de l'oxyde de fer ou de cobalt par exemple) selon plusieurs critères, à partir de calculs de DFT<sup>47</sup>. C'est sur ce travail que je vais me baser pour comparer les propriétés des oxydes. Il est important de noter que les calculs ont été réalisés pour des matériaux massifs et non sur des surfaces ce qui peut influencer sur les conclusions données ici. Les critères pour évaluer la réductibilité sont les suivants :

- ✚ Le band gap de l'oxyde considéré : La bande de conduction est peuplée lors de la réduction or plus le band gap est élevé plus la réduction est difficile.
- ✚ L'énergie de formation des lacunes d'oxygène qui est directement liée à la réductibilité
- ✚ L'affinité électronique, c'est-à-dire la différence d'énergie entre l'état réduit et l'état non réduit. Autrement dit, l'énergie nécessaire pour capter un électron ou non
- ✚ La localisation de l'électron après la formation de la lacune puisque dans un oxyde irréductible, les électrons resteront localisés au niveau de la lacune (centre F) alors que dans un oxyde réductible, ils seront captés par deux cations métalliques pour former un état ferromagnétique ou antiferromagnétique.

La Figure 8 reporte les résultats obtenus pour les deux premiers critères. La DFT n'estime pas toujours bien les band-gap des matériaux et beaucoup sont sous-estimés. Par exemple, le band

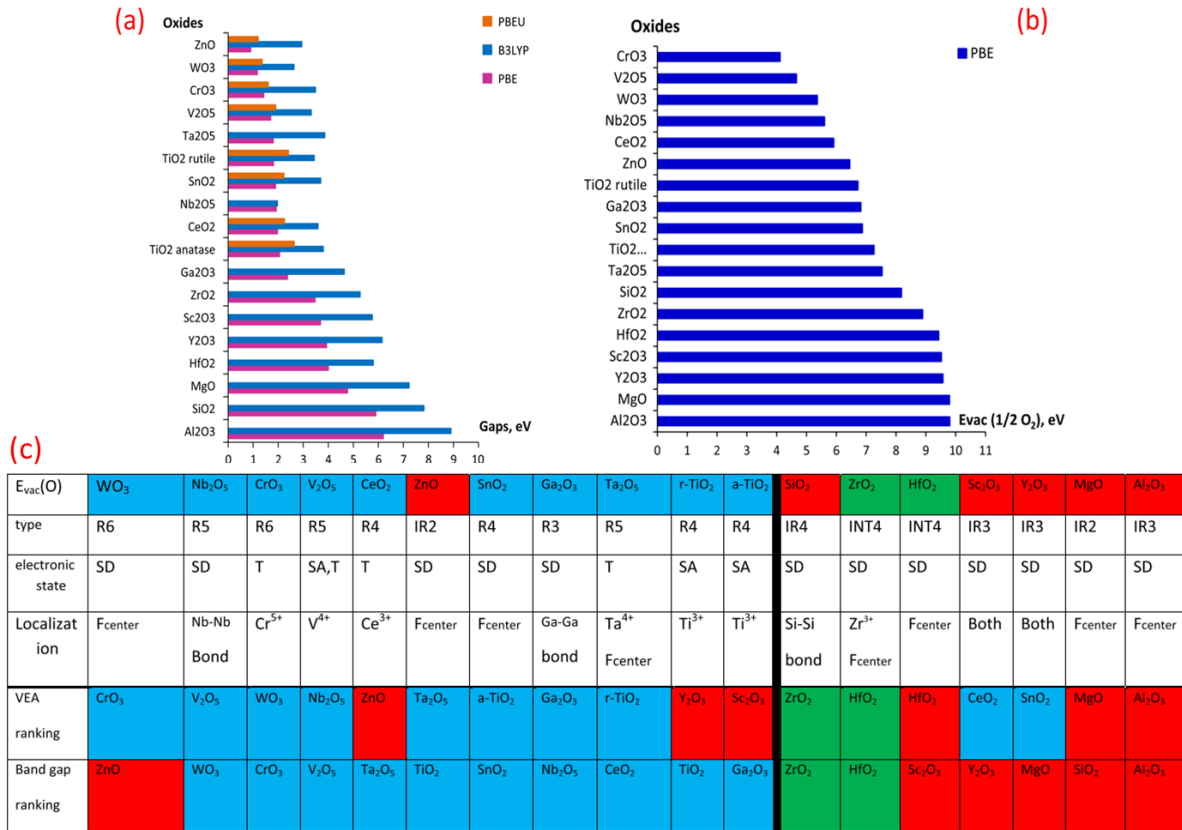


gap du ZnO est calculé plus faible que TiO<sub>2</sub> rutile alors que les valeurs expérimentales tournent autour de 3.3-3.4 eV et 3.0 eV respectivement. Mais ce calcul donne une bonne première idée de la réductibilité des oxydes. Il semble y avoir trois domaines (en raisonnant par exemple sur la fonctionnelle B3LYP en **bleue**) :

- ✚ les oxydes avec un grand band gap (supérieur à 7eV) On retrouve bien les oxydes les plus irréductibles comme étant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et MgO car ils n'ont pas d'autres degrés d'oxydation sous forme de cations stables. Une exception néanmoins concerne le ZnO puisque on ne retrouve que Zn<sup>2+</sup> comme seul degré d'oxydation et il présente pourtant un band gap relativement faible et il est souvent présenté comme un cas d'école sur sa capacité à former des oxydes non stœchiométrique (des défauts d'oxygène) et peut donc être classifié dans les oxydes plutôt réductibles. Cela peut s'expliquer par la proximité énergétique entre les orbitales 4s vides et les orbitales 3d pleines qui permet d'accepter plus facilement les électrons.
- ✚ Le deuxième domaine semble intervenir entre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>, pour des band-gap calculés entre 4 et 7 eV environ. Cela concerne les oxydes HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce sont des oxydes qui nous intéressent moins dans le cadre de l'oxydation de CO. On peut souligner néanmoins Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est une exception dans la mesure où il est situé en dessous de l'aluminium dans le tableau périodique. Il a été montré expérimentalement qu'un transfert électronique pour donner Ga<sup>+</sup> est possible<sup>47</sup>.
- ✚ La dernière catégorie concerne donc les oxydes avec les plus faibles band-gap soit TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et ZnO. On constate que les oxydes les plus réductibles vis-à-vis de ce critère sont ceux de hauts degrés d'oxydation comme CrO<sub>3</sub> ou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En analysant le coût énergétique de formation d'une lacune d'oxygène (Figure 8b), on retrouve la même tendance, c'est-à-dire les oxydes avec des gaps élevés ont généralement des coûts de formation de lacunes élevés et vice versa. L'ordre n'est pas exactement le même que dans le critère précédent. Par exemple, la cérine CeO<sub>2</sub> a un band-gap relativement modéré et supérieur à TiO<sub>2</sub> mais la formation d'une lacune est plus facile dans CeO<sub>2</sub>.

Pour compléter le panorama, il faut raisonner sur la localisation des électrons résiduels ou autrement dit la relaxation de la lacune. Il y a trois possibilités : (i) les électrons sont appariés et localisés soit au niveau de la lacune (centre F) soit sur un cation, (ii) les électrons ne sont pas appariés et forme un état triplet ou (iii) un état singulet. L'appariement de deux électrons pré-suppose une énergie supplémentaire engagée dans cette relaxation. Globalement, les oxydes où les électrons sont appariés sont souvent les oxydes irréductibles comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO et les électrons sont souvent localisés au niveau de la lacune. Le cas du SnO<sub>2</sub> est intéressant puisque les deux électrons s'apparient pour former le cation Sn<sup>2+</sup> ce qui correspondrait plutôt à un caractère d'oxyde irréductible or les deux critères précédents le classaient plutôt dans la catégorie réductible. Dans les oxydes réductibles, les électrons ne sont pas appariés et forment soit un triplet soit un singulet. La Figure 8c donne le tableau récapitulatif en fonction des différents critères et au regard de l'ensemble de ces critères, ils sont rangés dans trois catégories : irréductibles en rouge, intermédiaires en vert et réductibles en bleu.



**Figure 8 :** (a) Evaluation du band gap à partir de trois différentes fonctionnelles pour différents oxydes ; (b) Evaluation de l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène pour différents oxydes. (c) Tableau récapitulatif du classement des oxydes en fonction des différents critères avec de bas en haut : le band-gap, l'affinité électronique, l'énergie de formation d'une lacune et l'état électronique associé (type + localisation). Les sigles SD, SA et T correspondent respectivement à des électrons appariés, non appariés singulet et non appariés triplet. Les oxydes en rouge sont classés comme irréductibles, en vert comme intermédiaires et en bleu comme réductibles. D'après Jedidi et collaborateurs<sup>47</sup>.

La réductibilité n'est pas la seule propriété du support qui peut intervenir dans la réaction d'oxydation de CO. En effet, les propriétés acido-basiques peuvent être importantes comme le suggère certaines études sur les oxydes irréductibles<sup>26,48,49</sup>. La réaction d'oxydation de CO est difficile à basse température pour l'or supporté sur des oxydes comme  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ . Par contre, de manière plus surprenante, Au/MgO est capable de catalyser avec des activités similaires voire supérieures à celles des oxydes réductibles pour des températures autour de  $-80^\circ C$  (et elle devient quasiment nulle pour des températures entre  $-50^\circ C$  et  $50^\circ C$ ). Pourtant, conformément à ce qui est discuté au-dessus, MgO est un oxyde irréductible et la différence réside alors dans la basicité de l'oxyde de magnésium (son point de charge nulle est autour de 12.5) par opposition aux oxydes comme  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  qui sont plus acides (des points de charge nulle de 7-10 et 2-4 respectivement). Haruta et collaborateurs<sup>48</sup> ont été les premiers à montrer le comportement étonnant de l'or supporté sur MgO à basse température. Il reporte une énergie d'activation négative pour la réaction qui expliquerait une telle activité. Finalement, ils proposent la formation d'un radical hydroxyle  $OH^\bullet$  qui réagirait directement avec une molécule de CO. A ma connaissance, la présence de ce radical n'a pas été montré jusqu'à maintenant. Par contre, les hydroxyles terminaux de MgO ont un fort caractère basique et dans le même ordre d'idée, ils pourraient réagir avec le CO pour former un

carbonate, précurseur du CO<sub>2</sub>. Récemment, Behm *et al*<sup>49</sup> ont montré par exemple qu'à -60 °C, Au/Mg(OH)<sub>2</sub> est 40 fois plus actif que le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> même si ce dernier a des particules d'or plus petites. Ils détectent par des mesures de DRIFTS des carbonates adsorbés qui s'accumulent au cours de la réaction sur Mg(OH)<sub>2</sub> et probablement à l'interface avec les nanoparticules d'or (sans réelles preuves expérimentales). Ils expliquent la différence d'activité entre les deux échantillons par la désorption lente du CO<sub>2</sub> sur TiO<sub>2</sub> ce qui empoisonnerait le catalyseur. Par contre, l'activité intrinsèque n'est pas vraiment discutée et Behm indique qu'il ne peut pas conclure. La proposition d'une participation des OH terminaux n'est pas déraisonnable pour expliquer l'activité des catalyseurs d'or supporté sur des oxydes de magnésium. Plus généralement, le rôle des hydroxyles de surface a été mis en évidence dans les réactions en présence d'eau dans le milieu réactionnel<sup>50</sup>. Les hydroxyles de surface, formés par interaction avec l'eau peuvent être directement impliqués dans la réaction et considérablement augmenter l'activité catalytique.

Cette analyse sur les supports permet de comprendre la raison de l'utilisation majoritaire de certains supports pour la catalyse à base de nanoparticules d'or dans la littérature. Les oxydes réductibles sont choisis en priorité du fait de leurs activités catalytiques plus élevées tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs. L'alumine fait partie des exceptions car elle permet des études modèles pour un support complètement inerte et parce qu'elle est utilisée dans les pots catalytiques. Parmi ces oxydes réductibles, certains sont complètement absents ou quasiment comme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> et CrO<sub>3</sub> tandis que d'autres comme TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et dans une moindre mesure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très représentés. Enfin, les oxydes comme Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou SnO<sub>2</sub> sont intermédiaires et peu utilisés. L'absence des oxydes de chrome, vanadium et tungstène peut provenir de leurs acidités, qui conformément à ce qui est discuté ci-dessus, ne sont pas forcément souhaitées. Si on met de côté les propriétés acido-basiques dont le rôle n'est pas tout à fait élucidées, les oxydes de chrome sont toxiques et les oxydes de vanadium et tungstène sont beaucoup plus cher que le titane ou le fer par exemple. Les oxydes de fer, titane et cérium sont les oxydes qui présentent les meilleures activités et leur grande disponibilité permet de mener de nombreuses études pour maîtriser au mieux la conception des catalyseurs.

## 5.2) Phases de l'oxyde

Maintenant que les paramètres clés pour les nanoparticules d'or et le support ont été mis en lumière, la question sur l'impact, pour un oxyde donné, des phases cristallines peut être abordée. Encore une fois, les études sur le TiO<sub>2</sub> sont prépondérantes car il présente trois polymorphes différents, qui peuvent être synthétisés relativement facilement : la brookite, le rutile et l'anatase. Des études catalytiques sont réalisées sur le P25 Evonik®, un TiO<sub>2</sub> commercial qui est un mélange entre anatase et rutile (~80%/20%) et les phases pures sont moins décrites. Cet intérêt pour le P25 peut s'expliquer par sa disponibilité et sa grande activité en photocatalyse.

Overbury *et al* ont publié une étude complète assez récemment en comparant pour la première fois de l'or supporté sur des phases pures des trois polymorphes en comparaison avec le P25<sup>51</sup>. Pour que la discussion soit plus facile, il faut fixer les autres paramètres du système et ils ont ainsi utilisés la même méthode de dépôt, le même pourcentage massique

d'or, les mêmes étapes de traitement. La taille des nanoparticules d'or sur le rutile n'est néanmoins pas clairement exposée. Lorsque la réaction catalytique d'oxydation de CO est réalisée dans les mêmes conditions, les auteurs ne constatent pas d'effets significatifs sur l'activité ce qui suggère que la phase de l'oxyde n'a pas d'effet. Néanmoins, il y a une différence en termes de stabilité des nanoparticules entre les trois phases puisqu'après un traitement à 300 °C, ils observent une désactivation en cours de réaction catalytique d'oxydation de CO beaucoup plus importante pour la phase rutile que pour les autres. Cette désactivation est liée à une augmentation de la taille des nanoparticules d'or beaucoup plus importante dans le cas des échantillons supportés sur rutile et P25 que pour l'anatase et la brookite. Les auteurs mentionnent une plus faible interaction entre le support de rutile et les particules d'or comparée aux autres supports pour expliquer cette différence sans réelle discussion. Une autre étude de Yeung *et al*<sup>52</sup> montre des résultats en contraste avec ceux d'Overbury. Ils réalisent des particules de rutile et d'anatase identiques en taille, en surface spécifique et constatent une nette différence d'activité entre les deux supports, en faveur de l'anatase, même si le pourcentage d'or est plus élevé dans le cas du rutile. La désactivation du rutile est également beaucoup plus importante que pour l'anatase. Globalement, les études dans la littérature reportent des activités généralement plus faibles dans le cas du rutile que dans le cas de l'anatase même si des exceptions existent<sup>53</sup>. Les raisons de cette différence intrinsèque ne sont pas discutées dans la littérature. La phase rutile est souvent décrite comme ayant une « plus faible interaction » que les autres avec les nanoparticules d'or. De plus, autre particularité, lorsqu'un mélange de phases est utilisé (notamment anatase/rutile), l'activité est parfois meilleure que celle des phases pures grâce à la synergie de l'interface rutile/anatase<sup>54</sup>. L'étude sur la réductibilité des oxydes du paragraphe précédent montre que la réductibilité du rutile et de l'anatase sont proches mais pas identiques (Figure 8), le band gap et le coût énergétique de formation d'une lacune, dans le cadre de cette étude, sont plus faibles pour le rutile que pour l'anatase ce qui semble contradictoire avec les différences d'activité observées. D'un autre côté, l'affinité électronique apparaît plus élevée dans le cas du rutile ce qui ne permet pas vraiment de conclure sur la simple base de la réductibilité de deux polymorphes.

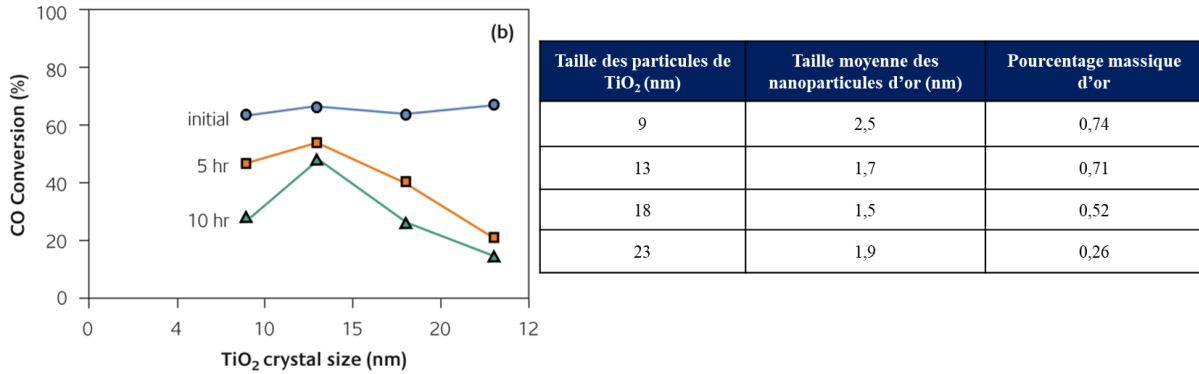
### 5.3) Taille et anisotropie de l'oxyde

Il nous reste maintenant un dernier niveau de raffinement pour l'optimisation des catalyseurs d'or supportés qui concerne la taille et la morphologie des particules d'oxyde.

Yeung *et al*<sup>52</sup> ont également fait varier la taille des nanoparticules d'anatase qu'ils ont préparées pour étudier l'impact de la taille de l'oxyde sur l'activité (Figure 9).

On peut constater que la taille de l'oxyde ne semble pas avoir un effet sur la conversion initiale en oxydation de CO. Par contre, l'étude n'est pas satisfaisante étant donné que les différences en termes de pourcentage massique et de taille de nanoparticules d'or ne sont pas discutées. La désactivation plus rapide sur les particules plus grosses n'est pas expliquée non plus. Il est difficile de trouver des études qui cherchent un effet de taille de l'oxyde sur l'oxydation de CO. Une autre propriété liée à la taille de la nanoparticule d'oxyde est la surface spécifique. Il a été montré sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> qu'une plus grande surface spécifique permet de mettre plus d'or sur l'échantillon<sup>53</sup> et que l'activité catalytique

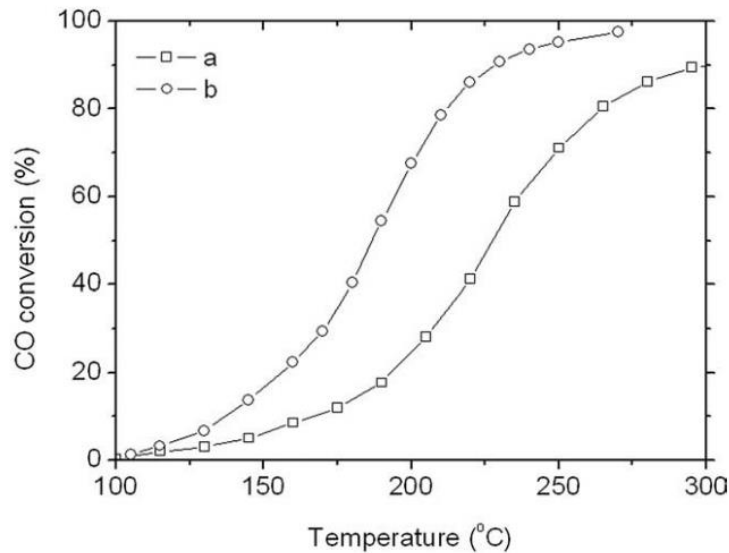
peut être corrélée à la surface spécifique de l'échantillon<sup>55</sup>. Aucune généralité ne peut être tirée de ces études et la taille des nanoparticules d'oxydes ne semble pas être pertinente à discuter.



**Figure 9** : Effet de la taille des nanoparticules de support sur l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation de CO. D'après Yeung et collaborateurs<sup>52</sup>.

Les oxydes peuvent être synthétisés sous de nombreuses morphologies différentes. Ainsi, pour chaque morphologie, les faces cristallines exposées peuvent varier et elles peuvent avoir une influence sur l'oxydation de CO. Comment la face exposée peut-elle influencer l'activité catalytique ?

Pour chaque face, la densité d'atomes est différente ce qui implique donc un taux de fonctions OH en surface qui va être modifié et qui peut avoir une importance. Au vu des discussions précédentes, on peut supposer que l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est directement liée à la densité de la face (à la relaxation de la lacune). Les articles qui discutent de cet effet portent généralement sur des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> puisque la formation de lacunes est plus facile sur la cériane et ainsi la réaction peut plus facilement procéder selon un mécanisme de type Mars-Van-Krevelen comparé à d'autres oxydes comme TiO<sub>2</sub>, ce qui est en fait un cas limite. La première étude date de 2005 par Li *et al*<sup>56</sup> qui préparent des nano-bâtonnets, qui exposent des faces {001} et {110}, et des nanoparticules qui exposent des faces {111} et {001} et démontrent une activité catalytique pour l'oxydation de CO plus importante pour les nano-bâtonnets (Figure 10). Depuis, beaucoup d'études ont suivi (quelques exemples sont données ici<sup>57,58,59,60</sup>) et il a été montré, en considérant les trois types de faces déjà évoquées (qui sont les plus stables), que l'ordre de réactivité des faces cristallines est {110}, {100} et {111}.



**Figure 10** : Exemple de dépendance entre l'activité catalytique pour l'oxydation de CO pour des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> et la morphologie des nanoparticules de cérine ; (a) correspond à des nanoparticules, (b) à des nano-bâtonnets. D'après Li *et al*<sup>56</sup>.

Une intéressante discussion a été menée récemment par Trovarelli et Llorca<sup>60</sup> pour expliquer cet effet. Ils reportent certaines caractéristiques de ces trois surfaces qui sont données dans le Tableau 2 (en haut). L'ordre de réactivité suit notamment le coût de formation d'une lacune d'oxygène, le coût le plus faible étant pour la (110). Cette face est également celle qui a la distance oxygène-oxygène la plus faible et les atomes d'oxygène les plus sous coordonnés ce qui peut expliquer la plus grande facilité à former des lacunes. Le bas du Tableau 2 montre quant à lui les capacités à stocker l'oxygène, directement liées à la formation de lacunes, de particules de cérine pour une morphologie donnée. Les nanopolyhèdres exposent des faces {111}, les nano-cubes des faces {100} et les nano-bâtonnets des faces {100} et {110}. On constate que l'on retrouve des capacités plus faibles pour les faces {111} et des valeurs proches pour les deux autres faces. La différence entre ces deux dernières devient difficile à discuter et les différences structurales peuvent intervenir.

Faces	(111)	(110)	(100)
Energie de surface (eV)	0,69	1,26	2,05
Energie de formation d'une lacune d'oxygène (eV)	2,60	1,99	2,27

Type de particules	Nano-polyhèdres {111}	Nano-cubes {100}	Nano-bâtonnets {110}/{111}
Capacité à stocker l'oxygène (μmol.m <sup>-2</sup> ) expérimentale	5,1	10,6	9,1
Capacité à stocker l'oxygène (μmol.m <sup>-2</sup> ) calculée	6,2	4,9	5,7

**Tableau 2** : en haut => calcul de l'énergie des surfaces les plus stables pour la cérine et les énergies de formation d'une lacune associée ; en bas => capacité à stocker l'oxygène expérimentale (mesurée à 400°C) et calculée. D'après Trovarelli et Llorca<sup>60</sup>.

Si on essaye d'étendre aux autres oxydes où cet effet est moins ou pas discuté, on peut s'attendre à une dépendance plus faible en supposant que les lacunes interviennent moins.



Néanmoins, la densité d'atomes (et donc électronique) étant différente entre les faces, il est raisonnable de penser que les faces exposées vont influencer sur l'activité catalytique.

## 6) Bilan

### *Mécanisme*

- ✚ L'adsorption de CO a lieu sur les nanoparticules d'or
- ✚ Le dioxygène s'adsorbe de manière moléculaire (vraisemblablement sous forme de  $O_2^-$ ) sur le support ; L'adsorption est difficile sur les oxydes irréductibles et elle est favorisée sur les lacunes d'oxygène du support. Ce n'est généralement pas l'étape limitante de la cinétique.
- ✚ La réaction d'oxydation de CO se déroule à l'interface métal support entre CO adsorbé sur l'or et un oxygène réactif issu de la dissociation de l'oxygène moléculaire. Cette étape est généralement limitante.
- ✚ Pour les oxydes irréductibles, le mécanisme est de type Langmuir-Hinshelwood.
- ✚ Pour les oxydes réductibles, trois cas :
  - Pour les plus hautes températures : mécanisme plutôt de type Mars-Van-Krevelen
  - Pour des basses températures : mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood
  - Pour des températures intermédiaires (typiquement température ambiante) : compétition entre les deux mécanismes

### *Paramètres clés*

- ✚ La taille des nanoparticules d'or est le premier critère qui intervient pour l'oxydation de CO. Des tailles inférieures à 4-5 nm sont nécessaires pour assurer une bonne activité.
- ✚ La réaction dépend très fortement de l'oxyde utilisé et notamment de sa réductibilité. Les oxydes réductibles ( $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ , ...) sont généralement plus actifs que les irréductibles ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ).
- ✚ Les propriétés acido-basiques du support sont susceptibles de jouer un rôle.
- ✚ En fonction du support utilisé, des atomes d'or appauvris en électrons sont présents et leurs présences se corrélaient directement à l'activité catalytique. Le rôle de ces atomes est encore incompris.
- ✚ L'effet de la phase de l'oxyde sur l'activité n'est pas encore élucidé à l'heure actuelle.
- ✚ La morphologie du support et donc les faces exposées peuvent avoir une influence sur l'activité catalytique.

## II- Méthodes de synthèses

La première partie de ce chapitre a mis en lumière l'importance de contrôler précisément l'élaboration du catalyseur que ce soit au niveau de la taille et la dispersion des nanoparticules d'or qui jouent un rôle prépondérant ou que ce soit au niveau du support. Généralement, les catalyseurs sont préparés en deux étapes distinctes : la formation du support et le dépôt de la phase métallique. Un contrôle précis de chacune des deux étapes est nécessaire et nous allons essayer de voir dans cette partie comment les méthodes de synthèses permettent cela.

### 1) Synthèses des supports

Dans ce manuscrit, nous discuterons seulement de la synthèse des oxydes de métaux de transition par chimie douce. En effet, les synthèses hautes températures mènent très généralement à des matériaux à faible surface spécifique ce qui n'est pas l'objectif d'un support de catalyse.

#### 1.1) Formation d'oxydes en solution aqueuse

##### 1.1.1- Généralités

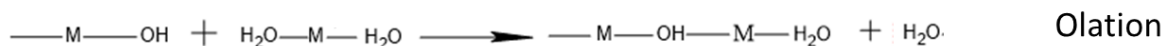
L'eau a un fort pouvoir de dissolution des sels métalliques grâce à sa forte polarité et sa constante diélectrique élevée. Les cations des métaux de transition en solution aqueuse se lient avec les molécules d'eau. La liaison M-OH<sub>2</sub> implique un transfert électronique de la molécule d'eau vers le métal et un affaiblissement de la liaison O-H donnant lieu à des ligands de type hydroxo ou oxo et donc un ensemble de complexes en équilibre  $[M(H_2O)_x(OH)_y(O)_w]^{(z-y-2w)+}$  avec z le degré d'oxydation du cation. Les propriétés intrinsèques du cation régissent en premier lieu ces équilibres. Plus il est petit, chargé et électro-négatif plus son pouvoir polarisant est élevé et la libération de protons importante. Ces équilibres dépendent également du pH de la solution, de la concentration en cation et de la température. Un ajout de base dans le milieu ainsi qu'un traitement thermique permettent donc de les modifier.

Les cations avec de hauts degrés d'oxydation forment plutôt des complexes oxo (Mn<sup>VII</sup> avec [MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>] par exemple). D'un autre côté, les cations à faible degrés d'oxydations restent essentiellement hexaaqua. Les éléments avec une charge formelle supérieure à 4 n'existent pas quant à eux sous la forme purement aqua sauf dans des milieux très acides

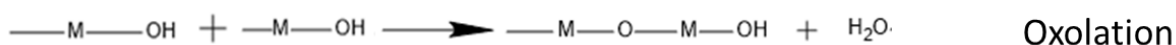
Les complexes purement aqua et oxo ne peuvent pas réagir et sont stables. En effet, dans le cas du complexe aqua, la charge partielle du ligand est positive, le caractère nucléophile n'est pas suffisamment marqué. Pour un ligand oxo, l'interaction de type  $\pi$  avec le métal en fait un très mauvais groupe partant ce qui ne permet pas de réaction. Les réactions de condensation n'interviennent alors que pour des complexes hydroxylés<sup>61</sup>.

Dans les complexes aqua-hydroxo, il y a la présence simultanée de groupements nucléophiles OH<sup>-</sup> et de groupements labile H<sub>2</sub>O qui permet la condensation par réaction d'olation à pH neutre (formation d'un pont OH) :





Dans les complexes oxo/hydroxo il y a réaction d'oxolation :



Les réactions de condensations entre complexes chargés mènent à des polycations ou polyanions qui ne nous concernent pas ici. Ces réactions s'arrêtent lorsque le pouvoir nucléophile du ligand hydroxo n'est plus suffisant.

Dans le cas de la formation d'un solide, il faut envisager la condensation d'un complexe de charge nulle du type  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-h}(\text{OH})_h]^0$  dans le cas de  $h = z \leq 4$  qui peut réagir par olation. Cette fois ci, la nucléophilie du groupement  $\text{OH}^-$  est généralement suffisante pour que la condensation soit illimitée.

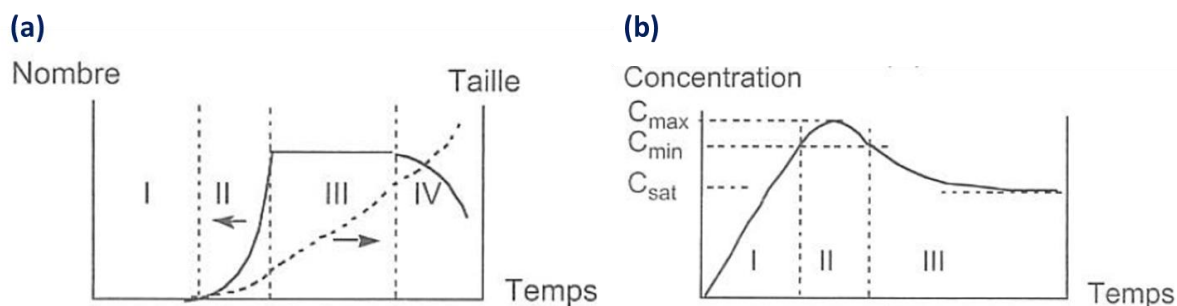
### 1.1.2- Formation d'un solide

#### a) Généralités

Les étapes de formation d'un solide décrites par LaMer (Figure 12) d'abord puis par de nombreux auteurs sont données ci-dessous<sup>62,61,63</sup> :

- I. Induction : formation et accumulation du précurseur de charge nulle
- II. Nucléation : formation de germes à partir de la condensation de ces précurseurs de charge nulle
- III. Croissance des germes par condensation entre les précurseurs de charge nulle restants et les germes
- IV. Vieillessement de particules formées : dissolution/précipitation, agrégation, changement de phase cristalline, etc...

La concentration en précurseurs de charge nulle (PCN) tracée en fonction du temps (Figure 11b qui correspond au diagramme de LaMer<sup>62</sup>) augmente dans la première zone jusqu'à atteindre une concentration critique  $C_{\min}$ . A partir de cette concentration, la condensation mène à la formation de germes en solutions, appelés nucléi (zone II). Ces germes formés augmentent alors en taille par croissance en consommant le PCN (zone III) jusqu'à atteindre la limite de solubilité du précurseur. La zone (IV) correspond à l'étape de vieillessement où les petites particules vont disparaître au profit des plus grosses.



**Figure 11** : (a) Evolution du nombre et de taille (en pointillés) de particules formées au cours du temps au cours d'une précipitation; (b) Diagramme de LaMer<sup>62</sup> représentant la concentration en précurseurs en fonction du temps au cours du précipitation. D'après Jolivet<sup>61</sup>.

La théorie proposée par LaMer ne permet pas d'expliquer tous les cas de formations de particules mais elle donne une bonne première idée des étapes de formation d'un solide. Nous allons analyser brièvement chacune des étapes pour identifier les paramètres clés de la synthèse de nanoparticules.

### b) Nucléation/Croissance

La variation d'enthalpie libre de la formation d'un germe solide à partir de  $n$  précurseurs en solution peut s'écrire comme la somme d'une contribution liée au volume et une liée à la surface<sup>64,61</sup> :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{vol}^\circ + \Delta G_{surf}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = n(\mu_s - \mu_L) + A\gamma$$

Avec  $(\mu_s - \mu_L)$  la différence de potentiel chimique,  $A$  la surface du germe produit et  $\gamma$  la tension interfaciale solide/liquide. Cette différence de potentiel peut s'écrire en assimilant activité et concentration :

$$(\mu_s - \mu_L) = kT \ln \left( \frac{C_s}{C_L} \right) = -kT \ln S$$

Avec  $C_s$  la solubilité du solide et  $C_L$  la concentration en précurseurs dans la phase liquide. On définit alors  $S$  le rapport de sursaturation comme  $S = \frac{C_L}{C_s}$ .

Il vient finalement :

$$\Delta G^\circ = -nkT \ln S + A\gamma$$

Les solutions étant dans des conditions de sursaturation, c'est-à-dire  $S > 1$ , le premier terme est toujours négatif. Le deuxième quant à lui est positif puisque  $\gamma$  est positif. Autrement dit, il coûte de l'énergie de former une surface. Cela souligne le caractère intrinsèquement instable des nanoparticules pour lesquelles le rapport surface/volume est grand.

Deux paramètres clés apparaissent dans l'expression de  $\Delta G^\circ$  :  $S$  et  $\gamma$ . Cette variation d'enthalpie comporte un maximum qui correspond à la barrière énergétique pour former un germe de taille critique<sup>61</sup>. La vitesse de nucléation va donc dépendre directement de ces paramètres.

Lorsque les germes critiques sont formés, ils peuvent soit se résorber soit croître. L'évolution de ces germes va dépendre de la valeur instantanée de  $S$  dans le système et donc *in fine* la vitesse de croissance également. En écrivant les équations associées à la vitesse de croissance, la tension interfaciale apparaît également dans l'équation<sup>64</sup>.

Concernant la cinétique des systèmes, on peut ainsi distinguer plusieurs cas. Tout d'abord, si la cinétique des étapes de nucléation/croissance est bien séparée, autrement dit la vitesse de nucléation très grande devant la formation de précurseurs, on obtient une nucléation explosive. L'étape de nucléation permet rapidement de descendre en dessous de la concentration critique  $C_{min}$  et il n'y aura plus formation de germes après cette seule et unique nucléation. Il s'ensuit une étape de croissance progressive qui consomme les précurseurs de charge nulle résiduels. Il s'agit du cas idéal pour obtenir des particules homogènes en taille. Le système voit donc son rapport de sursaturation qui diminue brutalement pendant l'étape de nucléation puis progressivement pendant l'étape de croissance. Ce cas se retrouve essentiellement dans les systèmes très dilués.

Par opposition, les étapes de nucléation et croissance interviennent généralement en même temps sur une période plus ou moins longue. Les particules formées par la première nucléation peuvent se résorber ce qui modifie la sursaturation et qui influe sur les vitesses de nucléation et de croissance. La dynamique du processus est complexe et il y a compétition entre les trois phénomènes.

Expérimentalement, il est possible de jouer sur ce paramètre de sursaturation. La concentration est un premier levier puisque pour un système donné, les solutions diluées (et donc des sursaturations plus faibles) vont donner des résultats très différents de solutions concentrées. D'un autre côté, la méthode de génération des précurseurs de charge nulle peut influencer de manière notable le résultat. Par exemple, un ajout brutal de base dans le milieu va entraîner une évolution extrêmement rapide du système en opposition à une évolution plus lente par décomposition d'une base retard comme l'urée. Le résultat en termes de dynamique du processus et donc de taille et homogénéité des particules formées va être complètement différent. Typiquement, l'ajout brutal de base dans le milieu mène généralement à des particules amorphes, de tailles complètement incontrôlées, la sursaturation étant localement trop importante. Le système est soumis à une trop grande contrainte cinétique et évolue rapidement au cours du vieillissement.

La façon de chauffer est également une manière de jouer sur ce rapport de sursaturation. Un chauffage lent (plusieurs heures/jours) va donner des résultats très différents d'un chauffage très rapide (quelques secondes/minutes). La prédiction du résultat est difficile à faire puisqu'elle dépend du système considéré. Néanmoins, on peut supposer qu'une élévation brutale de la concentration en précurseurs de charge nulle va entraîner une augmentation significative de la vitesse de nucléation et la croissance sera limitée. La méthode d'injection à chaud permet de bien illustrer cela. Il s'agit d'introduire un réactif froid dans le milieu réactionnel déjà chauffé. Elle est très utilisée pour les synthèses de quantum dots et est généralement décrite comme une voie qui permet de préparer des nanoparticules monodisperses<sup>65</sup>. La nucléation est instantanée, explosive et circonscrite dans le temps. Il est nécessaire de préciser qu'il faut empêcher l'évolution du système après la nucléation, soit en abaissant la température, soit avec la physico-chimie du système avec par exemple la présence de molécules de surfactants. L'autre cas extrême, une génération faible de précurseurs et donc une solution peu sursaturée peut également conduire à une nucléation unique et donc des tailles homogènes. Les cas intermédiaires sont plus difficiles à prévoir mais il est clair que le rapport de sursaturation est le paramètre le plus important.

La tension interfaciale n'a pas encore été discutée jusqu'à maintenant et c'est pourtant un paramètre qui intervient également dans les vitesses de nucléation et de croissance. Elle représente le coût énergétique de formation d'une surface donnée. Elle dépend bien sûr de la face cristalline considérée. Les conditions d'acidité de la solution et donc la charge de surface de la face peuvent être des paramètres qui agissent sur cette tension interfaciale. La présence de molécules ou d'ions s'adsorbant directement sur la face peut également intervenir (ceci étant souvent relié directement à la charge de la surface) et abaisser le coût énergétique de certaines faces. L'effet de la présence de ces molécules/ions lors des synthèses sera détaillé dans la sous partie suivante (1.1.3-). Finalement, pour les solides polymorphes, la phase avec la tension interfaciale la plus faible est formée préférentiellement. Il s'agit généralement des phases métastables<sup>61</sup>. C'est le cas par exemple pour des synthèses de TiO<sub>2</sub> où l'anatase, avec

une plus faible tension de surface, est formée plutôt que le rutile, la phase thermodynamique<sup>66,67</sup>.

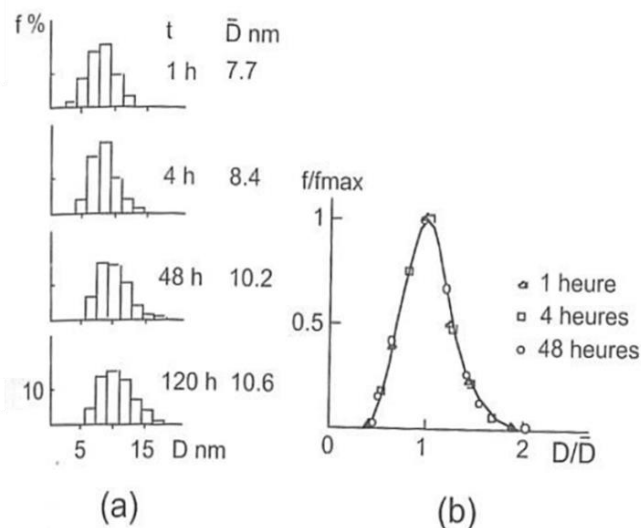
Jusqu'ici, les considérations exposées concernent un contrôle cinétique des synthèses des nanoparticules. A cause de cette formation de produits cinétiques, les solutions évoluent dans le temps de manière plus ou moins marquées et c'est ce que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

### c) Vieillessement en solution

Les solides formés après les étapes de nucléation/croissance discutées précédemment peuvent être bloqués cinétiquement ou bien évoluer vers des solides plus stables. De nombreux phénomènes peuvent se produire et nous allons essayer de les discuter les uns après les autres.

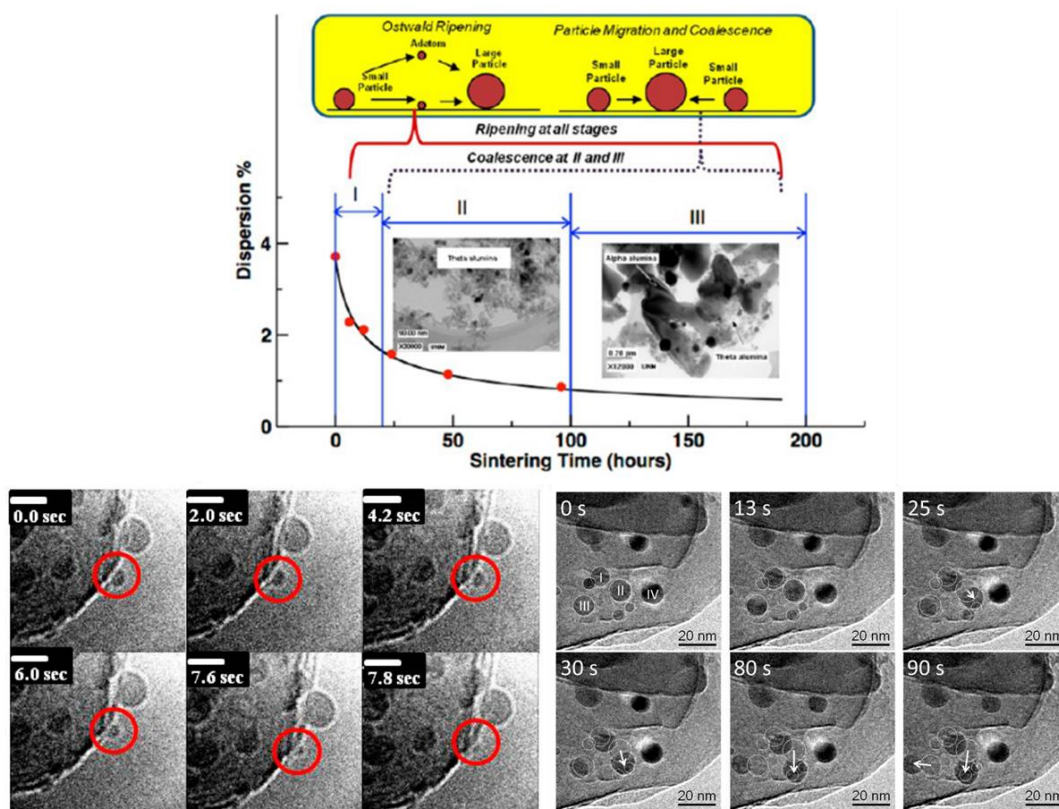
Tout d'abord, la première raison de ces changements est liée au caractère intrinsèquement instable des nanoparticules qui exposent beaucoup de surfaces, coûteuses en énergies. Ainsi, on peut supposer la disparition des petites particules par dissolution au profit des plus grosses particules. La tension interfaciale dépend de la courbure et les petites particules sont donc plus solubles que les grosses. Il s'agit du mûrissement d'Ostwald où les petites particules se dissolvent pour venir augmenter la taille des plus grosses. Partant de ce principe, laisser une solution évoluée pendant un temps infini devrait donner une particule unique.

Une thèse du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris a mis en évidence le phénomène de mûrissement d'Ostwald sur des particules d'oxydes de fer (Figure 12). Les particules grossissent spontanément en fonction du temps mais la distribution de taille normalisée reste stationnaire ce qui est typique d'un mûrissement d'Ostwald. Au lieu de procéder par dissolution/cristallisation, il peut également y avoir coalescence des nanoparticules entre elles.



**Figure 12 :** Mise en évidence du phénomène de mûrissement d'Ostwald avec la synthèse de particules de maghémite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  préparées par co-précipitation. La figure (a) montre l'évolution des distributions de taille au cours du temps et la figure (b) la distribution de taille normalisée. D'après les travaux de thèse de Belleville<sup>68</sup>. La figure est visible dans le livre « De la solution à l'oxyde »<sup>61</sup>.

Généralement, les deux mécanismes de vieillissement jouent un rôle dans l'augmentation de la taille des nanoparticules. Un article de Datye *et al* très intéressant est paru récemment sur le sujet<sup>69</sup> qui illustre cette compétition. Il concerne le frittage des nanoparticules métalliques supportées en conditions catalytiques (qui impliquent des étapes de diffusion qui peuvent compliquer les études). Ils montrent, sur des catalyseurs Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, par TEM *in situ* que les deux mécanismes peuvent intervenir. A des temps très courts, le mûrissement d'Ostwald seul intervient (Figure 13 en bas à gauche) tandis qu'à des temps plus long (Figure 13 en bas à droite), ils commencent à observer de la coalescence. Ils en déduisent un schéma général montrant trois régimes successifs, le dernier intervenant simplement sur un intervalle de temps plus long. Le résultat peut se transposer aux nanoparticules non supportées comme le montrent certaines études antérieures de Buhro *et al* sur des nanoparticules d'or et d'argent<sup>70,71</sup>. Ils suivent en effet la taille moyenne des particules en fonction du temps (par TEM) et constatent que le mûrissement d'Ostwald ne peut pas expliquer les données cinétiques. Ainsi, ils distinguent deux régimes : le premier correspond à une augmentation du volume des particules par coalescence et le deuxième par un mûrissement d'Ostwald. Ils trouvent un résultat inversé par rapport aux travaux de Datye qui prouvent que des conclusions générales sont difficiles à tirer de ces études. Néanmoins, elles mettent en évidence la possibilité d'un mélange de mécanisme. On peut souligner aussi que cette coalescence pourrait intervenir entre les germes formés lors de la nucléation, la dynamique serait encore différente de ce qui a été discuté dans le paragraphe précédent.



**Figure 13** : En haut, schéma général de l'évolution de la dispersion en fonction du temps pour un catalyseur supporté associée aux mécanismes de frittage mis en jeu. En bas à gauche, images de microscopie électronique en transmission *in situ* à 750 °C sur des catalyseurs Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (mise en évidence du mûrissement d'Ostwald) et en bas à droite, image TEM prise à différents temps des mêmes catalyseurs traités à 750 °C (mise en évidence de la coalescence). D'après Datye et collaborateurs<sup>69</sup>.

Un cas particulier qui n'a pas encore été abordé est celui de l'agrégation orientée où deux particules (ou plus) s'assemblent de manière spécifique pour n'en former qu'une seule. Cela donne lieu à des objets de morphologie particulière, de formes allongées par exemple<sup>72</sup>, arrondies<sup>73</sup>, etc.. Cet attachement orienté intervient également pour diminuer la proportion des faces les plus énergétiques. Les facteurs exacts qui expliquent pourquoi elle se produit pour certains systèmes ne sont pas encore clairement identifiés. Cet attachement orienté a été montré pour beaucoup de systèmes<sup>74</sup> notamment les oxydes comme CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou des sulfures, carbonates, etc...Généralement, de nombreux défauts cristallins apparaissent lors de cet attachement comme des dislocations<sup>75</sup>.

Pour empêcher toute évolution du système, il faut abaisser l'énergie de surface des faces exposées. Comme évoqué précédemment, cela peut passer par la présence de surfactants, d'ions qui vont s'adsorber sur les surfaces et les stabiliser. Le pH peut également jouer un rôle puisque si la surface du matériau est suffisamment chargée (c'est-à-dire pour un pH  $\gg$  PCN ou pH  $\ll$  PCN), les interactions électrostatiques répulsives suffisent à stabiliser le système. Pottier *et al*<sup>76</sup> ont montré cet effet sur des suspensions de particules de TiO<sub>2</sub> vieillies pendant un mois qui n'évoluent pas sauf si le pH  $>$  5, c'est-à-dire proche du point de charge nulle du TiO<sub>2</sub> (déterminé à 5,3 dans cette étude).

Une autre possibilité d'évolution concerne le passage d'un solide amorphe à un solide cristallin ou un changement de phase dans le cas d'un solide polymorphe.

La précipitation de particules amorphes survient lorsque les contraintes cinétiques sont trop importantes (ajout de base brutalement). Le système évolue alors vers un état plus stable. Pottier *et al*<sup>76</sup> ont réalisé la précipitation de particules de TiO<sub>2</sub> amorphes grâce à l'ajout d'une solution à 3 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH. Ainsi, l'amorphe formé peut être complètement transformé en anatase par un vieillissement à 60 °C, phase thermodynamique dans cette gamme de taille<sup>66</sup>.

Les phases cristallines préférentiellement formées lors de la nucléation sont généralement celles avec la tension de surface la plus faible, métastable, et qui par définition, évolue vers la phase thermodynamique. Une étude sur les oxy-hydroxydes d'aluminium faite par Gerson *et al*<sup>77</sup> permet d'illustrer cela. Ils précipitent l'hydroxyde d'aluminium par ajout de base qui se transforme, selon les conditions, en gibbsite ou en bayerite, cette dernière étant moins stable. Une seconde étape de vieillissement permet la transformation de la bayerite en gibbsite. Les échelles de temps peuvent être vraiment différentes en fonction du système et de la transformation. Le passage amorphe/cristallin dans l'exemple cité ici est complet au bout de 24 h tandis qu'il faut compter plusieurs semaines/mois pour observer la transformation entre les phases cristallines.

En conclusion sur cette partie, la formation d'un solide dépend à tous les niveaux des paramètres physico-chimiques du système comme l'acidité, la concentration, les ions/molécules présents, le solvant utilisé. Certains de ces paramètres ont été discutés ici mais il est difficile d'être exhaustif étant donné que chaque système a ses spécificités. La sous partie suivante concerne les façons d'induire une morphologie particulière par l'usage d'ions ou de surfactants ce qui nous servira par la suite. Les autres paramètres physico-chimiques pertinents pour les oxydes choisis dans ce travail seront exposés brièvement au début de chaque partie correspondante. Comme discuté précédemment, les paramètres de chauffage

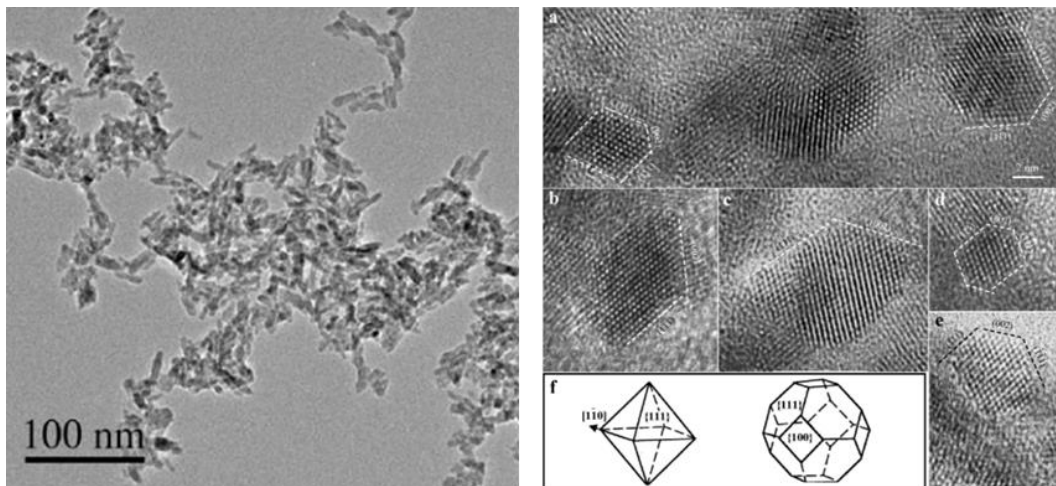


sont également importants et beaucoup de synthèses nécessitent une étape de chauffage. Le choix de la méthode est alors crucial et il sera discuté dans la suite.

### 1.1.3- Induire une morphologie

Le contrôle de la morphologie des nanoparticules synthétisées est difficile et nécessite une réflexion. Lorsque les nanoparticules peuvent servir en tant que support en catalyse, le contrôle de la morphologie et donc des faces exposées est important (Cf I-5.3).

La morphologie des particules est *a priori* dictée par les énergies de surface du solide que l'on cherche à synthétiser. Spontanément, le système peut évoluer vers des morphologies anisotropes en surexposant une face ou bien au contraire vers des morphologies isotropes, polyédriques. Le premier cas peut s'illustrer à travers le  $\text{TiO}_2$  rutile qui forme généralement des particules allongées maximisant la famille de faces  $\{110\}$  au dépens des autres<sup>78</sup> (Figure 14, à gauche). Pour le second cas, plus commun, on peut citer la cérine  $\text{CeO}_2$  qui expose ses deux faces les plus stables (de même stabilité à température ambiante<sup>79</sup>), c'est-à-dire les faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$  et qui forment des particules cubiques, cuboctaédriques et octaédriques<sup>80</sup> (Figure 14, à droite). Généralement, chaque système donne des morphologies spécifiques et il faut alors réaliser un contrôle cinétique pour induire de nouvelles morphologies.

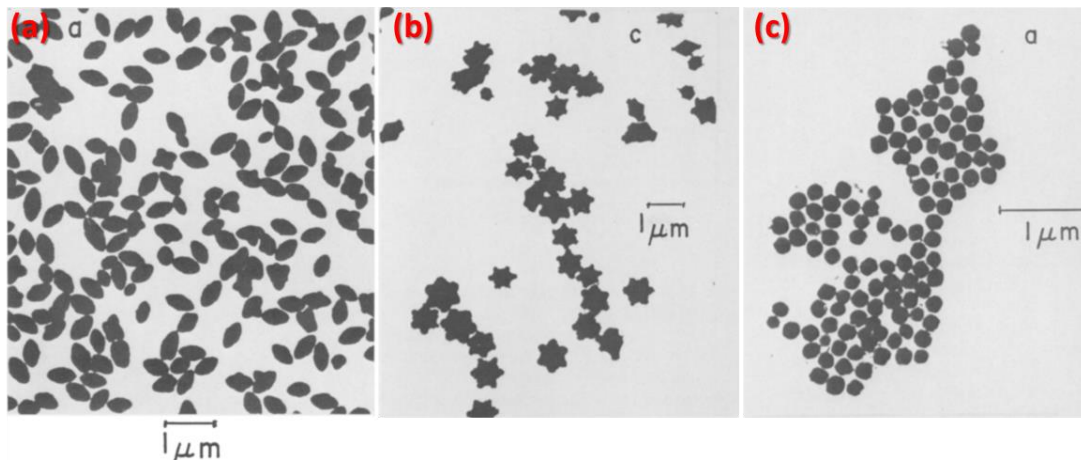


**Figure 14 :** Exemple d'évolution spontanée vers des morphologies précises, avec à gauche des particules de  $\text{TiO}_2$  rutile anisotropes et à droite des particules de  $\text{CeO}_2$  polyédriques. D'après Cassaignon *et al*<sup>78</sup> et Feng et Wang<sup>80</sup>.

Une première possibilité pour abaisser sélectivement l'énergie des faces est d'utiliser des molécules organiques. Le mode d'adsorption de ces molécules dépend des fonctions portées et de la face cristalline exposée de la nanoparticule. De nombreuses études et une grande variété de molécules sont utilisées dans la littérature. Un seul exemple sera présenté ici reporté par Durupthy *et al*<sup>81</sup>. Dans cette étude, les auteurs réalisent une synthèse de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  en présence d'acides aminés. Un effet sur la morphologie est observé lors de l'utilisation de certains acides aminés comme l'acide aspartique et l'acide glutamique qui stabilisent les faces  $\{101\}$  grâce à la présence des deux groupements carboxylates qui complexent le titane ce qui n'est pas le cas sur une face  $\{001\}$ . L'utilisation de l'histidine oriente plutôt vers des plaquettes qui exposent majoritairement des faces  $\{001\}$ . Certains

acides animés n'ont au contraire aucun effet spécifique. La présence de molécules organiques à la surface des nanoparticules après la synthèse peut être un problème puisqu'elle nécessite des étapes de traitements pour les éliminer. Ces voies de synthèses ne seront pas du tout explorées dans ce travail.

Ensuite, les ions présents en solution peuvent également jouer le même genre de rôle. Wu *et al*<sup>82</sup> ont réalisé une étude sur la formation de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> en présence d'anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>. Ils obtiennent soit des nano-bâtonnets (avec Cl<sup>-</sup>) soit des nano-cubes (avec NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ensuite, ils réalisent une deuxième étape de traitement sur les nano-bâtonnets en rajoutant des nitrates ou d'autres anions (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pour voir l'effet sur le mûrissement des particules. L'utilisation de précurseurs chlorés ou nitrate donne lieu à des particules de morphologies très différentes et l'effet des anions est donc incontestable. Lors du mûrissement, un changement très limité sur la morphologie est observé pour tous les anions sauf en présence de nitrates qui transforment intégralement les nano-bâtonnets en nano-cubes. Les auteurs concluent alors à une adsorption sélective des nitrates qui expliquent la formation de nano-cubes. De nombreuses études sur la cérine montrent le même genre de conclusions sur le rôle des anions sur la morphologie finale des particules et elles seront discutées en détail dans le Chapitre 2. Une plus vieille étude de Matijevic et Scheiner<sup>83</sup> sur des oxydes de fer a permis de montrer le rôle des anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> sur la formation de particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 15). Des morphologies très particulières comme les étoiles peuvent être obtenues.

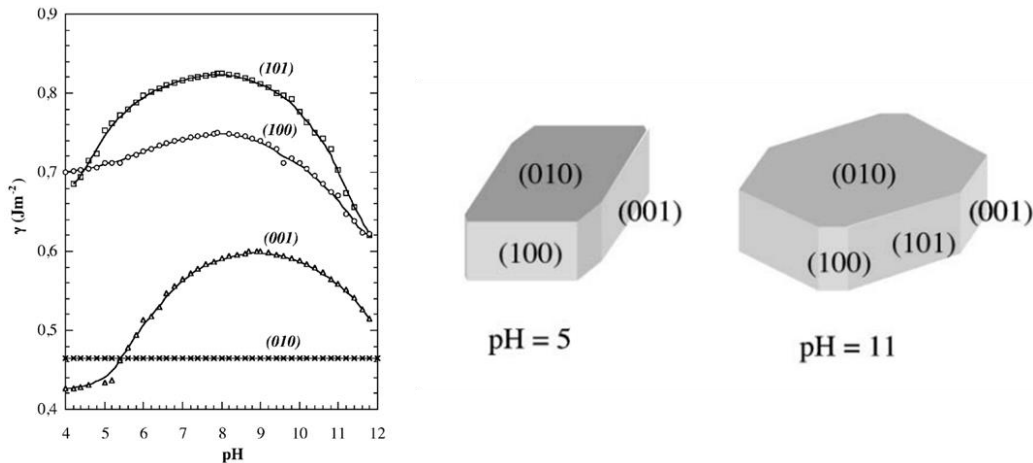


**Figure 15 :** Evolution de la morphologie des particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la présence d'anions avec (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (b) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et (c) Cl<sup>-</sup>. D'après Goia *et al*<sup>83</sup>.

Une dernière façon de contrôler la morphologie du système est de jouer avec les paramètres du système comme le pH ou la force ionique. Un modèle a été proposé par Jolivet et collaborateurs<sup>84</sup> pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur différentes synthèses de nanoparticules. Ils calculent la variation de la tension de surface en fonction du pH, en se basant sur la relation de Gibbs, pour différentes faces cristallines (en connaissant la tension de surface à pH = PCN de chacune d'elle et les caractéristiques physico-chimiques de chaque face). Ils utilisent ensuite la reconstruction de Wulff qui consiste à minimiser l'énergie de surface d'une particule pour un volume donné. Les résultats pour des particules de boehmite sont montrés Figure 16. On peut noter qu'une des faces n'est pas impactée par le pH



et qu'elle présente une densité de charge nulle. Il s'agit de la face avec la plus faible tension de surface et elle est donc majoritaire.



**Figure 16 :** A gauche : Evolution de la tension de surface en fonction du pH à une température et une forme ionique donnée et à droite morphologies calculées pour deux valeurs de pH. D'après Jolivet et collaborateurs<sup>84</sup>.

Le pH apparaît une nouvelle fois comme un paramètre clé qu'il faudra essayer d'utiliser au mieux pour nos synthèses. Dans la suite de cette partie, nous allons maintenant brièvement décrire le choix du mode de chauffage pour maîtriser au mieux la synthèse de nanoparticules.

#### 1.1.4- Les synthèses hydrothermales

Les méthodes de chauffage sont nombreuses et variées. Chacune d'entre elles présentent des avantages et des inconvénients et l'exhaustivité n'est pas recherchée. Les synthèses en conditions hydrothermales ainsi que leurs avantages et inconvénients seront exposées ici.

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux sont définies par une température supérieure à 100 °C et une pression supérieure à 1 bar. Ce sont des conditions qui se retrouvent dans la nature le long des dorsales océaniques et dans les géodes. Les propriétés de l'eau sont nettement modifiées dans ces conditions ce qui permet d'obtenir des phases cristallines généralement différentes des conditions « normales ».

Trois propriétés de l'eau sont modifiées par ces conditions hydrothermales<sup>61</sup> :

- ✚ La viscosité de l'eau diminue avec la température ce qui entraîne une plus grande mobilité des espèces
- ✚ Le produit ionique de l'eau augmente avec la température. Cela se traduit par une augmentation des concentrations de  $H^+$  et  $OH^-$  dans le milieu. Les équilibres acido-basiques sont ainsi modifiés.
- ✚ La constante diélectrique diminue avec la température. Ainsi, les paires d'ions sont moins bien dissociées dans le milieu réactionnel, les sels inorganiques sont moins solubles.

Ces trois facteurs peuvent favoriser la formation d'un solide. La pression pourrait également avoir une influence même si ce n'est pas toujours compris.

Pour réaliser des expériences en conditions hydrothermales, il faut donc chauffer le milieu dans une enceinte close comme des autoclaves. Les exemples dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules par voie hydrothermale sont très nombreux<sup>85</sup> et des

compositions, morphologies et des tailles variées peuvent être obtenues. Le concept a été étendu à des milieux non aqueux (synthèses solvothermales).

Même si l'efficacité de ce procédé n'est plus à prouver et qu'il est encore un des plus utilisés pour obtenir des oxydes, ils existent certains inconvénients dans ce type de synthèse. Tout d'abord, généralement, les temps de réactions sont longs et peuvent s'étendre de quelques heures à plusieurs jours. Ensuite, les rampes de température à l'intérieur de ce type de réacteur sont lentes, généralement inconnues et peuvent dépendre du four et de la façon d'introduire l'échantillon. Le fait que les pentes de température soient lentes, cela signifie que le rapport de sursaturation va évoluer lentement et la concentration en précurseurs de charge nulle ne dépassera que légèrement la valeur  $C_{\min}$  (Figure 11b). Il peut alors n'y avoir qu'une seule nucléation et donner lieu à un échantillon homogène mais avec des grosses particules. Sinon en cas de nucléations multiples, la vitesse de nucléation sera faible et les étapes de nucléation/croissance mal séparées ce qui peut conduire à une inhomogénéité de l'échantillon. La mesure de la température et de la pression est souhaitable pour connaître ces rampes et pour avoir une meilleure maîtrise de ces synthèses. Depuis ces dix dernières années, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes a permis de surmonter ces inconvénients à l'échelle du laboratoire et c'est la méthode de synthèse que nous avons choisie dans la suite de ce travail.

## 1.2) La synthèse micro-onde : une méthode de choix

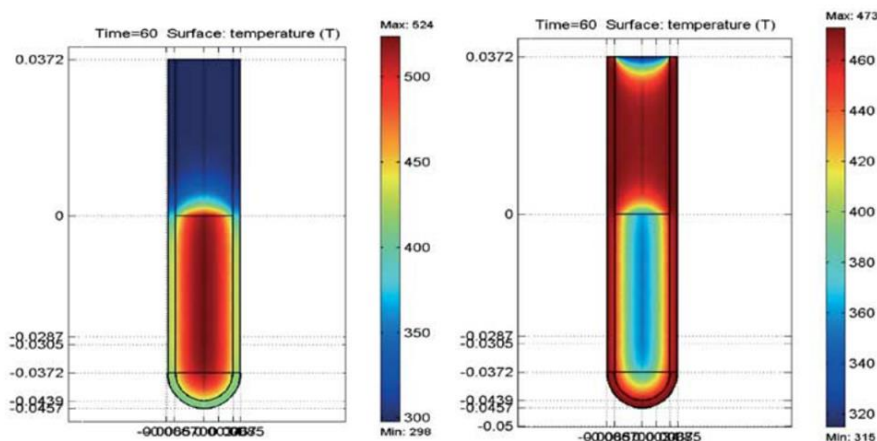
### 1.2.1- Principe, avantages et exemples

Après la découverte accidentelle du chauffage par l'utilisation d'un champ électromagnétique micro-onde (longueurs d'ondes entre 1 mm et 1 m), cette technologie a été intensivement utilisée pour l'usage domestique. Il faudra attendre 1986 pour voir les premières utilisations du chauffage par micro-ondes pour la synthèse de molécules organiques *via* des réactions simples<sup>86</sup> (des applications en catalyse et pour la calcination d'échantillons biologiques avaient déjà été reportées). Les auteurs indiquaient des synthèses beaucoup plus rapides que les synthèses conventionnelles jusqu'à un facteur temps de 240. Dès lors, les synthèses organiques assistées par micro-ondes sont devenues une voie à part entière grâce à cette efficacité. Pour les synthèses de nanoparticules inorganiques, il faut attendre le début des années 2000 pour voir apparaître les premières synthèses.

Au départ, les fours à micro-ondes utilisés étaient les mêmes que ceux à usage domestique. Rapidement, ils ont été considérés comme des boîtes noires puisque la puissance utilisée n'était pas contrôlée (et *a fortiori* la température). Des micro-ondes multimodes (plusieurs nœuds et ventres au sein de la cavité), à destination des synthèses, ont ainsi été développés. Le premier four désigné comme étant monomode, c'est-à-dire ayant la taille de la cavité de l'ordre de la longueur d'onde a été commercialisé en 2000 par la société Personal Chemistry<sup>87</sup>. Ces micro-ondes ont révolutionné par leur efficacité les synthèses organiques et inorganiques. Oliver Kappe, un acteur majeur dans le domaine des synthèses micro-ondes (notamment en chimie organique), auteurs de revues complètes<sup>88,89,90</sup>, relate, à travers son parcours, un intéressant historique détaillé des synthèses assistées par micro-ondes<sup>91</sup>. Le développement de ces appareils a permis un contrôle précis de la puissance envoyée et des

capteurs sont maintenant installés sur tous les appareils permettant de mesurer la température et la pression au sein du réacteur ce qui n'est généralement pas possible lors des synthèses hydrothermales conventionnelles.

Ces dernières impliquent généralement un chauffage par conduction qui donne lieu à une inhomogénéité alors que les micro-ondes permettent d'avoir un chauffage plus homogène, en volume, le solvant absorbant directement les micro-ondes (Figure 17).



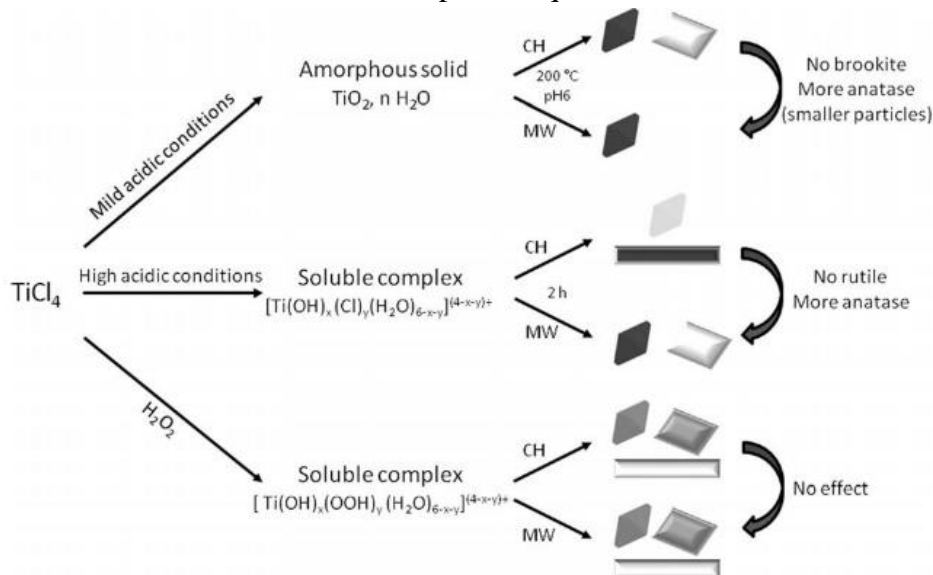
**Figure 17** : Profil de température après 1 min de chauffage d'un réacteur exposé à des micro-ondes (à gauche) ou chauffé dans un bain d'huile (à droite). L'échelle est en kelvin. D'après Schanche<sup>87</sup>.

Deux mécanismes sont impliqués dans le chauffage du milieu par des micro-ondes. Tout d'abord, la présence d'un champ électromagnétique provoque un alignement des dipôles présents dans la solution. Le champ étant alternatif, les dipôles oscillent ce qui provoque des mouvements de friction au sein de la solution et des pertes diélectriques qui conduisent à une élévation de la température. D'un autre côté, les ions en solution peuvent également se déplacer sous l'influence du champ et les collisions entraînées par ces mouvements provoquent de la chaleur. Cette deuxième voie est très efficace et se traduit par un chauffage ultra rapide dans les liquides ioniques<sup>90</sup>. La première voie nécessite un champ ni trop rapide (les dipôles n'ont pas le temps de se réaligner) ni trop lent pour un chauffage efficace. La fréquence de 2.45 GHz a été ainsi autorisée pour tous les appareils commerciaux car elle est dans le bon intervalle entre champ électromagnétique trop rapide/lent. Les autres fréquences sont à usage civil ou militaire. La capacité à absorber le rayonnement micro-onde et à chauffer peut être quantifiée par le rapport entre la perte diélectrique  $\epsilon''$ , c'est-à-dire l'efficacité à convertir l'énergie absorbée en énergie thermique et sa constante diélectrique  $\epsilon'$ , soit sa capacité à se polariser sous champ. Plus ce rapport (nommé « loss tangent » dans la littérature) est élevé, plus le chauffage sera efficace. L'eau est un solvant qui absorbe moyennement le rayonnement à basse température mais qui voit sa capacité augmenter avec la température puisque sa constante diélectrique diminue (Cf 1.1.4-).

Cette méthode de chauffage permet d'obtenir des rampes de température plus rapides que les méthodes conventionnelles même s'il existe bien sûr des contre-exemples. Sur la base du raisonnement tenu dans la partie précédente, ces pentes rapides peuvent être mises à profit pour générer une concentration en précurseurs de charge nulle élevée (et donc un rapport de sursaturation élevé) de manière homogène ce qui va induire une nucléation rapide voire explosive et donc l'obtention de particules petites et monodisperses.

Les temps de réactions pour la synthèse de nanoparticules sont généralement diminués significativement. La comparaison avec des synthèses hydrothermales n'est pas systématiquement effectuée mais quelques exemples illustratifs existent. Une première étude de Komarneni et Katsuki<sup>92</sup> expose une comparaison, pour la synthèse d'hydroxyapatite entre une synthèse hydrothermale conventionnelle et une synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes. Ils obtiennent une cristallisation complète de l'hydroxyapatite à 100 °C au bout de 5 min pour la synthèse micro-onde et 480 min pour la synthèse conventionnelle soit quasiment un facteur 100. Un groupe du laboratoire a mené le même type d'investigation pour des synthèses de TiO<sub>2</sub> en comparant autoclave et micro-ondes<sup>67</sup>. Les résultats sont résumés sur la Figure 18. La synthèse s'effectue en 48 h dans le premier cas contre 2 h dans le deuxième. Mais cette fois, en plus de l'effet sur le temps de réaction, il y a un effet sur les phases obtenues et sur la taille des particules. L'utilisation des micro-ondes change les cinétiques de nucléation/croissance ce qui mène à des tailles plus petites et favorisent des chemins réactionnels plutôt que d'autres. On peut constater que cet effet n'est pas systématique comme le démontre la troisième voie de synthèse.

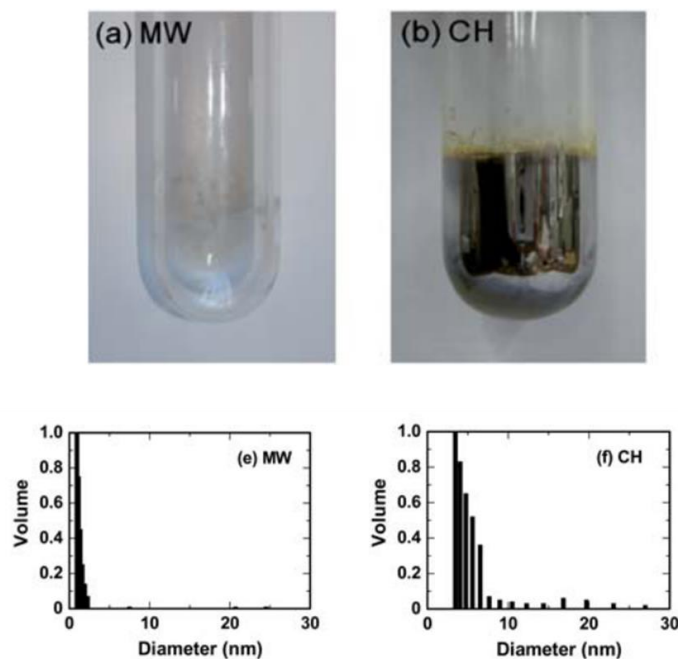
Même si la majorité des études s'accordent pour dire que l'effet du chauffage avec des micro-ondes est seulement dû à ces changements de cinétiques de nucléation/croissance<sup>90,93</sup>, certains auteurs parlent de « microwave specific effects » ou de « nonthermal microwave effects ». Baghbanzadeh *et al*<sup>90</sup> mènent une discussion très intéressante à ce sujet. Ainsi, ils définissent ce qui réfère à des effets spécifiques comme des effets qui ne peuvent pas être reproduits par des méthodes conventionnelles mais qui sont essentiellement thermiques. Cela comprend essentiellement le chauffage sélectif d'un matériau très absorbant au milieu d'un mélange peu absorbant (comme un solvant polaire) et l'élimination des effets de paroi. En parallèle, les effets non thermiques correspondraient à une interaction directe entre les composants du milieu réactionnel et le champ électrique.



**Figure 18 :** Effet de la méthode de chauffage choisie sur la synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Pour les trois voies de synthèses, la voie conventionnelle (CH) est réalisée pendant 48 h de chauffage tandis que le traitement aux micro-ondes (MW) dure 2 h. D'après Dufour *et al*<sup>67</sup>.

Brièvement, le chauffage sélectif peut conduire dans certains cas à la formation de points chauds au sein du milieu réactionnel qui pourrait être des points préférentiels de nucléation. Il faut alors s'interroger sur la valeur du rapport  $\epsilon''/\epsilon'$  du matériau que l'on synthétise par rapport au solvant. La valeur de ce rapport pour l'eau est tabulée, égale à 0,123 à 20 °C. Pour les oxydes, l'obtention de la valeur est plus compliquée puisqu'elle dépend de beaucoup de paramètres. Par exemple, une équipe polonaise a montré sur des pastilles d'anatase et rutile que la valeur du rapport dépend de la taille des grains dans la pastille, de la densité des pastilles, de la phase cristalline<sup>94</sup>. Elle dépend également de la température de l'échantillon, de la fréquence utilisée<sup>95</sup>. Cet effet est donc difficile à discuter et certains auteurs le proposent pour rationaliser certaines synthèses<sup>90</sup>.

L'effet de paroi s'illustre très bien quant à lui avec le travail de Serpone et collaborateurs<sup>96</sup>. Ils réalisent une synthèse de nanoparticules d'argent, en présence d'agents réducteurs, en réacteur micro-ondes et en bain d'huile. Ils s'assurent que le profil de température dans les deux cas soit le même et comparent ensuite les résultats. Ils obtiennent une distribution de taille très différente, avec un échantillon polydisperse dans la synthèse conventionnelle et une dispersité très faible dans la synthèse assistée par micro-ondes. De plus, ils constatent un dépôt sur les parois du réacteur lorsqu'il est chauffé en bain d'huile (Figure 19). Cette nucléation le long des parois entraîne une inhomogénéité qui se traduit par une dispersion plus élevée. Ce travail souligne une nouvelle fois un des avantages que peut avoir l'utilisation de four à micro-ondes.



**Figure 19** : Illustration des effets de paroi par la synthèse de nanoparticules d'argent avec à gauche la photo du réacteur avoir après été exposé aux micro-ondes (et la distribution de taille associée) et à droite la synthèse en bain d'huile. D'après Serpone et collaborateurs<sup>96</sup>.

Il reste à discuter des effets non thermiques, c'est-à-dire avec une interaction directe entre les matériaux et le champ électrique. Il faut souligner à ce stade que l'énergie des photons micro-ondes est très faible et ne peut affecter que les niveaux de rotation des molécules. Les études où la fréquence est utilisée comme paramètre de synthèse ont été les

premières à invoquer un effet non thermique lié aux micro-ondes. Par exemple, pour la synthèse de nanoparticules de CdS avec une fréquence variant entre 5,45 et 18 GHz à une température constante, une dépendance de la taille des nanoparticules est observée<sup>97</sup>. Au contraire, d'autres études, notamment une de Serpone montre qu'il n'y a aucun effet<sup>98</sup>. La conclusion est difficile et beaucoup d'auteurs conseillent d'avoir un œil critique sur ces résultats. Quelques auteurs mentionnent également des effets de polarisation sous champ de molécules ou de nanoparticules qui changeraient la cinétique et les interactions mise en jeu.

Le groupe de Kappe a fait une très belle étude qui permet de décorrélérer les effets thermiques des non thermiques<sup>99</sup>. Pour cela, ils ont réalisé des études aux micro-ondes avec un réacteur en verre et un réacteur en SiC qui absorbe la totalité des micro-ondes. Ce dernier permet alors de mimer un chauffage par conduction. Une troisième comparaison avec un bain d'huile est effectuée. En s'assurant que les profils de température soient les mêmes, ils obtiennent exactement les mêmes résultats pour les trois synthèses prouvant que les effets des micro-ondes sont seulement thermiques. En résumé, la majorité des auteurs s'accorde sur le fait que ces effets non thermiques supposés sont en réalité des mauvaises interprétations des résultats et que seuls des effets thermiques plus ou moins complexes peuvent expliquer l'efficacité des chauffage par micro-ondes<sup>90,100</sup>.

Cette efficacité peut être mise à profit par l'utilisation de procédés en flux continu. En effet, pour produire de manière significative des matériaux, ces procédés sont particulièrement adaptés.










### 1.2.2- La synthèse en flux continu

Les synthèses hydrothermales conventionnelles en flux continu ont commencé à se développer il y a 25-30 ans<sup>101</sup>. Dans ce type de procédé, une solution de sels métalliques à température ambiante est mélangée avec de l'eau, généralement préchauffée. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé dans des gammes de températures entre 100 °C et 400 °C. Ces procédés impliquent des temps de résidences faibles à l'intérieur du système typiquement de l'ordre de la minute (le chauffage doit donc être efficace). Elles sont prometteuses pour la fabrication industrielle de matériaux inorganiques et une large variété d'oxydes et particules métalliques a déjà été synthétisée<sup>101</sup>. De nombreux procédés font intervenir de l'eau dans des conditions supercritiques ce qui ne nous concerne pas ici.

Les leviers disponibles pour assurer la maîtrise de la synthèse des particules sont nombreux. Outre les paramètres physico-chimiques du système, ceux qui sont inhérents aux procédés en flux continu comme le débit des réactifs, la façon de mélanger, la taille et la géométrie des mélangeurs et des réacteurs et le type d'écoulement peuvent également jouer un rôle prépondérant<sup>101</sup>. Par exemple, l'ajustement de la géométrie des réacteurs et du débit des réactifs va impacter sur le temps de résidence des réactifs lors du traitement thermique et finalement sur la taille voire la morphologie des particules obtenues. Hochepped et collaborateurs<sup>102</sup> ont réalisé la synthèse de nanoparticules d'anatase, à partir d'un précipité amorphe, par un procédé en flux continu en jouant sur la température et le temps de résidence des particules (Tableau 3). Ces deux paramètres impactent la taille des nanoparticules observées en microscopie électronique. On pourra noter néanmoins que les temps de résidence présentés ici restent relativement élevés. Une comparaison avec des synthèses en



réacteur fermé permet de montrer que les conditions de flux peuvent légèrement impactées les particules obtenues (comparaison entre T120-33 et A120-33).

Sample	T120-20	T120-33	T150-20	T185-20	T220-20	T220-11	A120-33	A120-180	A220-180
Size by TEM (nm)									
XRD crystallite size (101) (nm)	6.0	6.1	6.2	6.9	7.2	6.4	6.2	6.6	8.4
Size from S with $f=1.5$	8.4 × 5.6	9.1 × 6.1	9.6 × 6.4	11.7 × 7.8	12.4 × 8.3	9.2 × 6.5	9.7 × 6.2	10.4 × 6.9	14.8 × 9.8
Spherical diameter from S	6.3	6.8	7.2	8.8	9.3	6.9	7.3	7.8	11.1

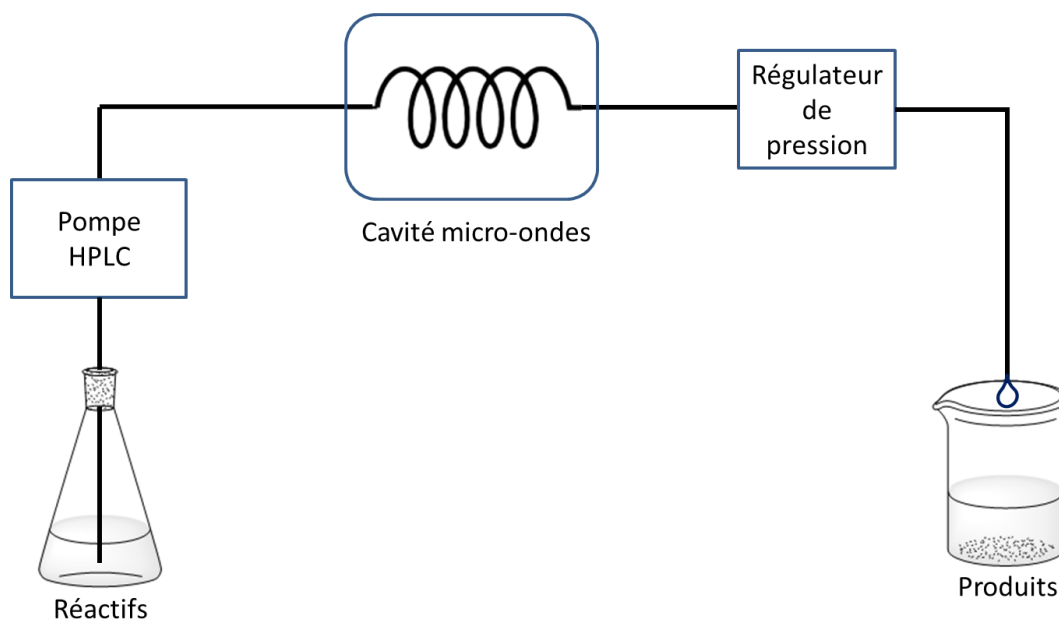
**Tableau 3 :** Exemples de nanoparticules d’anatase obtenues en synthèses en flux continu (noté T dans le tableau) en comparaison avec des synthèses réalisées en réacteur fermé (noté A dans le tableau). Le premier nombre suivant les lettres T ou A indiquent la température (120 °C, 150 °C, 185 °C et 220 °C) et le second indique le temps (11 min, 20 min ou 33 min pour les synthèses en flux continu). D’après Hochepped *et al*<sup>102</sup>.

La façon de mélanger peut également être un levier de synthèse. Par exemple, mélanger une solution de précurseurs métalliques à température ambiante avec de l’eau préchauffée peut induire une augmentation brutale du rapport de sursaturation et une nucléation explosive.

La réalisation technique de ce genre de procédé demande une attention particulière. En effet, les systèmes étant pressurisés, ils nécessitent l’utilisation de matériels adaptés pour développer des procédés sécurisés. Ces problèmes de sécurité constituent toujours un frein pur l’utilisation de ces procédés en industrie même si de nombreux progrès ont été faits.

Par opposition, les synthèses assistées par micro-ondes en flux continu ne sont pas encore très développées pour la synthèse de nanoparticules inorganiques, au contraire des synthèses organiques qui sont étudiées depuis une bonne vingtaine d’année<sup>88</sup>. C’est une méthode de chauffage efficace qui permet également de répondre aux critères nécessaires pour les procédés en flux continu. Généralement, un des désavantages des micro-ondes pour des applications industrielles est qu’il est difficile de transposer les synthèses en laboratoire fait dans de petits volumes (dizaine de millilitres) vers des volumes plus importants (de l’ordre du litre). La pénétration des micro-ondes à 2,45 GHz n’est que de quelques centimètres ce qui ne suffit pas pour les gros réacteurs. De plus, des puissances importantes seraient nécessaires pour chauffer ces gros volumes et cela nécessite donc des unités de refroidissement du générateur à micro-ondes ce qui augmente le prix, la complexité et la taille des unités. La bonne alternative correspond à la synthèse en flux continu qui permet de rester à une échelle de volume proche du laboratoire tout en assurant une production significative de matériaux.

La Figure 20 montre un schéma général d’un procédé en flux continu assisté par micro-ondes. Les réactifs passent à travers une pompe (de type HPLC) qui va permettre de contrôler précisément le débit de réactif (et donc le temps de résidence) à travers le système. Plusieurs réactifs peuvent être utilisés en introduisant un mélangeur dans le système. Au sein de la cavité micro-ondes, il y a également la possibilité de rajouter plus ou moins de longueur de tube pour ajuster le temps de résidence. Le régulateur de pression permet quant à lui de réaliser des synthèses au-delà de 100 °C. La pression et la température au sein du système sont généralement mesurées à différents endroits du système.



**Figure 20 : Schéma du principe d'un procédé assisté par micro-ondes en flux continu**

L'analyse de ce schéma permet de montrer où peuvent être les challenges techniques associés à ce type de montage. Tout d'abord, les micro-ondes rendent impossible l'utilisation d'une tubulure métallique, généralement utilisée lors des montages en pression. Le téflon est généralement choisi comme matériau de substitution. Malheureusement, le téflon résiste beaucoup moins bien à la pression ce qui limite la température d'utilisation (la pression autogène d'une solution aqueuse passe de 3,6 à 15,5 bars entre 140 °C et 200 °C). Enfin, les pompes et régulateurs de pression sont des éléments coûteux. Toutes ces limitations font que les synthèses assistées par micro-ondes en flux ne sont pas très répandues pour la synthèse de nanoparticules. Il existe seulement quelques exemples dans la littérature où les réactions sont menées en dessous de 100 °C<sup>103,104</sup> (synthèses de particules de SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>), en système ouvert<sup>105</sup> (synthèses de Pd/Ni) ou avec des appareils domestiques qui ne permettent aucune information de température et de pression<sup>106</sup> (synthèses de TiO<sub>2</sub>). Ces études sont généralement incomplètes avec beaucoup d'informations manquantes ce qui montre que beaucoup de travail reste à faire. Nous verrons dans la troisième partie comment nous proposons de contourner ces limitations.



### 1.2.3- Bilan sur les synthèses d'oxydes

## *Nucléation / Croissance*

- ✚ Le rapport de sursaturation est le paramètre majeur pour la synthèse de nanoparticules. Plus il est élevé, plus les vitesses de nucléation et croissance sont rapides.
- ✚ Pour obtenir des particules monodisperses, il faut découpler cinétiquement les étapes de nucléation et croissance d'une phase solide.
- ✚ Pour obtenir des petites particules, il faut une vitesse de nucléation très élevée vis-à-vis de la vitesse de croissance.
- ✚ La tension interfaciale joue également un rôle dans la nucléation et les phases métastables, avec une tension de surface plus faible, sont formées préférentiellement.
- ✚ Les systèmes soumis à des contrôles cinétiques forts évoluent très généralement lors des étapes de vieillissement.

## *Paramètres clés*

- ✚ Deux types de paramètres peuvent être utilisés pour maîtriser la synthèse d'un système : chimiques et de chauffage.
- ✚ Les paramètres chimiques et leurs tendances dépendent du système mais certains interviennent systématiquement comme le pH, la concentration, le solvant, ...
- ✚ La présence d'ions ou de molécules peut permettre d'abaisser l'énergie de certaines faces cristallines et d'induire des morphologies particulières.
- ✚ Les conditions hydrothermales favorisent la formation d'un solide
- ✚ La synthèse assistée par micro-ondes est une méthode de choix car elle a de nombreux avantages :
  - Chauffage homogène
  - Rampe de température plus rapide que dans les chauffages conventionnels
  - Bon contrôle de la température (et mesure de la pression) dans le réacteur
  - Gain de temps significatif par rapport aux synthèses conventionnelles

## **2) Méthodes de dépôts de la phase active**

Après avoir étudié en détails la synthèse d'oxydes en solution aqueuse, il faut s'intéresser aux méthodes qui permettent de déposer sur ces oxydes des nanoparticules de phase active pour la réaction catalytique choisie. La phase active doit être bien dispersée pour obtenir la meilleure activité possible. Les méthodes de dépôts sont nombreuses et l'exhaustivité est difficile. Les avantages des méthodes choisies pour ce travail seront exposés après une brève comparaison de certaines autres méthodes.

## 2.1) Méthodes de dépôts chimiques

### 2.1.1- Présentation et comparaison des méthodes usuelles

Pour discuter de la préparation des catalyseurs de manière générale, la revue de Scharz *et al.*, donne un aperçu relativement complet des méthodes existantes à la fin des années 1990<sup>107</sup>. Dans cette revue, les matériaux catalytiques massifs sont discutés intensivement dans la première partie et ils ne le seront pas ici. Ensuite, dans la deuxième partie, les méthodes de dépôt sur une phase d'oxyde préformée sont exposées. Trois méthodes ressortent de cette revue : les méthodes d'imprégnation, les dépôts-précipitation et les méthodes basées sur l'adsorption. En regardant des revues plus récentes, il est facile de constater que ces méthodes sont toujours intensivement utilisées<sup>108,109</sup>. Regalbuto et collaborateurs<sup>109</sup> ont analysé les méthodes utilisées dans la préparation de catalyseurs de platine supporté (sur 4 supports). Il en ressort que la méthode d'imprégnation est largement majoritaire et que les voies colloïdales sont également utilisées usuellement. Les quatre méthodes citées ci-dessus sont celles retenues pour la comparaison même si il en existe bien d'autres<sup>110,111,112,113</sup>.

L'imprégnation consiste à remplir les pores du support par une solution de précurseurs de phase active. De premier abord, il existe deux types d'imprégnation : (i) Lorsque le volume de solution est égal ou inférieur au volume des pores du support, il s'agit d'une imprégnation à sec, (ii) Lorsqu'un excès de solution est utilisé, on parle alors d'imprégnation par voie humide. Dans le deuxième cas, l'excès de de solution est ensuite éliminé. Une étape de traitement sous gaz réducteur permet d'obtenir la phase active métallique. La popularité de cette méthode est liée à sa simplicité puisqu'elle ne nécessite que de connaître le volume poreux du support considéré. C'est également une méthode qui permet d'obtenir des catalyseurs avec une grande quantité de phase active puisque elle est limitée par la solubilité de précurseurs dans la solution initiale. Généralement, la solution utilisée pour l'imprégnation a un pH fixé proche du point de charge nulle de l'oxyde. Il en résulte une faible interaction initiale entre le support et les précurseurs métalliques. Pendant le séchage, la perte du solvant entraîne la fixation des précurseurs sur le support. C'est ici que la première limitation arrive puisqu'une bonne interaction permettra d'obtenir *in fine* des phases actives bien dispersées et stables vis-à-vis du frittage tandis qu'une interaction faible donnera une agrégation de la phase active. Ils existent d'autres variantes des protocoles d'imprégnation qui peuvent permettre de mieux contrôler la dispersion.

Les méthodes d'adsorption représentent la deuxième grande catégorie de préparation de catalyseurs. Cette fois-ci, il s'agit de méthodes en solution où le support préformé est dispersé dans un milieu où le  $\text{pH} \gg \text{PCN}$  (point de charge nulle) ou  $\text{pH} \ll \text{PCN}$ . Autrement dit, le support est chargé soit négativement soit positivement et peut développer une interaction électrostatique avec le précurseur de phase active (typiquement des complexes) de charge opposée. Deux cas sont possibles pour l'adsorption électrostatique : soit l'adsorption ne modifie pas la sphère de coordination du métal soit les hydroxydes de surface jouent le rôle de ligands<sup>107,108</sup> (on parle alors de greffage). Ainsi, lors de l'étape de réduction, on obtient dans le premier cas des particules généralement mal accrochées au support et qui diffusent sur la surface. L'ancrage à la surface et donc la substitution de ligands peut se faire directement ou peut parfois nécessiter des étapes de traitement du catalyseur. Nous avons par exemple

montré, sur des catalyseurs de Pt supportés, l'importance d'un traitement oxydant, qui permet l'échange de ligands avec la surface, pour obtenir une bonne dispersion de la phase active<sup>114</sup>. Cette méthode peut parfois poser des difficultés au niveau de la quantité de phase active déposée. Une étude préalable est alors nécessaire pour déterminer le pH pour lequel l'interaction est maximale (en étudiant la quantité de précurseurs métalliques adsorbés en fonction du pH). Lorsque la préparation du catalyseur se fait à ce pH optimal, on parle d'adsorption électrostatique forte (Strong Electrostatic Adsorption).

Une combinaison entre l'adsorption et l'imprégnation existe depuis un certain temps dans la littérature (Charge-Enhanced Dry Impregnation) Les solutions utilisées pour l'imprégnation sont cette fois au pH optimal (c'est-à-dire suffisamment acide ou basique) pour provoquer une interaction électrostatique forte avec le support ce qui donne des nanoparticules petites et stables<sup>109</sup>. Cette méthode nécessite également une étude préalable pour trouver ce pH optimal.

Le dépôt-précipitation repose sur la précipitation d'un précurseur métallique soluble grâce à un changement de pH et/ou de température. Il s'agit d'une nucléation hétérogène sur le solide préexistant. Cette nucléation est favorisée si la tension de surface métal/solution est plus élevée que la tension de surface métal/oxyde. Lorsqu'une interaction entre le précurseur et la surface du solide existe (comme une interaction électrostatique) avant l'étape de nucléation, il en résulte un dépôt exclusivement sur le support et généralement une forte interaction<sup>107</sup>. Une étape de réduction est nécessaire pour obtenir la phase métallique, soit grâce à un réducteur directement en solution soit par une étape post synthèse de traitement. Cette méthode de dépôt permet de fixer une quantité parfois impressionnante de phase active sur les supports. Par exemple, un groupe coréen a préparé des catalyseurs de platine supportés sur carbone jusqu'à 60% en masse de platine par une méthode de dépôt-précipitation<sup>115</sup>. Malgré ces hauts pourcentages massiques, les particules restent généralement petites et bien réparties. Pour augmenter le rapport de sursaturation et provoquer la nucléation, une source alcaline comme un ajout goutte à goutte de OH<sup>-</sup> ou la décomposition de l'urée qui basifie le milieu est utilisé nécessitant de travailler en température.

Finalement, les voies dites colloïdales correspondent à des voies où les nanoparticules de phases actives sont formées dans une première étape et stabilisées par des surfactants. Ensuite, ces nanoparticules préformées sont mélangées à des particules de support pour être déposées. Cette technique a l'avantage de permettre de contrôler précisément la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées. L'étape de mélange peut, par contre, être problématique étant donné que les forces d'interactions engagées entre le support et les nanoparticules métalliques peuvent être faible (interactions de type Van der Waals) ou intervenir à travers les stabilisants qui interagissent avec la surface du support<sup>108</sup>. L'utilisation de surfactants peut également être un problème en soit et peut nécessiter des étapes de calcination pour les éliminer.

Méthode de dépôt	Simplicité	Taille des particules obtenues	Quantité maximale de métal	Reproductibilité
Imprégnation	++	--	+-	-
Adsorption électrostatique	+	+	+-	++
Dépôt précipitation	+	+	++	++
Voies colloïdales	-	++	++	++

**Tableau 4 : Comparaison des différentes méthodes usuelles de dépôt chimiques. Ce tableau donne une idée des avantages de chacune des méthodes. Inspiré d'après les revues (107, 108, 109).**

Le Tableau 4 résume les principales caractéristiques des méthodes de dépôts.

Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec l'or pour la réaction d'oxydation de CO. L'or supporté est instable lorsqu'il est réduit sous forme métallique car il peut diffuser sur la surface et fritter à température ambiante<sup>116</sup>. Ainsi, il est préférable de stocker les catalyseurs avec l'or sous forme Au(III) et les réduire juste avant utilisation. Cela n'est donc pas en faveur de la voie colloïdale comme méthode de dépôt. De plus, des traitements de calcination à haute température sont souvent nécessaires pour éliminer les agents stabilisants utilisés dans ces méthodes colloïdales, ce qui pourrait modifier la phase ou la morphologie du support.

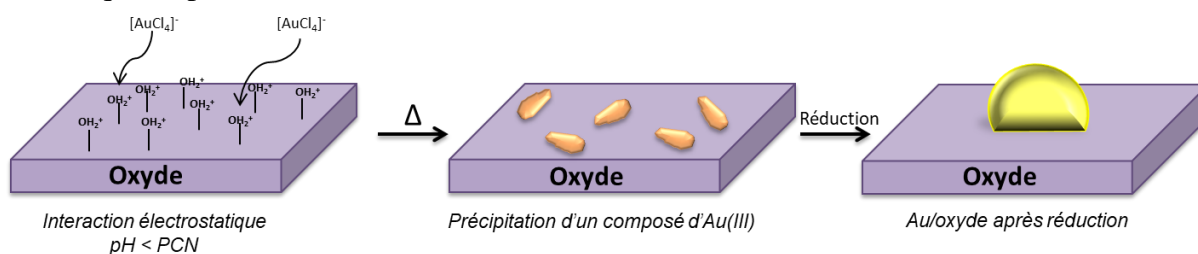
Ensuite, la méthode d'imprégnation est utile pour sa simplicité mais c'est aussi la méthode où il y a le moins de contrôle sur la préparation de l'échantillon et qui donne des résultats, parfois peu reproductibles, avec des particules généralement plus grosses que les autres méthodes. Or l'activité de l'or dépend drastiquement de la taille des nanoparticules utilisées. Ce n'est donc pas non plus une méthode de choix.

Il reste donc les méthodes d'adsorption électrostatique et de dépôt-précipitation qui peuvent être utilisées pour les dépôts d'or. Une équipe du Laboratoire de Réactivité de Surface a mené une étude aux débuts des années 2000 en comparant ces deux types de méthodes pour la synthèse de catalyseur Au/TiO<sub>2</sub><sup>117</sup>. Ils réalisent une comparaison entre une adsorption cationique avec Au(en)<sub>2</sub><sup>3+</sup> comme précurseur, une adsorption anionique avec AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> et deux dépôt-précipitations avec NaOH et de l'urée. Rapidement, il apparait que la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) donne lieu à 100 % de rendement de dépôt de l'or, des particules petites et monodisperses (environ 2 nm) si le temps de réaction dépasse 2 h et cela même si le pourcentage massique visé est élevé (de l'ordre de 8 %). Les dépôts-précipitation avec NaOH donne également de bons résultats mais avec un rendement de dépôt nettement plus faible. L'adsorption anionique donne des particules plus grosses (4-5 nm) avec des faibles pourcentages massiques d'or. Enfin, l'adsorption cationique peut permettre d'obtenir des petites particules si le temps de contact est faible mais il en résulte des quantités d'or adsorbées limitées. Dans ce contexte, nous avons choisi la méthode de dépôt-précipitation à l'urée qui a, depuis, fait ses preuves sur de nombreux supports<sup>118</sup>.

## 2.1.2- Mécanisme du dépôt-précipitation à l'urée (DPU) pour la préparation de catalyseurs d'or

Le mécanisme du DPU a été étudié par Louis *et al* pour des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>118,119</sup>. Lors du DPU, un précurseur d'or soluble, typiquement HAuCl<sub>4</sub> est introduit à la concentration choisie dans une suspension contenant une suspension d'oxyde préformé. De l'urée est ajoutée à cette suspension qui est ensuite chauffée au-delà de 60 °C, température à partir de laquelle l'urée commence à se décomposer, générant des ions OH<sup>-</sup>. La solution est initialement acide (pH d'environ 2 pour une suspension HAuCl<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> par exemple) et de couleur jaune. Après la décomposition de l'urée, il se forme rapidement un précipité d'Au(III) et la suspension devient orange pâle. Après récupération et lavage de l'échantillon, un traitement réducteur est nécessaire pour obtenir l'or sous forme métallique

Les études ont cherché à identifier les différentes étapes de cette méthode et la nature du précipité formé. Les principaux résultats sont donnés sur la Figure 21 et nous allons revenir sur chaque étape.

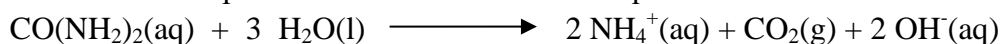


**Figure 21** : Mécanisme du dépôt-précipitation à l'urée (DPU). Inspiré d'après Zanella *et al*<sup>119</sup>.

A l'état initial, la surface de l'oxyde est chargée positivement (pH < PCN) et il y a alors interaction électrostatique entre le complexe d'or, chargé négativement, et la surface. L'introduction de l'urée et l'évolution de la solution à température ambiante ont été suivies par Raman. L'intensité attribuée aux bandes Au-Cl diminue en présence d'urée et la solution passe du jaune à l'orange pâle même à pH constant<sup>118</sup>. Il y a donc passage par des complexes Au/urée avec des chlorures résiduels dans la sphère de coordination. Après la décomposition de l'urée, le précipité formé a été étudié par de nombreuses techniques<sup>119</sup> afin de l'identifier.

Tout d'abord, des analyses XANES montrent que l'or au degré d'oxydation III dans ce composé. Ensuite, le spectre ressemble fortement à celui de [Au(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>, témoignant de la présence d'azote dans la sphère de coordination de l'or. Les spectres Raman montrent une disparition de la contribution Au-Cl au bout de 2 h lorsque le précipité est formé. Ceci fut confirmé par l'analyse élémentaire du précipité qui présente la formule suivante : AuN<sub>2.2</sub>O<sub>1.2</sub>C<sub>0.9</sub>H<sub>4.2</sub>Cl<sub>0.1</sub> autrement dit très peu de chlorures. Ensuite, l'analyse IR de ce composé a prouvé qu'il n'y a plus d'urée (pas de vibration C=O) et que seuls ses produits de décompositions sont présents.

L'urée se décompose en solution acide selon l'équation suivante :



La décomposition de l'urée solide mène également à la présence d'isocyanate. Les ligands possibles sont donc NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et OCN<sup>-</sup>. Des vibrations d'élongations O-H et N-H ont été détectées par spectroscopie IR ce qui confirme la présence d'atomes d'azote et suggère la présence de ligands OH<sup>-</sup> ou de carbonates. Une bande autour de 2180 cm<sup>-1</sup> pourrait

être attribuée à la présence d'ioscyanate. La sphère de coordination de l'or n'a pas été plus clairement déterminée. L'interaction entre les atomes d'or et la surface de TiO<sub>2</sub> peut également être une possibilité étant donné que la dispersion des particules après un traitement réducteur est toujours très bonne. Le fait d'obtenir un composé à base d'or oxydé permet de conserver l'échantillon longtemps sans qu'il s'altère, sous réserve qu'il soit à l'abri de la lumière.

En conclusion, la méthode de DPU est une méthode efficace pour la préparation de catalyseurs à base d'or supporté. Elle mène à des particules petites (quelques nanomètres), stables jusqu'à des pourcentages massiques élevés. Elle a montré sa versatilité à travers l'utilisation de différents supports oxydes. Avec cette méthode de référence comme point de comparaison, il est intéressant d'explorer de nouvelles façons de préparer des catalyseurs d'or et une méthode alternative, le photo-dépôt (et ses avantages), va être discutée dans la sous partie suivante.

## 2.2) Une méthode alternative : le photo-dépôt

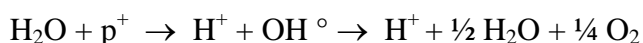
Jusqu'ici, la préparation des catalyseurs a été décrite en deux étapes avec en premier la synthèse et l'optimisation du support puis un dépôt métallique à la surface du support. D'un point de vue production de matériaux, il serait intéressant de réaliser cette préparation en une seule étape. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser aux méthodes de photo-dépôt, autrement dit, l'utilisation d'un rayonnement pour réduire directement le métal sur l'oxyde considéré.

Cette méthode est déjà utilisée dans la littérature mais quasiment exclusivement dans le domaine de la photocatalyse<sup>113</sup> (il y a quelques études en catalyse mais très peu et nous y reviendrons dans le Chapitre 4). Il est intéressant d'ailleurs de noter le cloisonnement (et de le déplorer ?) entre les domaines de la catalyse et de la photocatalyse.

Le principe du photo-dépôt est assez simple (Figure 22) : un rayonnement électromagnétique d'énergie suffisante est envoyé sur un semi-conducteur permet de générer une paire électrons-trous. Les électrons générés dans la bande de conduction peuvent alors réduire un sel métallique à la surface du semiconducteur (photo-dépôt réducteur) ou les trous peuvent permettre de faire un dépôt d'oxydes métalliques (photo-dépôt oxydant). Dans la suite, nous ne parlerons que des photo-dépôts réducteurs qui nous concernent directement ici. Le photon incident doit être plus énergétique que le band gap du semi-conducteur et la séparation de charge électrons/trous suffisamment efficace pour empêcher les recombinaisons.

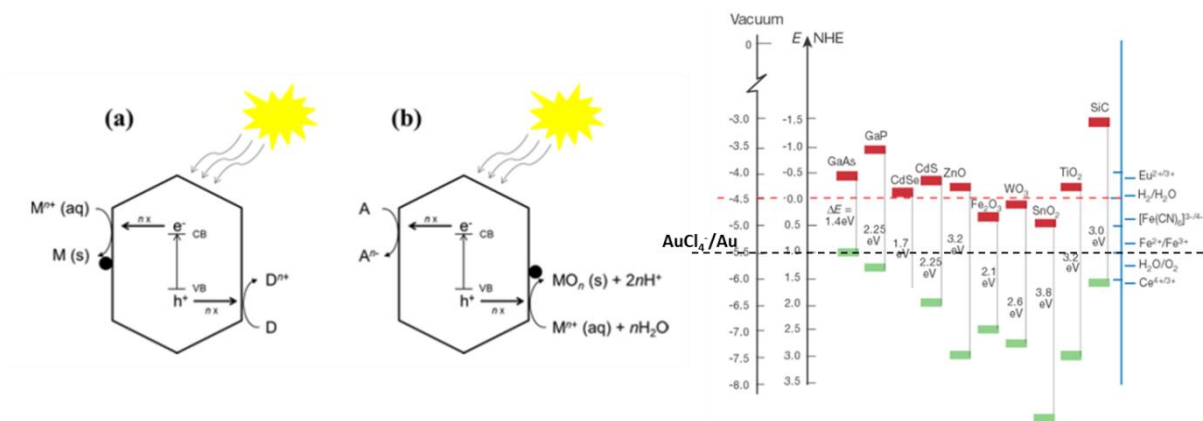
L'électron généré par la lumière doit être à une énergie supérieure au niveau d'énergie du composé à réduire. On peut voir sur la Figure 22 que le potentiel du couple AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au est en dessous des minimas de bande de conduction des semi-conducteurs présentés ce qui signifie qu'il est possible de réduire AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> en Au métallique.

Dans le cas d'une photo-réduction, l'eau réagit avec les trous générés comme proposé par Hermann *et al*<sup>120</sup> :



La présence des radicaux en solution pourrait conduire à la réduction des précurseurs métalliques dans la solution et donc loin de la surface.





**Figure 22 :** Principe du photo-dépôt réducteur (a), oxydant (b) et position relative des minima et maxima de certains semi-conducteurs. Le trait en pointillé représente le potentiel du couple  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ . D'après Wenderich et Mul<sup>113</sup>.

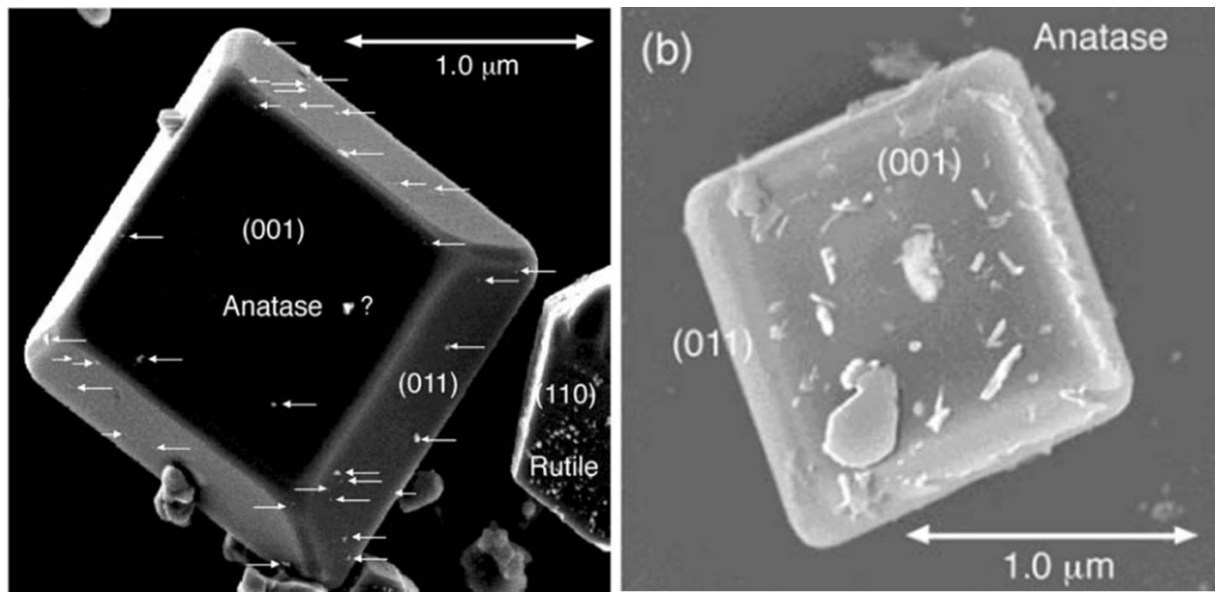
Cette méthode dépend de très nombreux paramètres, les plus évidents étant la puissance et le temps d'irradiation. Très rapidement, les papiers dans la littérature apparaissent comme très lacunaires sur les conditions de ce photo-dépôt. La distance à l'échantillon, la longueur d'onde utilisée et parfois la puissance surfacique sont des informations qui n'apparaissent pas. Ceci peut tout de suite poser des problèmes de reproductibilité. Ensuite, la nature des précurseurs utilisés est importante étant donné qu'ils vont être plus ou moins faciles à réduire. Par exemple, un haut degré d'oxydation va nécessiter le transfert de beaucoup d'électrons et des cas de réduction incomplète ont été observés<sup>113</sup>. Le pH peut également avoir un rôle lors du photo-dépôt<sup>121</sup> et dans une moindre mesure la température.

Certains auteurs utilisent un donneur sacrificiel pour capter les trous générés par l'excitation du semi-conducteur. Typiquement, le méthanol ou l'éthanol sont très utilisés. Par exemple, Choi et Lee<sup>122</sup> ont montré que la concentration en méthanol affecte le dépôt de platine sur du  $\text{TiO}_2$ . La réduction est complète en présence de fortes concentrations de méthanol mais les particules sont plus grosses au final. Le méthanol peut également participer à la réduction des précurseurs métalliques d'autant plus qu'il génère des radicaux en présence de trous. Cela risque alors de conduire à la formation de nanoparticules métalliques en dehors du support ce qui n'est pas le but ici.

Cette méthode s'est révélée être efficace pour la production de nanoparticules d'or sur de nombreux supports<sup>113,123,124,125</sup>. Les tailles obtenues sont tout à fait comparables avec celles obtenues par des voies conventionnelles. Comme mentionné au départ, il n'y a quasiment aucune étude sur la réaction d'oxydation de CO (à ma connaissance) par des catalyseurs d'or supportés préparés par cette méthode et il reste donc beaucoup de comparaisons à faire.

Deux points restent à mentionner avant de conclure ce paragraphe. Tout d'abord, une étude de Tanaka et collaborateurs<sup>123</sup> compare des hétérostructures  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  préparées par photo-dépôt et par dépôt-précipitation avec un film d'or. Ils constatent par une étude XPS que les atomes d'or obtenus par photo-dépôt sont plus pauvres en électrons que ceux du film ou de l'autre méthode. De plus, ils constatent que des particules d'or sont complètement sphériques, ce qu'ils interprètent comme étant une mauvaise interaction avec le support de  $\text{TiO}_2$ .

Enfin, de très belles études ont montré, grâce à ce photo-dépôt, que certaines faces cristallines sont des faces où la réduction se fait préférentiellement. Cette méthode peut donc être une méthode indirecte pour trouver des sites de dépôt préférentiels sur une face. Par exemple, une étude du groupe de Matsumura a montré que les nanoparticules de platine peuvent se déposer préférentiellement sur certaines faces d'anatase et de rutile<sup>126</sup> (voir Figure 23). En parallèle, ils réalisent également un photo-dépôt oxydant (dépôt de  $\text{PbO}_2$ ) pour trouver les sites d'oxydation. Dans leur étude, ils montrent alors des sites préférentiels de réductions sur les faces  $\{011\}$  et d'oxydation sur les faces  $\{001\}$  pour l'anatase. Pour le rutile, ils trouvent des faces  $\{011\}$  et  $\{110\}$  pour l'oxydation et la réduction respectivement.



**Figure 23** : Exemples de photo-dépôts sélectifs de nanoparticules de Pt (à gauche) et d'oxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  (à droite) sur des cristaux d'anatase. D'après Ohno *et al*<sup>126</sup>.

Dans cette seconde partie, nous avons discuté des nombreux leviers à disposition pour assurer une élaboration optimisée de catalyseurs. La maîtrise de ces paramètres est parfois difficile et mal comprise. Au regard de toutes ces discussions et travaux, les objectifs de ce travail de thèse vont être présentés dans la partie suivante pour conclure ce chapitre.



## **Conclusion générale : philosophie de travail**

Dans les deux premières parties de ce chapitre, les points d'intérêt qui concernent la catalyse de la réaction d'oxydation de CO, la synthèse des supports et le dépôt métallique d'or ont été abordés. Nos choix scientifiques n'ont été que très peu abordés et c'est ainsi le but de cette partie de les exposer.

En se référant à la première partie sur la catalyse, il apparaît rapidement que la maîtrise de la synthèse, tant sur les caractéristiques de la phase métallique que du support, est nécessaire. Ce travail de thèse est essentiellement centré sur la fabrication des matériaux, en gardant à l'esprit ces caractéristiques, pour essayer d'obtenir des catalyseurs optimisés. La synthèse de ce type de catalyseurs se fait en deux étapes (synthèse de l'oxyde puis dépôt de la phase métallique) comme le fait apparaître très clairement la deuxième partie de ce chapitre. Nous nous sommes ainsi fixés deux défis synthétiques :

- ✚ Réaliser la synthèse du support par une synthèse assistée par micro-ondes en flux continu pour assurer la production significative de matériaux. Une méthode de dépôt d'or conventionnelle et maîtrisée a été choisie dans une deuxième étape pour valider les protocoles de synthèse en flux continu et les comparer avec leurs homologues réalisés en réacteur fermé par des synthèses aux micro-ondes mais aussi par des synthèses conventionnelles.
- ✚ Une fois cette synthèse en continue maîtrisée, nous avons cherché à combiner un deuxième stimulus avec les micro-ondes : le rayonnement UV. En effet, cela permettrait, grâce à un photo-dépôt, de réaliser les hétérostructures Au/oxyde en une seule étape ce qui serait une avancée significative dans la synthèse de ce type de catalyseurs. D'un point de vue fondamental, l'impact de ce rayonnement UV pour le dépôt de phases métalliques et l'activité catalytique associée est assez peu exploré même s'il existe certains travaux, notamment dans le domaine de la photocatalyse. Les informations concernant la taille, la stabilité et l'activité catalytique de ce type de matériaux sont difficiles à trouver.

Concernant le support, les propriétés de réductibilité sont au centre de l'activité catalytique. Nous avons donc choisi de travailler avec les trois oxydes que sont SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>.

Le choix de la cérine se justifie assez facilement car c'est un oxyde qui fait partie des plus réductibles parmi ceux utilisés usuellement. La cérine peut servir de catalyseur seul pour l'oxydation de CO et les catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> montrent généralement des performances supérieures à celles d'autres supports. C'est également un oxyde qui a été rajouté dans les pots catalytiques, en combinaison avec l'alumine, du fait de ces performances. De très nombreux protocoles de synthèses de nanoparticules avec des morphologies variées existent pour la cérine et nous avons souhaité essayer de contrôler la morphologie (et donc les faces exposées) pour établir une comparaison claire entre des morphologies qui surexposent préférentiellement une face et celles plus isotropes. La chimie de la cérine et les paramètres de synthèses apparaissent bien contrôlés dans la littérature mais elle est en fait bien plus compliquée qu'il n'y paraît et nous y reviendrons dans la suite du manuscrit.

Ensuite, le deuxième choix s'est porté sur le dioxyde de titane. Cet oxyde, intensivement étudié, soulève pourtant toujours certaines questions. Par exemple, l'impact de la phase cristalline n'est pas très souvent étudié et son rôle n'est pas encore très clair. De la même façon, la nature des faces exposées par le  $\text{TiO}_2$  n'est pas discutée alors qu'elle semble jouer un rôle très important pour certains oxydes comme la cérine (Cf I-5.3)). Très généralement, les études de catalyse utilisent des supports commerciaux comme le P25 qui est un mélange anatase/rutile et qui a la particularité d'être très actif. Pour essayer d'avoir des informations plus précises, nous avons décidé de réaliser des synthèses de rutile et d'anatase de morphologie contrôlée et de les comparer avec des composés commerciaux. Plus généralement, le  $\text{TiO}_2$  est un composé d'intérêt dans de nombreux domaines, avec notamment la photocatalyse mais aussi des applications en tant que pigment (95% de la fabrication du  $\text{TiO}_2$ ) parmi d'autres, qui en font un matériau de choix pour le développement de procédés en flux continu.

Le troisième support  $\text{SnO}_2$  est nettement moins étudié dans le cadre de la réaction d'oxydation de CO. Néanmoins, il présente plusieurs avantages. Tout d'abord c'est un oxyde réductible mais à une échelle moindre que  $\text{TiO}_2$  ce qui permet donc une échelle de réductibilité sur nos trois matériaux. Ensuite, c'est un système qui permet de faire des synthèses à plus basse température que les deux autres oxydes. Or, dans le cadre de la synthèse assistée par micro-ondes en flux, les limitations liées à la montée en pression du réacteur sont importantes et nécessitent l'achat de matériels coûteux. Cela nous a donc permis de commencer ces synthèses en flux continu sur un système plus simple. Enfin, nous avons décidé, au cours de ce travail de thèse, de réaliser une étude *in-situ* par spectroscopie d'absorption X et par diffusion des rayons X aux petits angles au sein du four à micro-ondes, ce qui a, à ma connaissance n'a jamais été fait et qui pourrait être une avancée dans la préparation de matériaux par ces voies de synthèses. Le numéro atomique de l'étain est 50, son seuil K est donc dans la bonne gamme d'énergie (29200 eV) pour réaliser de la spectroscopie d'absorption X (en traversant de l'air, le verre et la solution tout en gardant du signal). En comparaison, le seuil K du titane est trop bas en énergie (4900 eV) et celui du cérium se situe à trop haute énergie pour le seuil K (40 000 eV) et trop bas pour les seuils L (autour de 6000 eV).

Le chapitre 2 sera consacré aux synthèses de ces trois supports avec comme objectifs initiaux de maîtriser la morphologie des particules de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  et de développer un procédé en continu pour  $\text{SnO}_2$ . Les spécificités des trois systèmes seront exposées brièvement au début de chaque partie. La littérature abonde de synthèses de ces trois oxydes et certains paramètres sont mis en avant pour expliquer la formation de certaines morphologies/taille. Nous essaierons ainsi de distinguer quels sont les facteurs qui semblent prépondérants.

L'étude du mécanisme de formation des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ , en solution aqueuse, au sein du four à micro-ondes fera l'objet du chapitre 3. Dans ce dernier, une étude par spectroscopie d'absorption X sera le point de départ de la discussion concernant la cinétique de formation des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . Nous verrons l'impact de certains paramètres, notamment l'acidité, sur cette formation de nanoparticules. Les données seront croisées avec différentes techniques pour compléter les informations comme par exemple de la RMN, de la spectroscopie Raman et de la diffusion des rayons X aux petits angles pour essayer de dresser un tableau d'ensemble de la formation des nanoparticules dans ces conditions.

Le chapitre 4 sera dédié à la préparation, la caractérisation et l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation de CO des catalyseurs supportés à base d'or sur TiO<sub>2</sub>. Une discussion autour des deux méthodes de dépôts d'or (dépôt-précipitation et photo-dépôt) sera exposée.

## Références :

- (1) Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24–65.
- (2) Bell, A. T. The Impact of Nanoscience in Heterogeneous Catalysis. *Science (80-. )*. **2003**, *299*, 1688–1691.
- (3) Haruta, M. Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- (4) Uzio, D. Catalyse Hétérogène Dans Les Procédés Industriels. *Tech. l'ingénieur* **2018**, *J1255*, 1–18.
- (5) Guisnet, M.; Naccache, C. Catalyse Hétérogène : Mode d'action Des Catalyseurs. *Tech. l'ingénieur* **2004**, *J1250*, 1–18.
- (6) Taylor, H. S. The Activation Energy of Adsorption Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 578–597.
- (7) Engel, T.; Ertl, G. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 1–78.
- (8) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far below 0 °C. *Chem. Lett.* **1987**, 405–408.
- (9) Hartshorn, H.; Pursell, C. J.; Chandler, B. D. Adsorption of CO on Supported Gold Nanoparticle Catalysts: A Comparative Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10718–10725.
- (10) Derrouiche, S.; Gravejat, P.; Bianchi, D.; Bernard, C.; Boule, V. Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au<sup>°</sup> and Ti + δ Sites of a 1 % Au / TiO<sub>2</sub> Catalyst Using in Situ FTIR Spectroscopy under Adsorption Equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 13010–13015.
- (11) Haruta, M. Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 27–36.
- (12) Yim, W.; Nowitzki, T.; Necke, M.; Schnars, H.; Nickut, P.; Biener, M. M.; Zielasek, V.; Al-shamery, K.; Ba, M. Universal Phenomena of CO Adsorption on Gold Surfaces with Low-Coordinated Sites. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 445–451.
- (13) McElhiney, G.; Pritchard, J. The Adsorption of Xe and CO on Au(100). *Surf. Sci.* **1976**, *60*, 397–410.
- (14) Meier, D. C.; Bukhtiyarov, V.; Goodman, D. W. CO Adsorption on Au(110)–(1 × 2): An IRAS Investigation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12668–12671.
- (15) Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511.
- (16) Green, I. X.; Tang, W.; Neurock, M.; Yates, J. T. Spectroscopic Observation of Dual Catalytic Sites during Oxidation of CO on a Au/TiO<sub>2</sub>catalyst. *Science (80-. )*. **2011**,

333, 736–739.

- (17) Brennan, D.; Hayward, D.; Trapnell, B. M. W. The Calorimetric Determination of the Heats of Adsorption of Oxygen on Evaporated Metal Films. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1960**, *256*.
- (18) Bligaard, T.; Nørskov, J. K.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C. H.; Sehested, J. The Brønsted-Evans-Polanyi Relation and the Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis. *J. Catal.* **2004**, *224*, 206–217.
- (19) Olea, M.; Kunitake, M.; Shido, T.; Iwasawa, Y. TAP Study on CO Oxidation on a Highly Active Au/Ti (OH)<sub>4</sub> Catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1–5.
- (20) Bond, G. C.; Thompson, D. T. Catalysis by Gold. *Catal. Rev.* **1999**, *41*, 319–388.
- (21) Canning, N. D. S.; Outka, D.; Madix, R. J. The Adsorption of Oxygen on Gold. *Surf. Sci.* **1984**, *141*, 240–254.
- (22) Franceschetti, A.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. Oxygen Chemisorption on Au Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 471–475.
- (23) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; G., M. J.; Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported TiO<sub>2</sub>, Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Catalysis*, 1993, *144*, 175–192.
- (24) Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, J. J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts -"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *J. Catal.* **2001**, *197*, 113–122.
- (25) Liu, H.; Kozlov, A. I.; Kozlova, A. P.; Shido, T.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO<sub>2</sub>-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>) and as-Precipitated Titanium Hydroxide. *J. Catal.* **1999**, *185*, 252–264.
- (26) Haruta, M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.
- (27) Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. On the Origin of the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles for Low-Temperature CO Oxidation. *J. Catal.* **2004**, *223*, 232–235.
- (28) Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Hvolbæk, B.; Falsig, H.; Christensen, C. H.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. Insights into the Reactivity of Supported Au Nanoparticles: Combining Theory and Experiments. *Top. Catal.* **2007**, *44*, 15–26.
- (29) Bond, G. C.; Thompson, D. T. Gold-Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide. *Gold Bull.* **2000**, *33*, 41–50.
- (30) Guzman, J.; Gates, B. C. Catalysis by Supported Gold: Correlation between Catalytic Activity for CO Oxidation and Oxidation States of Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2672–2673.
- (31) Yoon, B.; Häkkinen, H.; Landman, U.; Wörz, A. S.; Antonietti, J. M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U. Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au<sub>8</sub>

- Clusters on MgO. *Science* (80-. ). **2005**, *307*, 403–407.
- (32) Häkkinen, H.; Abbet, S.; Sanchez, A.; Heiz, U.; Landman, U. Structural, Electronic, and Impurity-Doping Effects in Nanoscale Chemistry: Supported Gold Nanoclusters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297–1300.
- (33) Minato, T.; Susaki, T.; Shiraki, S.; Kato, H. S.; Kawai, M.; Aika, K. I. Investigation of the Electronic Interaction between TiO<sub>2</sub>(1 1 0) Surfaces and Au Clusters by PES and STM. *Surf. Sci.* **2004**, *566–568*, 1012–1017.
- (34) Widmann, D.; Krautsieder, A.; Walter, P.; Brückner, A.; Behm, R. J. How Temperature Affects the Mechanism of CO Oxidation on Au/TiO<sub>2</sub>: A Combined EPR and TAP Reactor Study of the Reactive Removal of TiO<sub>2</sub> Surface Lattice Oxygen in Au/TiO<sub>2</sub> by CO. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5005–5011.
- (35) Klyushin, A. Y.; Jones, T. E.; Lunkenbein, T.; Kube, P.; Li, X.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. Strong Metal Support Interaction as a Key Factor of Au Activation in CO Oxidation. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3985–3989.
- (36) Tosoni, S.; Pacchioni, G. Oxide-Supported Gold Clusters and Nanoparticles in Catalysis: A Computational Chemistry Perspective. *ChemCatChem* **2018**, 73–89.
- (37) Finch, R. M.; Hodge, N. A.; Hutchings, G. J.; Meagher, A.; Pankhurst, Q. A.; Siddiqui, M. R. H.; Wagner, F. E.; Whyman, R. Identification of Active Phases in Au-Fe Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 485–489.
- (38) Concepción, P.; Carrettin, S.; Corma, A. Stabilization of Cationic Gold Species on Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts under Working Conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *307*, 42–45.
- (39) Frost, J. C. Junction Effect Interactions in Methanol Synthesis Catalysts. *Nature* **1988**, *334*, 577–580.
- (40) Widmann, D.; Behm, R. J. Activation of Molecular Oxygen and the Nature of the Active Oxygen Species for Co Oxidation on Oxide Supported Au Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 740–749.
- (41) Kuwauchi, Y.; Yoshida, H.; Akita, T.; Haruta, M.; Takeda, S. Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 7729–7733.
- (42) Green, I. X.; Tang, W.; Neurock, M.; Yates, J. T. Insights into Catalytic Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub>dual Perimeter Sites. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 805–815.
- (43) Kotobuki, M.; Leppelt, R.; Hansgen, D. A.; Widmann, D.; Behm, R. J. Reactive Oxygen on a Au/TiO<sub>2</sub>supported Catalyst. *J. Catal.* **2009**, *264*, 67–76.
- (44) Widmann, D.; Behm, R. J. Active Oxygen on a Au/TiO<sub>2</sub>catalyst: Formation, Stability, and CO Oxidation Activity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 10241–10245.
- (45) Konova, P.; Naydenov, A.; Venkov, C.; Mehandjiev, D.; Andreeva, D.; Tabakova, T. Activity and Deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst in CO Oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213*, 235–240.

- (46) Li, P.; Chen, X.; Li, Y.; Schwank, J. W. A Review on Oxygen Storage Capacity of CeO<sub>2</sub>-Based Materials: Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions Related to Catalytic Automotive Emissions Control. *Catal. Today* **2018**, 0–1.
- (47) Minot, C.; Syzgantseva, O. A.; Calatayud, M.; Helali, Z.; Jedidi, A. Scaling Reducibility of Metal Oxides. *Theor. Chem. Acc.* **2017**, *136*, 1–16.
- (48) Cunningham, D. A. H.; Vogel, W.; Haruta, M. Negative Activation Energies in CO Oxidation over an Icosahedral Au/Mg(OH)<sub>2</sub> Catalyst. *Catal. Lett* **1999**, *63*, 43–47.
- (49) Wang, Y.; Widmann, D.; Wittmann, M.; Lehnert, F.; Gu, D.; Schüth, F.; Behm, R. J. High Activity and Negative Apparent Activation Energy in Low-Temperature CO Oxidation - Present on Au/Mg(OH)<sub>2</sub>, Absent on Au/TiO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4145–4161.
- (50) Mullen, G. M.; Gong, J.; Yan, T.; Pan, M.; Mullins, C. B. The Effects of Adsorbed Water on Gold Catalysis and Surface Chemistry. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1499–1511.
- (51) Yan, W.; Chen, B.; Mahurin, S. M.; Schwartz, V.; Mullins, D. R.; Lupini, A. R.; Pennycook, S. J.; Dai, S.; Overbury, S. H. Preparation and Comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO<sub>2</sub> for Catalytic Oxidation of CO. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10676–10685.
- (52) Ho, K. Y.; Yeung, K. L. Properties of TiO<sub>2</sub> Support and the Performance of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst for CO Oxidation Reaction. *Gold Bull.* **2007**, *40*, 15–30.
- (53) Moreau, F.; Bond, G. C. Gold on Titania Catalysts, Influence of Some Physicochemical Parameters on the Activity and Stability for the Oxidation of Carbon Monoxide. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *302*, 110–117.
- (54) Zhan, Z.; Qi, B.; Di, L.; Duan, D.; Zhang, X. Effect of TiO<sub>2</sub> Crystal Phase and Preparation Method on the Catalytic Performance of Au/TiO<sub>2</sub> for CO Oxidation. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2016**, *44*, 2692–2698.
- (55) Chong, S.; Yang, T. C. K. Parametric Studies of Titania-Supported Gold-Catalyzed Oxidation of Carbon Monoxide. *Materials (Basel)*. **2017**, *10*, 1–12.
- (56) Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y. Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods from Well-Defined Reactive Crystal Planes. *J. Catal.* **2005**, *229*, 206–212.
- (57) Kunming, J. I. A.; Huili, Z.; Wencui, L. I. Effect of Morphology of the Ceria Support on the Activity of Au / CeO<sub>2</sub> Catalysts for CO Oxidation. *Chinese J. Catal.* **2008**, *29*, 1089–1092.
- (58) Huang, X. S.; Sun, H.; Wang, L. C.; Liu, Y. M.; Fan, K. N.; Cao, Y. Morphology Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *90*, 224–232.
- (59) Ta, N.; LIU (Jimmy), J.; Shen, W. Tuning the Shape of Ceria Nanomaterials for Catalytic Applications. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 838–850.
- (60) Trovarelli, A.; Llorca, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4716–4735.

- (61) Jolivet, J.-P. *De La Solution à l'oxyde : Chimie Aqueuse Des Cations Métalliques, Synthèse de Nanostructures*; CNRS, Ed.; 2nd ed.; Edp science, 2015.
- (62) Dinegar, H.; Lamer, V. Theory, Production and Mechanism of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (63) Haruta, M.; Delmon, B. Preparation of Homodisperse Solids. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 859–868.
- (64) Noguera, C.; Fritz, B.; Clément, A.; Baronnet, A. Nucleation, Growth and Ageing Scenarios in Closed Systems I: A Unified Mathematical Framework for Precipitation, Condensation and Crystallization. *J. Cryst. Growth* **2006**, *297*, 180–186.
- (65) De Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small* **2005**, *1*, 1152–1162.
- (66) Zhang, Hengzhong; Banfield, J. F. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073–2076.
- (67) Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C. Do TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2707–2715.
- (68) Belleville, P. Colloïdes d'oxydes de Fer à Structure Spinel. Formation En Solution et Propriétés Interfaciales, Université Pierre et Marie Curie, 1991.
- (69) Hansen, T. W.; Delariva, A. T.; Challa, S. R.; Datye, A. K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730.
- (70) Richards, V. N.; Rath, N. P.; Buhro, W. E. Pathway from a Molecular Precursor to Silver Nanoparticles: The Prominent Role of Aggregative Growth. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3556–3567.
- (71) Shields, S. P.; Richards, V. N.; Buhro, W. E. Nucleation Control of Size and Dispersity in Aggregative Nanoparticle Growth. A Study of the Coarsening Kinetics of Thiolate-Capped Gold Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3212–3225.
- (72) Guyodo, Y.; Mostrom, A.; Lee Penn, R.; Banerjee, S. K. From Nanodots to Nanorods: Oriented Aggregation and Magnetic Evolution of Nanocrystalline Goethite. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, n/a-n/a.
- (73) Niederberger, M.; Krumeich, F.; Hegetschweiler, K.; Nesper, R. An Iron Polyolate Complex as a Precursor for the Controlled Synthesis of Monodispersed Iron Oxide Colloids. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 78–82.
- (74) Penn, R. L. Kinetics of Oriented Aggregation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12707–12712.
- (75) Penn, R. L.; Banfield, J. F.; Penn, R. L.; Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals Published by: American Association for the Advancement of Science Stable URL: [Http://Www.Jstor.Org/Stable/2896116](http://www.jstor.org/stable/2896116) Imperfect Oriented Attachment: Dislocation



Generation I. **2018**, *281*, 969–971.

- (76) Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. Size Tailoring of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 877–882.
- (77) Li, H.; Addai-Mensah, J.; Thomas, J. C.; Gerson, A. R. The Crystallization Mechanism of Al(OH)<sub>3</sub> from Sodium Aluminate Solutions. *J. Cryst. Growth* **2005**, *279*, 508–520.
- (78) Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J. P. From TiCl<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> Nanoparticles (Anatase, Brookite and Rutile): Thermohydrolysis and Oxidation in Aqueous Medium. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 695–700.
- (79) Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Sayle, D. C. Shape of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Simulated Amorphisation and Recrystallisation. *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 2438–2439.
- (80) Wang, Z. L.; Feng, X. Polyhedral Shapes of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13563–13566.
- (81) Durupthy, O.; Bill, J.; Aldinger, F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO<sub>2</sub>: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2696–2704.
- (82) Wu, Q.; Zhang, F.; Xiao, P.; Tao, H.; Wang, X.; Hu, Z.; Lü, Y. Great Influence of Anions for Controllable Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanostructures: From Nanorods to Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17076–17080.
- (83) Goia, C.; Matijević, E.; Goia, D. V. Preparation of Colloidal Bismuth Particles in Polyols. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1507–1514.
- (84) Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chanéac, C.; Cassaignon, S.; Tronc, E.; Euzen, P. Size Tailoring of Oxide Nanoparticles by Precipitation in Aqueous Medium. A Semi-Quantitative Modelling. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3281.
- (85) Yao, W. T.; Yu, S. H. Recent Advances in Hydrothermal Syntheses of Low Dimensional Nanoarchitectures. *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 129.
- (86) Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279–282.
- (87) Schanche, J.-S. Microwave Synthesis Solutions from Personal Chemistry. *Mol. Divers.* **2003**, *7*, 291–298.
- (88) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. Microwave-Assisted Synthesis under Continuous-Flow Conditions. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 395–410.
- (89) Kappe, C. O.; Dallinger, D. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis: Highlights from the 2004–2008 Literature. *Mol. Divers.* **2009**, *13*, 71–193.
- (90) Baghbanzadeh, M.; Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Kappe, C. O. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*,

11312–11359.

- (91) Kappe, C. O. My Twenty Years in Microwave Chemistry: From Kitchen Ovens to Microwaves That Aren't Microwaves. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 15–39.
- (92) Komarneni, S.; Katsuki, H. Nanophase Materials by a Novel Microwave-Hydrothermal Process. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1537–1543.
- (93) Zhu, Y. J.; Chen, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6462–6555.
- (94) Wypych, A.; Bobowska, I.; Tracz, M.; Opasinska, A.; Kadlubowski, S.; Krzywaniakaliszewska, A.; Grobelny, J.; Wojciechowski, P. Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*.
- (95) Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1–47.
- (96) Abe, H.; Serpone, N.; Abe, M.; Horikoshi, S.; Torigoe, K. Access to Small Size Distributions of Nanoparticles by Microwave-Assisted Synthesis. Formation of Ag Nanoparticles in Aqueous Carboxymethylcellulose Solutions in Batch and Continuous-Flow Reactors. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1441.
- (97) Caponetti, E.; Pedone, L.; Massa, R. Microwave Radiation Effect on the Synthesis of Cadmium Sulphide Nanoparticles in Water in Oil Microemulsion: A Preliminary Study at Different Frequencies. *Mater. Res. Innov.* **2004**, *8*, 44–47.
- (98) Abe, M.; Serpone, N.; Abe, H.; Torigoe, K.; Sumi, T.; Sakai, H.; Horikoshi, S. Microwave Frequency Effect in the Formation of Au Nanocolloids in Polar and Non-Polar Solvents. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1697.
- (99) Pein, A.; Baghbanzadeh, M.; Rath, T.; Haas, W.; Maier, E.; Amenitsch, H.; Hofer, F.; Kappe, C. O.; Trimmel, G. Investigation of the Formation of CuInS<sub>2</sub> Nanoparticles by the Oleylamine Route: Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Syntheses. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 193–200.
- (100) Zhu, Y.-J.; Chen, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. **2013**.
- (101) Darr, J. A.; Zhang, J.; Makwana, N. M.; Weng, X. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11125–11238.
- (102) Malinger, K. A.; Maguer, A.; Thorel, A.; Gaunand, A.; Hocheplied, J. F. Crystallization of Anatase Nanoparticles from Amorphous Precipitate by a Continuous Hydrothermal Process. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 445–451.
- (103) Bondioli, F.; Bonamartini Corradi, A.; Ferrari, A. M.; Leonelli, C. Synthesis of Zirconia Nanoparticles in a Continuous-Flow Microwave Reactor. *Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3746–3748.
- (104) Bonamartini Corradi, A.; Bondioli, F.; Ferrari, A. M.; Focher, B.; Leonelli, C. Synthesis of Silica Nanoparticles in a Continuous-Flow Microwave Reactor. *Powder*

*Technol.* **2006**, *167*, 45–48.

- (105) Nikam, A. V.; Kulkarni, A. A.; Prasad, B. L. V. Microwave-Assisted Batch and Continuous Flow Synthesis of Palladium Supported on Magnetic Nickel Nanocrystals and Their Evaluation as Reusable Catalyst. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 5163–5169.
- (106) Akram, M.; Taha, A.; Butt, F. K.; Awan, A. S.; Hussain, R. Effect of Reactant Concentration on the Physicochemical Properties of Nanosized Titania Synthesized by Microwave-Assisted Continuous Flow Method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 10449–10456.
- (107) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477–510.
- (108) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6687–6718.
- (109) Mehrabadi, B. A. T.; Eskandari, S.; Khan, U.; White, R. D.; Regalbuto, J. R. *A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts*; 1st ed.; Elsevier Inc., 2017; Vol. 61.
- (110) Zhu, X.; Cho, H. R.; Pasupong, M.; Regalbuto, J. R. Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 625–630.
- (111) Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V. A New Preparation Method for the Formation of Gold Nanoparticles on an Oxide Support. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *267*, 191–201.
- (112) Serp, P.; Kalck, P.; Feurer, R. Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3085–3128.
- (113) Wenderich, K.; Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14587–14619.
- (114) Ben Moussa, O.; Tinat, L.; Jin, X.; Baaziz, W.; Durupthy, O.; Sayag, C.; Blanchard, J. Heteroaggregation and Selective Deposition for the Fine Design of Nanoarchitected Bifunctional Catalysts: Application to Hydroisomerization. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6071–6078.
- (115) Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M. S.; Jung, H. K.; Yu, J. S. Homogeneous Deposition of Platinum Nanoparticles on Carbon Black for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330–15338.
- (116) Zanella, R.; Louis, C. Influence of the Conditions of Thermal Treatments and of Storage on the Size of the Gold Particles in Au/TiO<sub>2</sub> Samples. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 768–777.
- (117) Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7634–7642.
- (118) Hugon, A.; Kolli, N. E.; Louis, C. Advances in the Preparation of Supported Gold Catalysts: Mechanism of Deposition, Simplification of the Procedures and Relevance of the Elimination of Chlorine. *J. Catal.* **2010**, *274*, 239–250.

- (119) Zanella, R.; Delannoy, L.; Louis, C. Mechanism of Deposition of Gold Precursors onto TiO<sub>2</sub> during the Preparation by Cation Adsorption and Deposition-Precipitation with NaOH and Urea. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *291*, 62–72.
- (120) Hermann, J.; Jr, R. A. D.; Tkatchenko, A. First-Principles Models for van Der Waals Interactions in Molecules and Materials : Concepts , Theory , and Applications.
- (121) Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Tyuliev, G. Influence of the Size of Gold Nanoparticles Deposited on TiO<sub>2</sub> upon the Photocatalytic Destruction of Oxalic Acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *263*, 32–38.
- (122) Lee, J.; Choi, W. Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO<sub>2</sub>: Substrate Specificity and the Effect of Pt Oxidation State. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7399–7406.
- (123) Ohyama, J.; Yamamoto, A.; Teramura, K.; Shishido, T.; Tanaka, T. Modification of Metal Nanoparticles with TiO<sub>2</sub> and Metal-Support Interaction in Photodeposition. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 187–192.
- (124) Ismail, A. A.; Hakki, A.; Bahnemann, D. W. Mesostucture Au/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Highly Efficient Catalytic Reduction of p-Nitrophenol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *358*, 145–151.
- (125) Andrade, G. R. S.; Nascimento, C. C.; Silva Júnior, E. C.; Mendes, D. T. S. L.; Gimenez, I. F. ZnO/Au Nanocatalysts for Enhanced Decolorization of an Azo Dye under Solar, UV-A and Dark Conditions. *J. Alloys Compd.* **2017**, *710*, 557–566.
- (126) Ohno, T.; Sarukawa, K.; Matsumura, M. Crystal Faces of Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Particles and Their Roles in Photocatalytic Reactions. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1167–1170.

# **Chapitre 2**

---

## **Synthèses assistées par micro-ondes de nanoparticules d'oxydes**



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>I- Synthèses de dioxyde de cérium.....</b>	<b>75</b>
<b>1) Analyse critique de la littérature.....</b>	<b>75</b>
<b>2) Synthèses à partir de Ce(IV).....</b>	<b>77</b>
2.1) Protocole de synthèse de référence.....	78
2.2) Résultats et discussions.....	78
<b>3) Synthèses à partir de Ce(III).....</b>	<b>80</b>
3.1) Protocole expérimental de référence.....	80
3.2) Résultats.....	81
3.2.1- Analyse du protocole.....	81
3.2.2- Caractérisations de la synthèse de référence.....	82
3.3) Identification des intermédiaires.....	83
3.3.1- Intermédiaire rose.....	83
3.3.2- Intermédiaire violet.....	84
3.3.3- Composé jaune.....	87
3.3.4- Discussion bilan intermédiaire.....	87
<b>4) Impact des paramètres de chauffage.....</b>	<b>89</b>
4.1) Impact du temps et de la température.....	89
4.2) Comparaison avec une synthèse sans traitement thermique.....	91
4.2.1- Protocole expérimental.....	91
4.2.2- Résultats.....	91
<b>5) Impact des paramètres chimiques.....</b>	<b>92</b>
5.1) Influence de la base.....	92
5.2) Synthèses en présence de nitrate.....	93
5.2.1- Protocole expérimental.....	93
5.2.2- Analyse du protocole.....	93
5.2.3- Résultats et discussion.....	94
<b>6) Bilan et perspectives.....</b>	<b>98</b>



<b>II- Synthèses de dioxyde de titane .....</b>	<b>100</b>
<b>1) Etat de l'art .....</b>	<b>100</b>
<b>2) Synthèses par la voie Ti(IV) .....</b>	<b>102</b>
2.1) Base de travail .....	102
2.2) Résultats .....	103
2.2.1- Synthèse de référence .....	103
2.2.2- Influence de la température et du temps de réaction .....	104
2.3) Caractérisation des faces obtenues.....	107
<b>3) Synthèses par la voie Ti(III) .....</b>	<b>110</b>
3.1) Protocole .....	110
3.2) Analyse des résultats.....	111
3.2.1- Analyse du protocole.....	111
3.2.2- Influence de la température .....	112
3.2.3- Influence du pH.....	114
3.2.4- Influence des paramètres de chauffage à 160 °C et validation de la synthèse .....	115
3.2.5- Comparaison avec une synthèse conventionnelle .....	117
3.2.6- Influence du ratio initial Ti(III)/Ti(IV) .....	118
3.2.7- Discussion bilan .....	121
3.3) Synthèse de bâtonnets de rutile en étuve .....	123
3.3.1- Protocole .....	123
3.3.2- Résultats .....	123
3.4) Caractérisation des faces obtenues.....	125
3.5) Bilan.....	127
<b>III- Synthèses de dioxyde d'étain .....</b>	<b>129</b>
<b>1) Etat de l'art sur les synthèses de SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>129</b>
<b>2) Synthèses en réacteur fermé .....</b>	<b>131</b>
2.1) Protocole de synthèse .....	131
2.2) Résultats de la synthèse type .....	131
2.3) Influences de quelques paramètres .....	133
2.3.1- Synthèses en présence d'acide chlorhydrique .....	133
2.3.2- Synthèse en présence d'urée .....	136
<b>3) Synthèses en flux .....</b>	<b>139</b>
3.1) Présentation du set-up expérimental.....	139
3.2) Résultats .....	140
3.3) Bilan.....	142
<b>Conclusion générale du chapitre :.....</b>	<b>143</b>
<b>Références.....</b>	<b>144</b>

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder les synthèses assistées par micro-ondes des oxydes choisis pour ce travail de thèse. De façon générale, les objectifs fixés sont les suivants :

- ✚ Les matériaux obtenus doivent présenter une grande surface spécifique pour pouvoir être utilisés ensuite en tant que support de catalyseurs.
- ✚ Les protocoles développés doivent être transposables aux procédés en flux continu. Les basses températures et les faibles durées de réaction ont donc été privilégiées.
- ✚ Pour chaque matériau, nous avons souhaité obtenir différentes morphologies, impliquant une distribution de faces cristallines, pour étudier l'influence potentielle de ces faces dans la réaction d'oxydation de CO.

Pour maîtriser la synthèse de ces matériaux, l'identification et la compréhension des paramètres clés sont nécessaires. Les suivis *in situ* sont parfaitement adaptés pour atteindre cette maîtrise. Pour pouvoir réaliser des suivis par des méthodes de diffusion ou par des méthodes spectroscopiques, il est plus commode de partir de précurseurs moléculaires et nous avons cherché à privilégier les voies de synthèses qui répondent également à ce critère.

## I- Synthèses de dioxyde de cérium

### 1) Analyse critique de la littérature

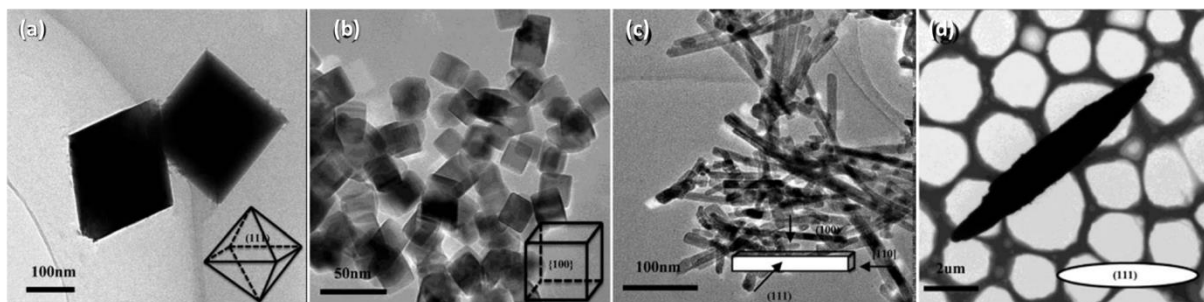
Le dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (appelé cérine) cristallise selon la structure de type fluorite, cubique à faces centrées (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Cette structure n'a pas de direction de croissance préférentielle et les nanoparticules obtenues par les différentes voies de synthèses (sans surfactant) sont souvent isotropes<sup>1</sup>. Comme mentionné dans le premier chapitre, les faces les plus communément exposées sur ce type de particules sont des faces  $\{100\}$  ou  $\{111\}$  donnant respectivement des particules cubiques ou octaédriques<sup>2</sup>.

Une des principales stratégies pour obtenir des morphologies anisotropes de cérine est donc d'utiliser des surfactants pour contrôler la croissance de certaines faces. Par exemple, de nombreux auteurs utilisent des surfactants comme le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB) pour orienter vers des morphologies telles que des nano-bâtonnets<sup>3</sup>. Les surfactants nécessitent des étapes post-traitement comme des étapes de calcination qui peuvent être préjudiciables pour la taille des nanoparticules par exemple. Nous n'allons pas les considérer dans ce travail.

Il existe également beaucoup d'articles concernant la synthèse, sans molécules organiques, d'oxydes de morphologies variées, notamment par des synthèses hydrothermales. Un exemple parmi la littérature a été choisi pour soulever certains points particuliers de la synthèse de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  (Figure 1).

Dans cette étude, les auteurs réalisent des synthèses hydrothermales en partant d'un précurseur de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Pour obtenir des nano-octaèdres, le milieu contient un sel de phosphate et est chauffé à 160 °C pendant 12 h. Les nano-cubes et les nano-bâtonnets sont obtenus avec la même solution, à laquelle de la soude a été ajoutée en large excès. La température de synthèse n'est pas la même dans les deux cas (100 °C pour les nano-bâtonnets et 180 °C pour les nano-cubes, pendant 24 h pour les deux synthèses). Enfin, des

nanoparticules de forme ovoïdes sont obtenues à 120 °C (8 h de chauffage) en présence d'urée qui joue ici le rôle de base retard.



**Figure 1 :** Synthèses de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> de morphologies contrôlées avec (a) des nano-octaèdres, (b) des nano-cubes, (c) des nano-bâtonnets et (d) des nano-ovoïdes. D'après Gong et al<sup>4</sup>.

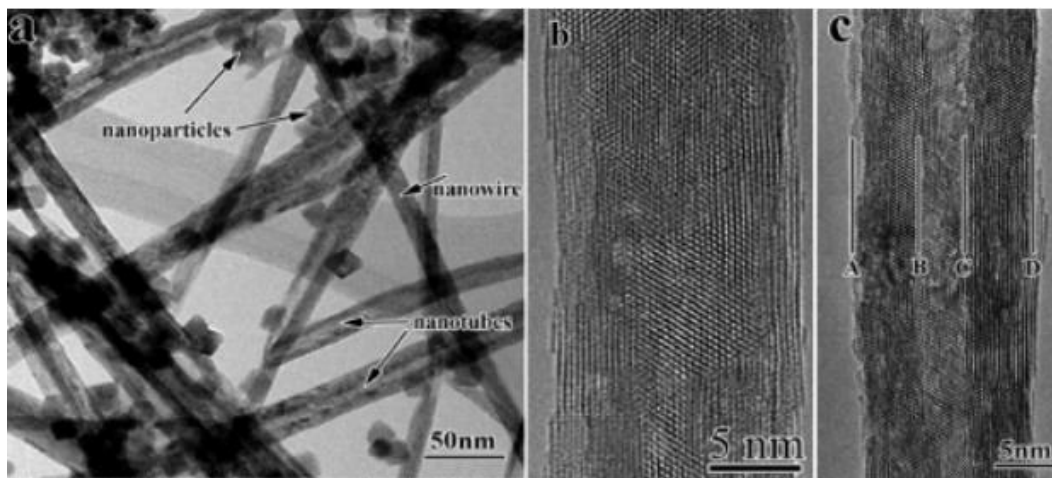
Les précurseurs choisis pour ces synthèses sont exclusivement des précurseurs de Ce(III) ce qui implique des phénomènes d'oxydation lors de la synthèse. Ces phénomènes peuvent compliquer les études mais ils sont nécessaires car l'utilisation d'un précurseur de Ce(IV) mène systématiquement à des particules isotropes en l'absence de surfactants<sup>1</sup>. Ceci nous indique que ces changements morphologiques sont liés à l'intermédiaire de Ce(III) en phase solide. Par exemple, il a été montré que Ce(OH)<sub>3</sub> prend spontanément la morphologie de nano-bâtonnets<sup>1,5</sup>.

Ensuite, la présence d'anions dans la solution joue un rôle comme le montre la synthèse en présence de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. De la même façon, le choix de la base permet d'obtenir des nanoparticules complètement différentes comme le souligne la synthèse à l'urée. De plus, l'urée peut jouer le rôle de complexant lors de ces synthèses ce qui complique encore un peu plus l'interprétation.

Enfin, la température de chauffage et le temps sont différents pour les quatre synthèses présentées ici ce qui rend la comparaison difficile. Trop de paramètres sont changés pour tirer une conclusion précise sur les facteurs exacts qui mènent à ces morphologies. D'ailleurs les auteurs n'expliquent pas clairement ce qui pourrait mener à l'un ou l'autre résultat. Cet article est représentatif de la littérature où de nombreux exemples de synthèses de nanoparticules de CeO<sub>2</sub> existent sans que l'origine du contrôle morphologique soit claire et maîtrisée.

Un dernier aspect qui n'est pas abordé dans l'étude de Gong est le temps de vieillissement des solutions. Une étude de Zhu *et al*<sup>6</sup> obtient des nano-bâtonnets de CeO<sub>2</sub> (Figure 2) après une précipitation d'un précurseur de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O par addition d'ammoniaque à 100 °C puis par une étape de vieillissement de 45 jours à 0 °C. L'étape de vieillissement n'est pas clairement exposée dans ce papier de même que l'étape de séchage. Après les 45 jours de vieillissement, les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) révèlent un mélange entre différentes morphologies et des nano-bâtonnets comportant une grande quantité de défauts. Enfin, ils détectent par spectroscopie électronique de perte d'énergie la présence d'atomes de Ce<sup>3+</sup> entraînant des défauts dans les particules. Cette étape de vieillissement assure l'oxydation du Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> et elle est rarement discutée dans la littérature. La présence des morphologies différentes est souvent (mais pas systématiquement) soit passée sous silence, et ce même dans des revues<sup>7</sup>, soit évoquée mais pas expliquée dans

certaines articles<sup>8,9,10</sup> (quelques exemples sont donnés). Certains articles mentionnent tout de même le rôle de l'oxydation dans la transformation<sup>11</sup>.



**Figure 2 :** Synthèse de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  par précipitation et vieillissement. D'après Zhu et al<sup>6</sup>.

Les paramètres comme le pH, la nature de la base, la présence d'ions, le précurseur, la température et le temps de chauffage sont ceux qui sont souvent mis en avant pour rationaliser les résultats de ces études. L'oxydation des nanoparticules, liée au vieillissement, au séchage et à la calcination, n'est pas toujours discutée et nous allons essayer dans la suite de faire apparaître quelques éléments importants liés à ce phénomène.

Notre objectif dans ce travail est d'obtenir des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  de morphologies variées. Pour cela, nous avons utilisé des synthèses assistées par micro-ondes et nous souhaitons développer un procédé en flux continu qui nécessite donc des temps de réaction courts avec une température modérément élevée. C'est pourquoi nous avons choisi de nous inspirer pour nos synthèses des articles de Gao<sup>12</sup> et d'Araujo<sup>8</sup>. Le premier article détaille des synthèses par voies hydrothermales assistées par micro-ondes ou non en faisant varier les précurseurs ou la concentration de réactifs et montrent que des différences assez marquées peuvent intervenir. De plus, les temps de chauffage s'échelonnent de 10 min à 1 h ce qui est adapté pour la synthèse en flux continu. Le deuxième article quant à lui, met en évidence le mélange de nano-sphères et de nano-bâtonnets que les auteurs obtiennent lorsqu'ils chauffent le milieu réactionnel, contenant un précurseur de nitrate de cérium (III) et de la soude, à différentes températures pendant 16 min.

Dans la suite de cette partie, des synthèses préliminaires à partir de précurseurs de cérium (IV) seront tout d'abord présentées. Puis nous exposerons ensuite les différentes synthèses réalisées à partir de précurseurs de cérium (III), les paramètres que nous avons fait varier et les conséquences engendrées sur les matériaux synthétisés.

## 2) Synthèses à partir de Ce(IV)

Les synthèses à partir d'un précurseur de Ce(IV) sont les premières que nous avons réalisées. Elles peuvent servir de synthèses de référence pour obtenir des nanoparticules isotropes de  $\text{CeO}_2$ . Elles permettront par la suite d'avoir un point de comparaison avec les autres protocoles.

### 2.1) Protocole de synthèse de référence

Une masse de 1,55 g de  $Ce(SO_4)_2$  est dissoute dans 10 mL d'eau distillée. Une fois le précurseur dissout, un volume d'une solution de  $NH_3$  5 mol.L<sup>-1</sup> est ajouté pour atteindre des concentrations comprises entre 0 et 2,5 mol.L<sup>-1</sup>. Le volume total est de 40 mL ( $[Ce^{4+}] = 0,2$  mol.L<sup>-1</sup>). La solution est ensuite introduite dans un réacteur en verre et mis au sein du four à micro-ondes (Monowave 400/200 Anton Paar) et portée à 120 °C en 4 min. Elle est ensuite maintenue à cette température pendant 1 h.

A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau sont réalisés et un lavage à l'éthanol. Finalement, il est mis à sécher sous vide à température ambiante pendant 1 nuit.

Le paramètre surligné en gras dans le protocole est celui que nous avons fait varier (et ce sera toujours le cas dans la suite du chapitre). Le récapitulatif des synthèses réalisées et des observables est donné dans le Tableau 1.

Synthèse	Concentration de $NH_3$ (mol.L <sup>-1</sup> )	pH initial	Température de chauffage (°C)	Couleur avant réaction	Couleur après réaction	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Ce(IV)-A	-	0,5	120 °C	Jaune (limpide)	Jaune (trouble)	0,8	Jaune	2
Ce(IV)-B	0,2	1,5	120 °C	Jaune (trouble)	Jaune (trouble)	1,4	Jaune	16
Ce(IV)-C	1	9,3	120 °C	Jaune (trouble)	Jaune (trouble)	9,6	Jaune	43
Ce(IV)-D	2,5	10,1	120 °C	Jaune (trouble)	Jaune (trouble)	9,9	Jaune	90
Ce(IV)-E	2,5	10,1	-	Jaune (trouble)	Jaune (trouble)	10,2	Jaune	100

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses réalisées à partir d'un précurseur  $Ce(SO_4)_2$

### 2.2) Résultats et discussions

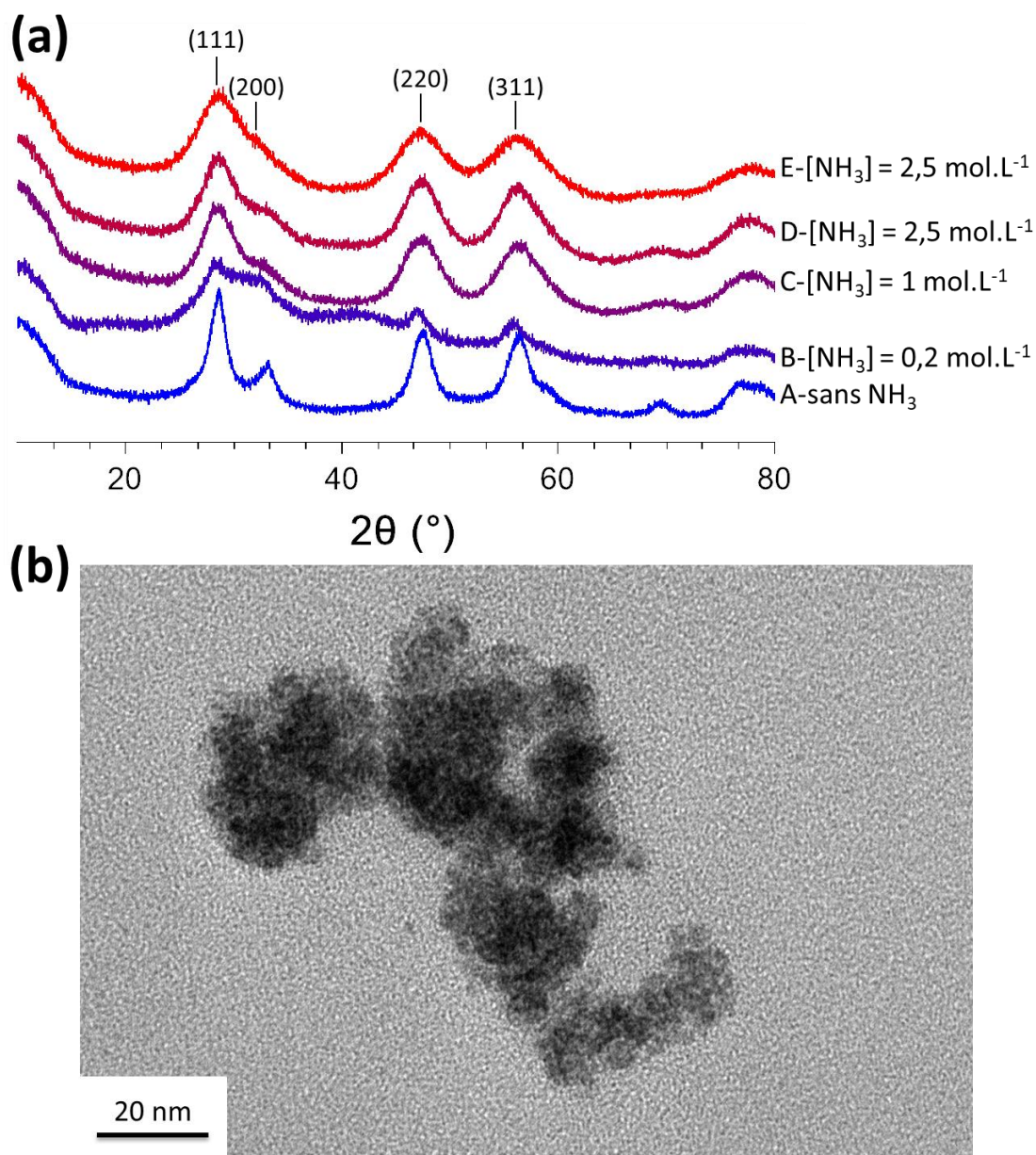
Dans la synthèse sans ajout d'ammoniaque (Ce(IV)-A), le précurseur de Ce(IV) se dissout dans l'eau, donnant lieu à une solution jaune limpide, avec un pH initial faible de l'ordre de 0,5. Après l'étape de chauffage, un précipité jaune est apparu qui est une couleur caractéristique de la phase cérique. Le pH ne semble pas évoluer de façon significative au cours de la synthèse. Le rendement de cette synthèse est extrêmement faible (2%) ce qui nous a conduit à réaliser des essais en ajoutant une base avant le traitement aux micro-ondes (synthèses Ce(IV)-B-D).

Pour toutes ces synthèses, un précipité jaune est formé lors de l'ajout d'ammoniaque (le pH de précipitation est autour de 1 dans ces conditions). Ce précipité jaune est conservé pendant l'étape de chauffage et une nouvelle fois le pH évolue peu pendant la réaction. Les rendements obtenus augmentent de manière significative avec la concentration de base.

Pour comparer, une synthèse sans traitement thermique aux micro-ondes (Ce(IV)-E) a été réalisée avec les mêmes quantités de réactifs que la synthèse Ce(IV)-D. Le rendement obtenu



est également très élevé. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) obtenus pour ces synthèses sont présentés sur la Figure 3-(a).



**Figure 3 :** (a) Diffractogrammes des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  obtenues à partir d'un précurseur de  $\text{Ce(IV)}$  avec différentes concentrations initiales de  $\text{NH}_3$  (indexés avec la fiche JCPDS 00-004-0593) et (b) image de microscopie électronique en transmission (MET) représentative de l'échantillon  $\text{Ce(IV)-D}$ .

Tout d'abord, tous les diffractogrammes peuvent être indexés à partir de la fiche JCPDS 00-004-0593 qui correspond à la phase  $\text{CeO}_2$  de type fluorite. Les pics de diffractions sont élargis ce qui est caractéristique de petites particules sauf pour l'échantillon  $\text{Ce(IV)-A}$  qui présente des pics plus fins. En parallèle, dans le diffractogramme de la synthèse B, un signal large caractéristique de la présence d'une phase amorphe est présent. Les échantillons C, D et E donnent des diagrammes DRX superposables.

La microscopie électronique (Figure 3-(b)) permet d'observer des particules d'environ 3 nm, monodisperses et isotropes qui sont caractéristiques des échantillons B-E ce qui confirme les résultats obtenus en DRX.

Dans les conditions natives de pH (0,5), le cérium est soluble et forme des complexes aquo-hydroxo en solution<sup>13</sup>. Le traitement thermique à 120 °C ne permet pas une condensation suffisante pour produire significativement des matériaux comme l'indique la première synthèse. L'ajout de base est donc nécessaire pour améliorer les rendements de synthèse.

La synthèse B montre la présence d'une partie amorphe dans le solide récupéré ce qui pourrait suggérer l'obtention de cet amorphe lors de l'ajout brutal de NH<sub>3</sub> dans le milieu réactionnel.

Les particules obtenues sont isotopes ce qui confirme que la structure cérique ne semble pas présenter de croissance préférentielle sans ajout de molécules organiques. Il est intéressant de noter ici que la synthèse sans chauffage (synthèse Ce(IV)-E) mène exactement au même résultat que la synthèse micro-onde. Une comparaison avec les synthèses sans traitement thermique sera donc effectuée dans la suite du travail.

Comme le suggère l'analyse de la littérature, il faut passer par une phase solide intermédiaire de cérium (III) pour générer de l'anisotropie et c'est ce que nous allons aborder dans la prochaine sous partie.

### 3) Synthèses à partir de Ce(III)

#### 3.1) *Protocole expérimental de référence*

La synthèse qui nous a servi de base pour ce travail est décrite comme suit :

*1,49 g de CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O est introduit dans 10 mL d'eau distillée. Une solution limpide est obtenue à laquelle est ajouté 10 mL d'une solution d'ammoniaque à 5 mol.L<sup>-1</sup> ([Ce<sup>3+</sup>] = 0,2 mol.L<sup>-1</sup> et [NH<sub>3</sub>] = 2,5 mol.L<sup>-1</sup>).*

*Après **une heure d'agitation dans un flacon étanche**, la suspension est introduite dans un réacteur en verre et mise au sein du four à micro-ondes (Monowave 400/200 Anton Paar). Sous agitation, la suspension est portée à **120 °C** en 4 min et elle est maintenue à cette température pendant **16 min**.*

*A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont ensuite réalisés. Finalement, la poudre est mise à sécher à l'étuve sous vide à température ambiante pendant 1 nuit.*

Les synthèses basées sur ce protocole sont rassemblées dans le Tableau 2. Les synthèses surlignées en bleues foncées seront discutées dans les parties 3.2) et 3.3) tandis que celles surlignées en bleues claires seront comparées dans la partie 4.1).



Synthèse	pH initial	Temps d'agitation avant réaction	Bullage	Température de chauffage (°C)	Temps de chauffage	Couleur avant réaction	Couleur après réaction	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Ce(III)-Cl-A Référence	10,0	Flacon étanche -1h	Aucun	120 °C	16 min	Violette	Jaune et violet	9,9	Jaune et violette	65
Ce(III)-Cl-B	8,5	Sans agitation	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	120 °C	45 min	Rose	Blanc	4,8	Blanche	47
Ce(III)-Cl-C	9,8	Sans agitation	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	120 °C	16 min	Rose	Blanc	10,0	Jaune et violette	84
Ce(III)-Cl-D	8,5	1h	bullage d'air pendant l'agitation	120 °C	16 min	Violette	Violette	-	Jaune	43
Ce(III)-Cl-E	10,0	Flacon étanche -1h	Aucun	160 °C	16 min	Violette	Violette	10,0	Jaune et violette	87
Ce(III)-Cl-F	9,8	Flacon étanche – 2 jours	Aucun	120 °C	1h	Jaune	Jaune	9,9	Jaune	82

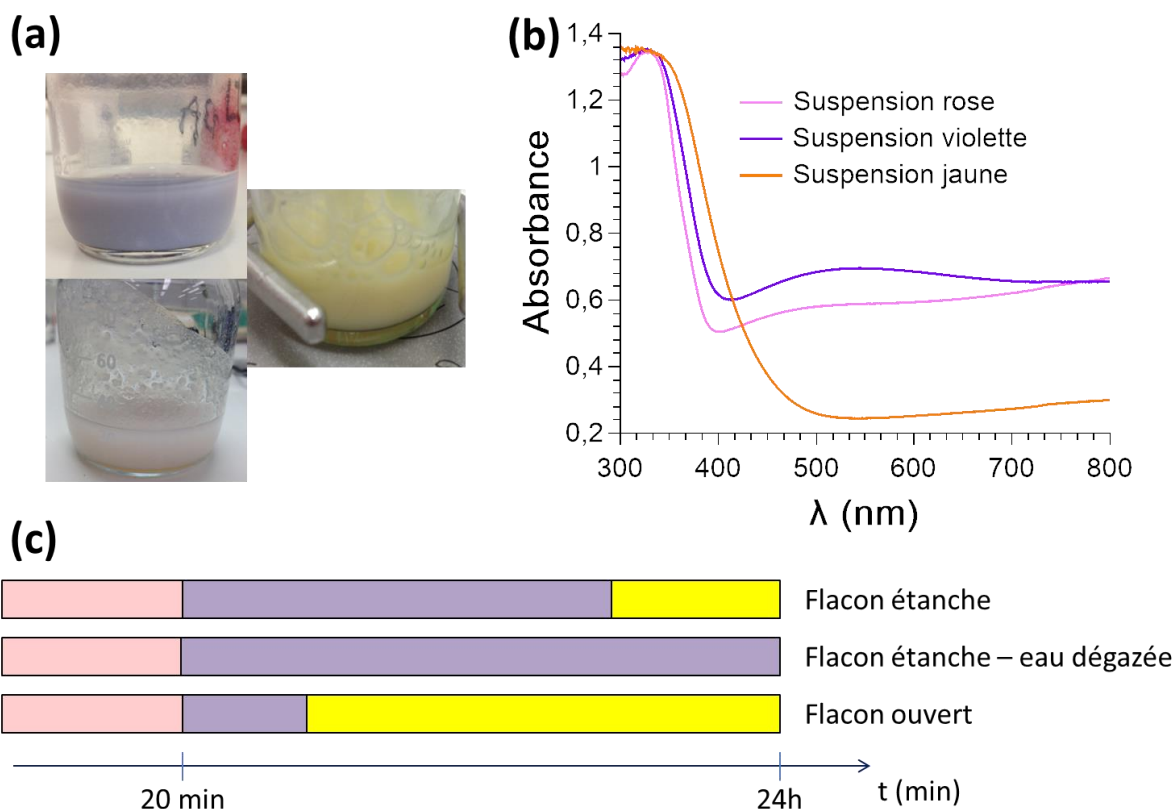
**Tableau 2 :** Résumé des synthèses préliminaires réalisées à partir du précurseur CeCl<sub>3</sub>, 7 H<sub>2</sub>O. La première synthèse sera celle de référence et sera utilisée dans la suite à titre de comparaison.

### 3.2) Résultats

#### 3.2.1- Analyse du protocole

Lors de l'ajout d'ammoniaque, un précipité rosâtre apparaît dans la suspension qui évolue rapidement vers une couleur violette sous agitation. Le pH initial est autour de 10 (Cf synthèse de référence) et il n'évolue pas pendant ce changement de couleur. Après le traitement aux micro-ondes, la suspension est soit complètement violette soit il existe un mélange entre un solide jaune et un solide violet. De plus, au fur et à mesure des lavages, une conversion progressive de la fraction violette en jaune est observée. En définitive, le solide final est généralement jaune avec quelques fractions violettes. Les couleurs de ces suspensions sont données sur la Figure 4.

Ce passage par un intermédiaire rose n'est pas mentionné dans la littérature. Afin d'avoir des informations qualitatives sur la nature des phénomènes responsables des changements de couleurs, des solutions préparées de trois façons différentes ont été agitées pendant 24h (Figure 4-(c)). Une des solutions a été dégazée au préalable par du N<sub>2</sub> puis agitée dans un flacon étanche, la deuxième agitée dans un flacon étanche sans dégazage et la dernière agitée dans un flacon ouvert à l'air. Il est intéressant de noter que la première évolution (de rose à violet) intervient rapidement (moins de 30 min) pour les trois solutions. Le passage du violet vers le jaune est quant à lui différent pour les trois solutions. Si le flacon reste ouvert, la suspension vire au jaune en moins de 4 h alors que la solution dégazée en flacon étanche reste violette. La troisième solution a un comportement intermédiaire et vire au jaune en une nuit. On peut en conclure que le premier phénomène n'est pas un phénomène d'oxydation tandis que le passage violet/jaune correspond à la transformation Ce(III) vers Ce(IV).



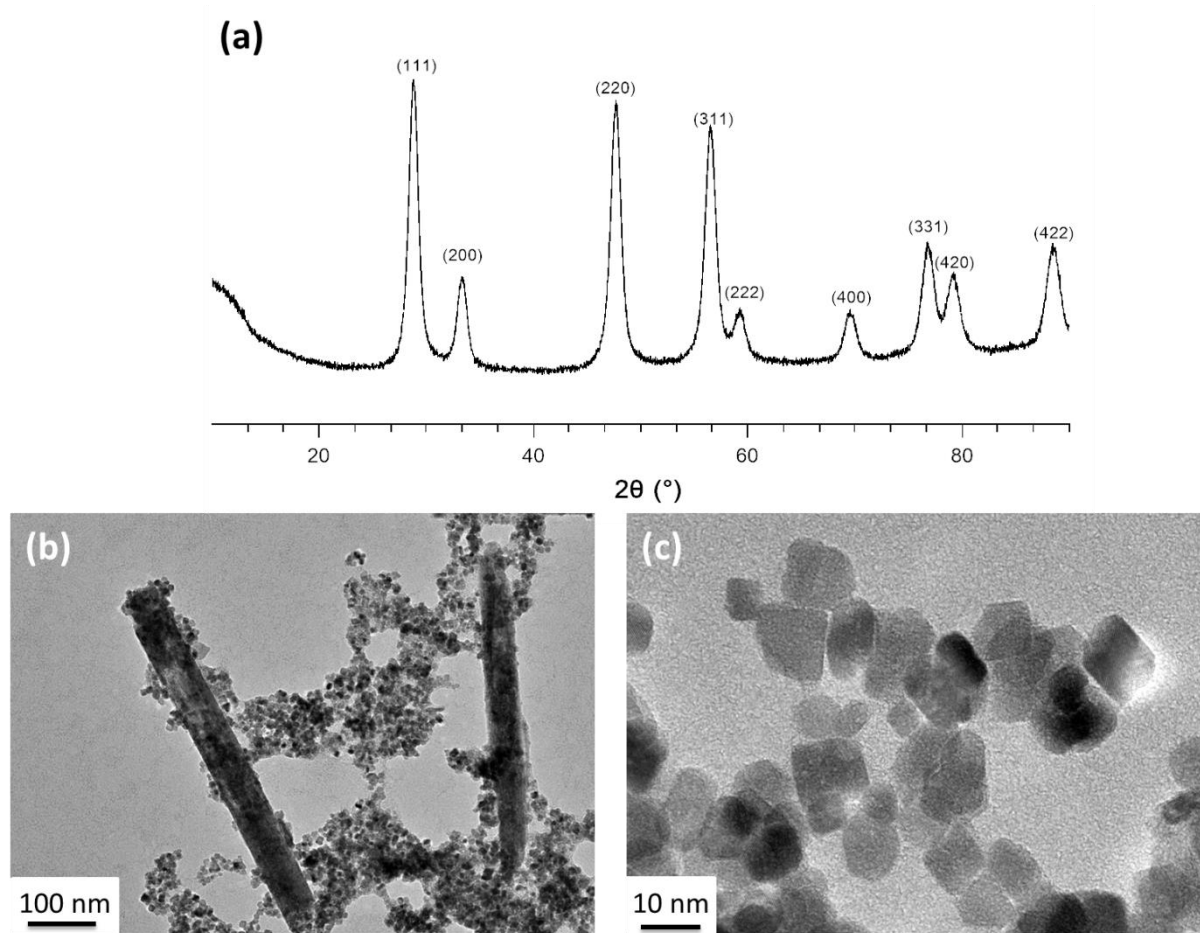
**Figure 4 :** (a) Photographies des différentes couleurs de suspensions obtenues lors de la synthèse ; (b) Spectres UV-vis par réflectance diffuse des suspensions obtenues et (c) Influence du mode d'agitation sur la couleur de la suspension.

### 3.2.2- Caractérisations de la synthèse de référence

L'échantillon issu de la synthèse de référence (Ce(III)-Cl-A) a été caractérisée par DRX et par MET (Figure 5).

La DRX des nanoparticules (Figure 5-(a)) obtenues peut être indexée une nouvelle fois avec la fiche JCPDS 00-004-0593 caractéristique de la structure de type fluorite de la cérine. Le cliché (b) de microscopie électronique en transmission (MET) associé montre un mélange de deux morphologies de particules, certaines sont petites et semblent isotropes alors que d'autres sont de longs nano-bâtonnets comme reporté dans la littérature<sup>11,14</sup>. Le cliché (c) montre ces particules isotropes de plus près. On peut remarquer qu'elles sont facettées et ont une morphologie typique des particules de CeO<sub>2</sub>.

Comme souligné dans la partie introductive, ce mélange de morphologies pourrait être lié à l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV). Pour vérifier cela, nous avons identifié les intermédiaires présents dans les suspensions roses et violettes en stoppant leur évolution.



**Figure 5 :** Cliché TEM des particules de CeO<sub>2</sub> obtenues (à gauche) et Diagramme de diffraction des rayons X associé (à droite) (synthèse Ce(III)-Cl-A).

### 3.3) Identification des intermédiaires

#### 3.3.1- Intermédiaire rose

L'intermédiaire présent dans la suspension rose a été difficile à isoler. Nous avons réussi à l'obtenir lors de l'utilisation de solutions dégazées (eau distillée et ammoniacque) avec des temps de chauffage plus long (45 min contre 16 min) et un pH légèrement plus faible (~8.5) (synthèse Ce(III)-Cl-B du Tableau 2). Ce pH légèrement plus faible est probablement lié à ce bullage par N<sub>2</sub> qui peut conduire à l'évaporation d'une partie de l'ammoniacque. Les solvants pour les lavages ont également été dégazés.

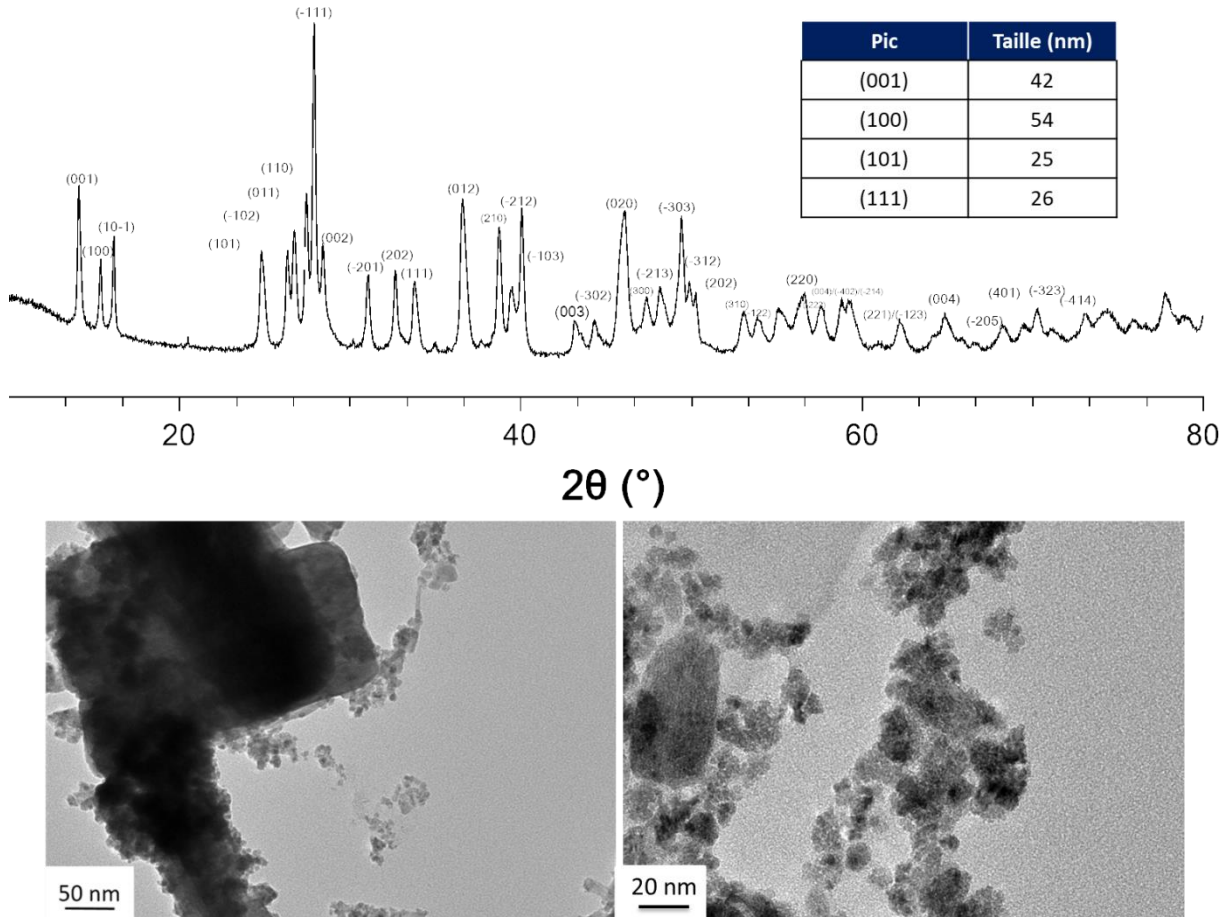
A la sortie du traitement micro-ondes, la suspension, toujours rose pâle, a été centrifugée très rapidement. Pour éviter toute évolution du système, un seul lavage a été réalisé sur l'échantillon. Le solide qui a été obtenu est blanc ce qui n'est pas une couleur habituelle. Les caractérisations de cet échantillon sont reportées sur la Figure 6. \*

Tout d'abord, le diffractogramme peut être indexé avec une phase monoclinique de type Ln(OH)<sub>2</sub>Cl (JCPDS 04-019-9147) suggérant la phase Ce(OH)<sub>2</sub>Cl. Cette phase a été reportée récemment par un groupe coréen<sup>15</sup>, qui a réalisé une synthèse en présence d'un large excès de chlorure. La phase obtenue semble pure et est stable dans le temps.

L'analyse par la méthode de Scherrer (détaillée en Annexe 1) sur quelques pics choisis donne des tailles de cristallites entre 25 et 54 nm ce qui révèle une légère anisotropie.

Les clichés de MET de cet échantillon présentent plusieurs tailles et morphologies d'objets il est difficile de savoir lesquels sont représentatifs. Des petites particules (10-20 nm), des particules légèrement allongées (d'environ 50 nm) et des grosses particules ( $L > 200$  nm) sont observées. Les grosses particules observées sur l'image de gauche peuvent être dues à la présence de sels dans l'échantillon puisqu'un seul lavage a été réalisé.

Enfin, la calcination sous air de l'échantillon à 500 °C permet d'obtenir un solide jaune, de phase cristalline  $\text{CeO}_2$ . L'analyse en microscopie du solide calciné ne permet pas de mettre en évidence un changement dans les morphologies observées.

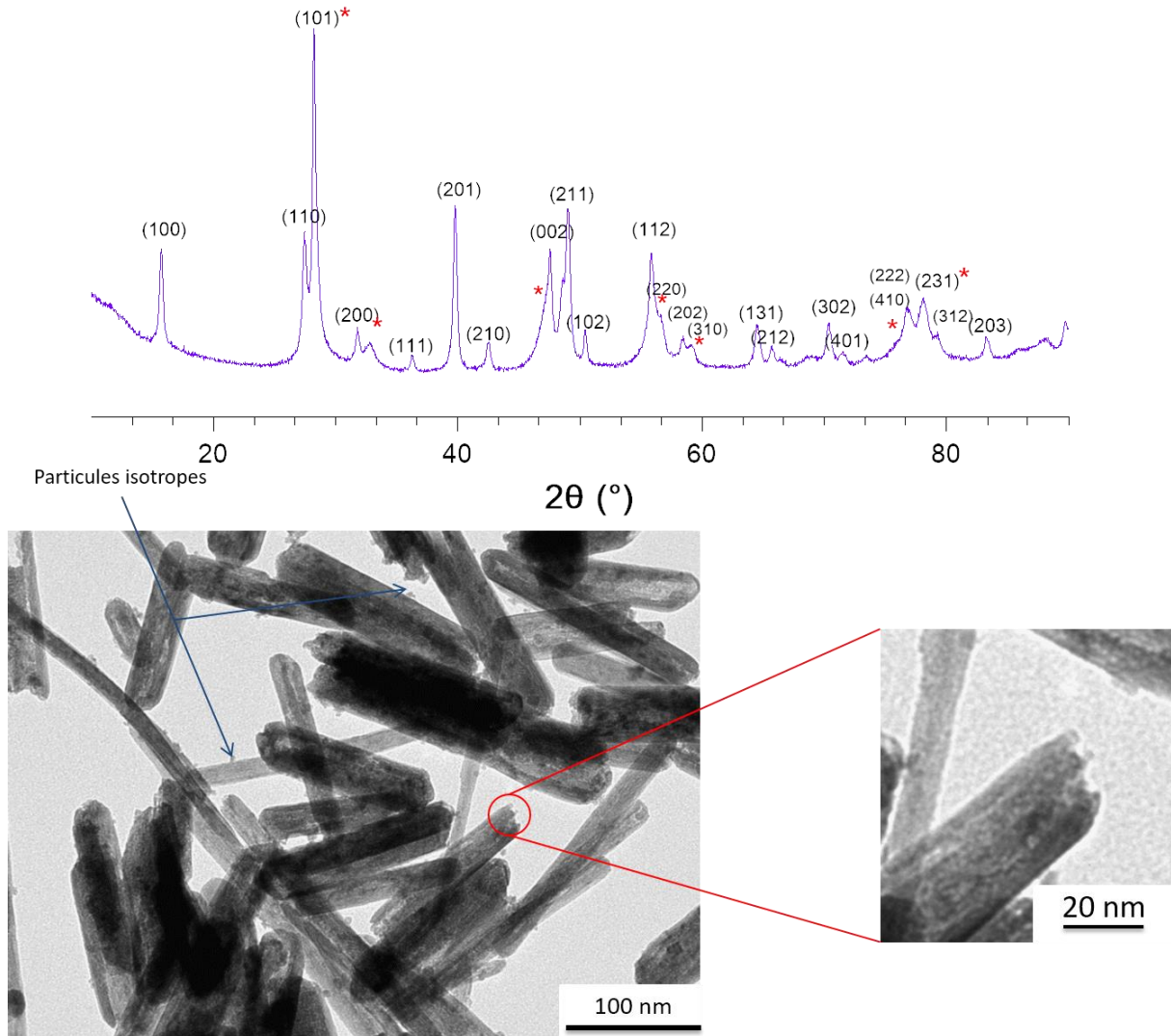


**Figure 6 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$  en haut et clichés de MET représentatifs à deux grandsissements différents (en bas). L'insert du diagramme de DRX montre le calcul des tailles de cristallite par la méthode de Scherrer sur certains pics.

### 3.3.2- Intermédiaire violet

Pour obtenir le solide violet (synthèse  $\text{Ce}(\text{III})\text{-Cl-C}$ ), nous avons également travaillé dans des milieux dégazés avec  $\text{N}_2$ . De plus, la solution n'a pas été agitée avant la mise aux micro-ondes. Le reste du protocole est identique à celui de la synthèse de référence décrite dans le Tableau 2. Après le passage au four à micro-ondes, la suspension est toujours violette et elle a été centrifugée sans temps d'attente. Le solide reste très majoritairement violet pendant les lavages mais une légère fraction jaune apparaît. Les caractérisations du solide récupéré sont présentées sur la Figure 7.





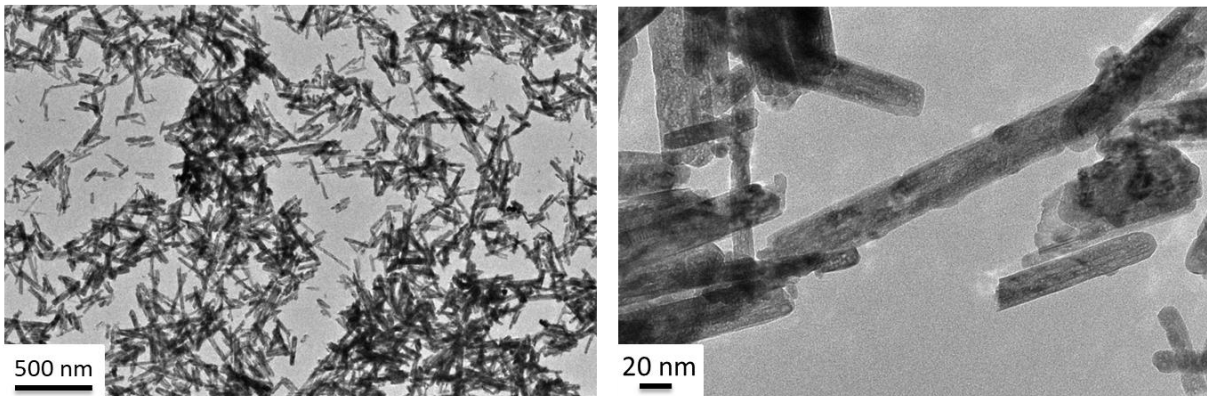
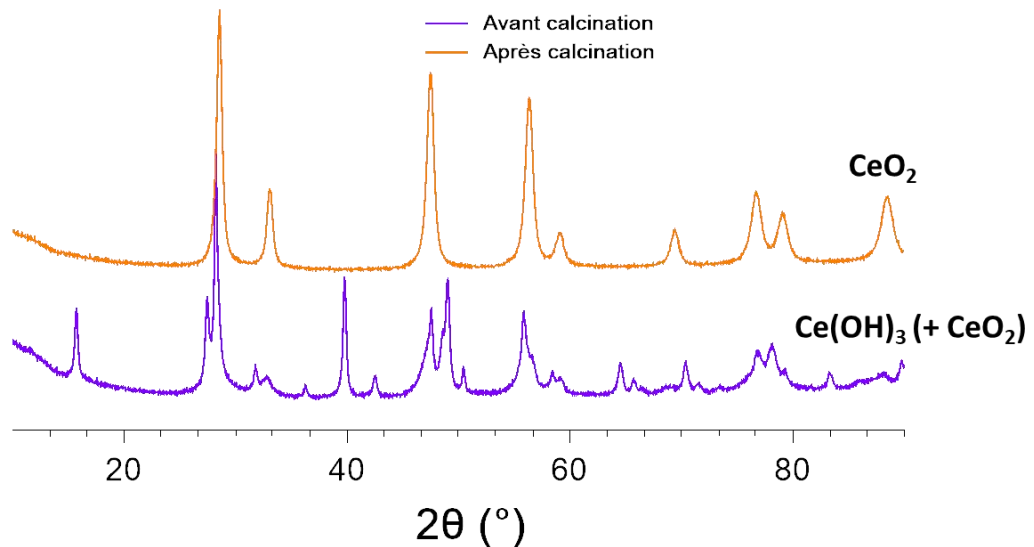
**Figure 7** : Caractérisations du solide violet récupéré après la synthèse Ce(III)-Cl-C. En haut, diagramme DRX (indexé avec la fiche JCPDS 01-074-0665 correspondant à  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ). Les symboles \* correspondent aux pics de diffraction de  $\text{CeO}_2$ . En bas, cliché de MET représentatif de l'échantillon obtenu. Les deux flèches bleues indiquent la présence de nanoparticules isotropes. Le cercle rouge correspond au zoom d'une particule qui est présenté en bas à droite de la figure.

Les pics du diagramme de DRX peuvent être attribués à la phase hydroxyde de cérium(III)  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (fiche JCPDS 01-074-0665). Des pics supplémentaires correspondant à la phase cubique de la cériine sont observés. Une petite fraction du solide obtenu est de couleur jaune donc il n'est pas étonnant d'observer cette phase sur le diagramme DRX. On constate néanmoins que le phénomène d'oxydation a bien été limité par l'utilisation d'eau dégazée.

Les clichés de MET révèlent cette fois une grande majorité de nano-bâtonnets et quelques nanoparticules isotropes. La synthèse de référence présentée au paragraphe 3.2.2-, où le solide obtenu était jaune, un mélange de morphologies nano-bâtonnets et particules isotropes a également été observé, mais les particules isotropes étaient en proportion plus importantes. En se basant sur ces résultats, la morphologie des nano-bâtonnets est attribuée à la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  tandis que les particules plus isotropes correspondent à de la cériine.

Les nano-bâtonnets ont une taille moyenne de 182 nm (distribution de taille réalisée sur 100 particules,  $\sigma = 75$  nm) selon la grande dimension et 31 nm (distribution de taille réalisée sur 100 particules,  $\sigma = 10$  nm) selon la petite. Des défauts semblent présents sur les particules (le contraste sur la MET n'est pas identique partout) et certaines extrémités de particules ne sont pas nettes (zoom de la Figure 7). Les écarts types calculés montrent la très grande polydispersité de l'échantillon obtenu ici. Cette polydispersité, selon la petite longueur, pourrait être dû à une inclinaison de l'échantillon par rapport au plan de projection du MET, ce qui résulterait de nano-bâtonnets qui apparaîtraient sur le cliché plus fin que d'autres.

Le procédé utilisé lors de la synthèse est une autre façon d'expliquer la polydispersité. Comme discuté dans le premier chapitre, l'ajout brutal de base augmente le rapport de sursaturation de manière inhomogène au sein de l'échantillon et donne lieu à une nucléation inhomogène.



**Figure 8 :** En haut, diagramme DRX du solide obtenu avec l'eau dégazée avant (violet) et après calcination (orange). En bas, clichés MET de l'échantillon Ce(III)-Cl-C calciné à deux grossissements différents.

Les particules de  $\text{Ce(OH)}_3$  récupérées précédemment ont été calcinées sous air à  $600^\circ\text{C}$  pendant 4 h pour vérifier si la morphologie des particules est conservée ou non en phase solide (Figure 8).

Qualitativement, la poudre passe du violet au jaune, caractéristique de l'oxydation en cérique. La diffraction des rayons X confirme l'oxydation complète de l'échantillon puisqu'aucun pic lié à la phase  $\text{Ce(OH)}_3$  n'est détectée. Enfin, la morphologie est conservée

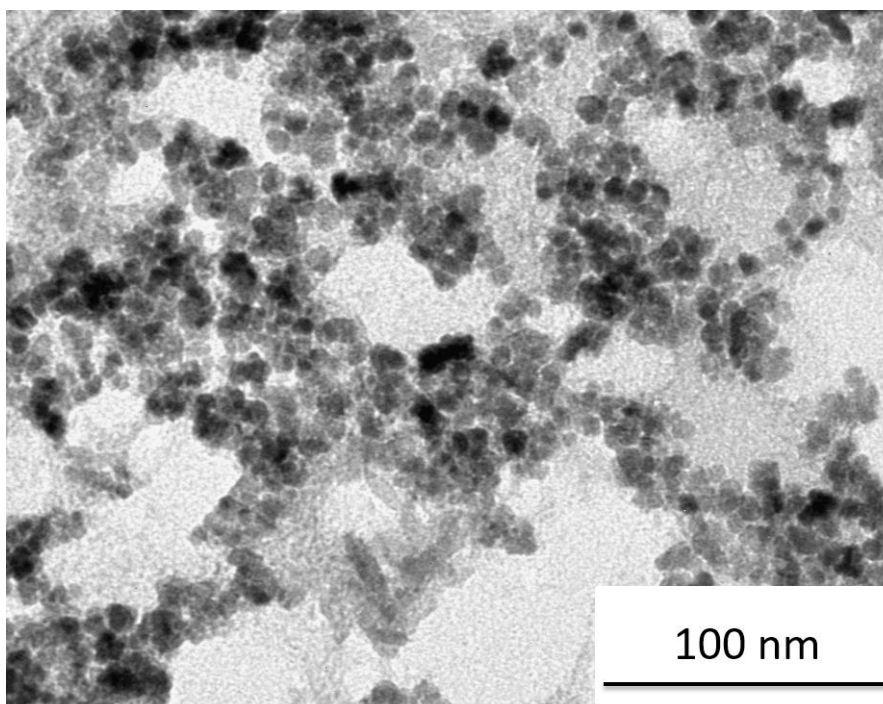
car une grande majorité de bâtonnets est toujours observée. On peut noter que la calcination semble avoir endommagé l'échantillon puisque de nombreux défauts supplémentaires sont présents sur les particules (Figure 8). La contraction du volume liée à la transformation de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  vers la phase  $\text{CeO}_2$  est probablement responsable de ces défauts.

### 3.3.3- Composé jaune

Comme nous avons associé le passage des particules violettes aux particules jaunes à l'oxydation de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  en  $\text{CeO}_2$ , nous avons réalisé un bullage d'air dans notre solution pendant 1 h avant de la passer aux micro-ondes pour forcer le phénomène d'oxydation (synthèse Ce(III)-Cl-D du Tableau 2). La couleur de la suspension avant et après traitement thermique était toujours violette ce qui signifie que l'oxydation n'était pas terminée. Par contre, le solide est devenu complètement jaune pendant les étapes de lavage.

L'analyse en DRX montre cette fois l'obtention de la phase  $\text{CeO}_2$  seule. D'un autre côté, l'analyse par MET (Figure 9) révèle que la totalité des particules obtenues sont des petits polyèdres isotropes. Cela confirme les résultats présentés dans la sous partie précédente et la morphologie polyédrique est attribuée à la phase cérique tandis que celle des nano-bâtonnets correspond à la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .

Maintenant que les trois phases présentes lors de ces synthèses ont été identifiées, nous allons mener une discussion bilan intermédiaire en comparant les résultats obtenus ici avec la littérature.



**Figure 9** : Cliché de MET caractéristique des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  correspondant à la synthèse Ce(III)-Cl-D.

### 3.3.4- Discussion bilan intermédiaire



En résumé, le contrôle morphologique des particules obtenues dépend fortement de l'oxydation subie par la phase solide lorsqu'elle est toujours en suspension. Si cette oxydation est limitée en solution, par exemple par l'utilisation d'eau dégazée, des particules de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (et quelques impuretés de  $\text{CeO}_2$ ), majoritairement sous forme de nano-bâtonnets, sont synthétisées (synthèse C). Par opposition, si l'échantillon est complètement oxydé en solution, seules des particules de  $\text{CeO}_2$ , isotropes et facettées sont obtenues (synthèse D). En parallèle, nous avons vérifié que la morphologie peut être conservée après oxydation en phase solide suite à une étape de calcination.

Avant le passage par l'intermédiaire  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , une première phase rose  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$  est formée (synthèse B). Il est curieux de constater qu'un traitement plus long par les micro-ondes a permis d'obtenir cette phase cristalline et d'empêcher la formation de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  qui se fait généralement en moins de 30 min. L'étape de chauffage semble bloquer l'échantillon dans un état métastable. Ce traitement thermique pourrait permettre par exemple d'augmenter la cristallinité du solide, rendant son évolution plus lente.

Le pH de synthèse était également plus faible ce qui pourrait être un argument pour expliquer le retard à la formation de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . En effet, la concentration en ions hydroxyde étant plus faible, l'équilibre est moins déplacé vers la formation de la phase hydroxyde. La synthèse réalisée ici ne permet pas d'affirmer si le composé formé lors de l'ajout d'ammoniaque est effectivement  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ou si cette phase cristallise pendant le traitement thermique. D'ailleurs, le composé isolé est blanc alors que l'intermédiaire observé dans la suspension est rose. Le passage par un composé amorphe dans les premiers instants de la précipitation est donc une possibilité.

Dans la synthèse C qui a permis d'obtenir une majorité de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , de nombreuses précautions ont été prises pour éviter l'oxydation. Néanmoins, elle n'a été que partiellement évitée étant donné la présence de  $\text{CeO}_2$  sur le diagramme DRX. Il est étonnant de voir dans la littérature des bâtonnets parfois complètement seuls ou presque. Deux questions peuvent être posées : (i) Pourquoi les articles de la littérature n'obtiennent généralement que la phase  $\text{CeO}_2$  ? (ii) Quels sont les facteurs qui peuvent expliquer pourquoi la proportion de particules isotropes est plus importante dans notre étude en comparaison avec ce qui est reporté dans la littérature lorsque nous ne prenons pas de précautions ?

En premier lieu, l'évolution de la couleur des particules pendant les étapes de lavage et de séchage n'est pas toujours mentionnée. Pour des températures et des protocoles similaires aux nôtres, on peut supposer que les suspensions sont généralement violettes en sortant du traitement hydrothermal, c'est-à-dire sous forme de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Les étapes de lavages doivent mener à une oxydation partielle des nano-bâtonnets qui se traduit par un mélange de morphologies qui apparaît dans certains articles. Ensuite, la majorité des études réalisent des étapes de séchage à une température supérieure à 50 °C. En considérant que les phénomènes d'oxydation se produisent à température ambiante (en solution), il est raisonnable de penser que cette température est suffisante pour oxyder les bâtonnets en phase solide. Enfin, nous avons montré que les processus d'oxydation sont différents entre la phase solide et les suspensions de nanoparticules puisque dans le premier cas les phénomènes de dissolution-précipitation ne sont pas possibles.

La réponse à la deuxième question est plus difficile à trouver. L'article mentionné dans la première partie (Figure 2) fait intervenir une étape de vieillissement de 45 jours à 0 °C. On pourrait s'attendre à une grande proportion de nanoparticules polyédriques mais ce n'est pas le cas. La température de 0 °C permet probablement dans ce cas de limiter l'oxydation en Ce(IV) d'autant plus si ce vieillissement a été fait en flacon étanche. En comparaison, une suspension a été laissée sous agitation pendant 1 semaine à température ambiante, dans un flacon étanche, et aucun signe de solide jaune n'a été observé confirmant que les solutions conservées dans les bonnes conditions permettent de limiter l'oxydation.

Dans l'article d'Araujo et al<sup>8</sup> qui a inspiré ce travail, les auteurs indiquent que la quantité de nanoparticules isotropes diminue lorsque la température augmente. Les auteurs proposent un mélange entre mûrissement d'Ostwald et agrégation orientée (en s'appuyant sur des clichés MET) qui pourrait expliquer l'obtention des nano-bâtonnets à partir des particules isotropes, c'est-à-dire exactement l'inverse de ce que nous proposons. Les faces cristallines exposées par les particules polyédriques sont de même énergie donc une croissance préférentielle est peu probable ce qui exclue *a priori* un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald donnant des nano-bâtonnets.

D'un autre côté, l'expérience dans l'eau dégazée montre que limiter l'oxydation en solution donne lieu à une majorité de bâtonnets. Le bullage d'air dans la solution a montré quant à lui l'obtention de particules polyédriques. Ces deux arguments semblent exclure la possibilité d'un mécanisme d'agrégation orientée.

Les différences d'interprétation avec l'équipe d'Araujo montrent que les facteurs qui limitent le passage bâtonnets vers particules isotropes (et donc l'oxydation) sont multiples. En effet, Araujo arrive à sa conclusion sur la base de résultats obtenus à différentes températures tandis que nous sommes restés à la température de 120 °C. L'utilisation systématique d'eau dégazée n'est pas commode donc nous avons étudié l'impact de différents paramètres sur ce phénomène d'oxydation afin de tenter de conserver la morphologie de bâtonnets.

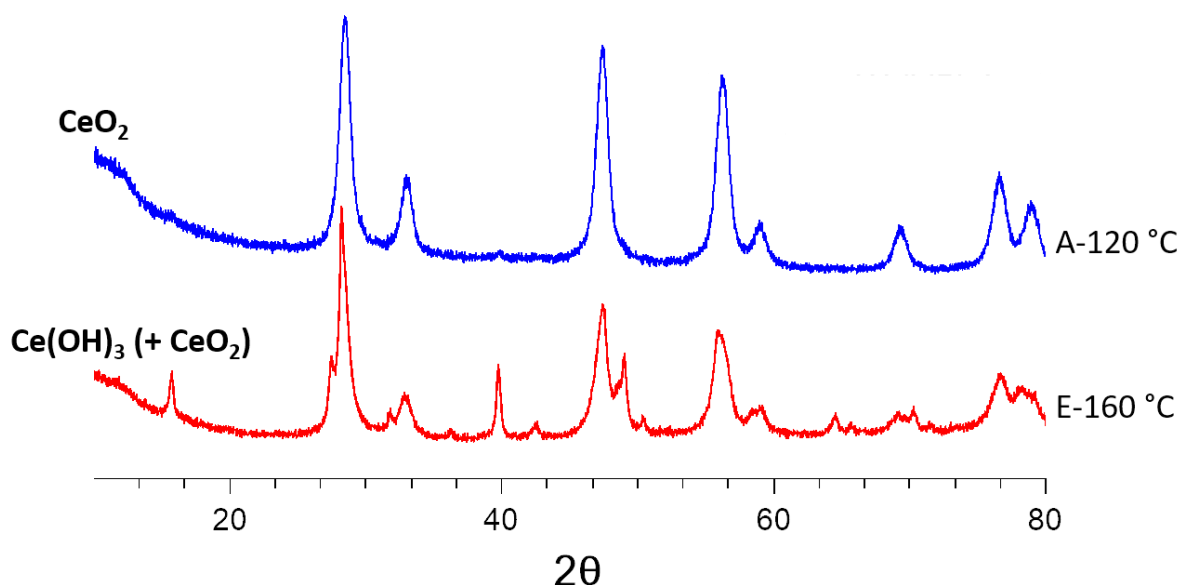
## **4) Impact des paramètres de chauffage**

### **4.1) Impact du temps et de la température**

Dans cette sous partie, nous allons comparer les synthèses Ce(III)-Cl-E et F (cf Tableau 2) à la synthèse de référence (Ce(III)-Cl-A) pour évaluer l'impact de la température de chauffage et du temps de réaction.

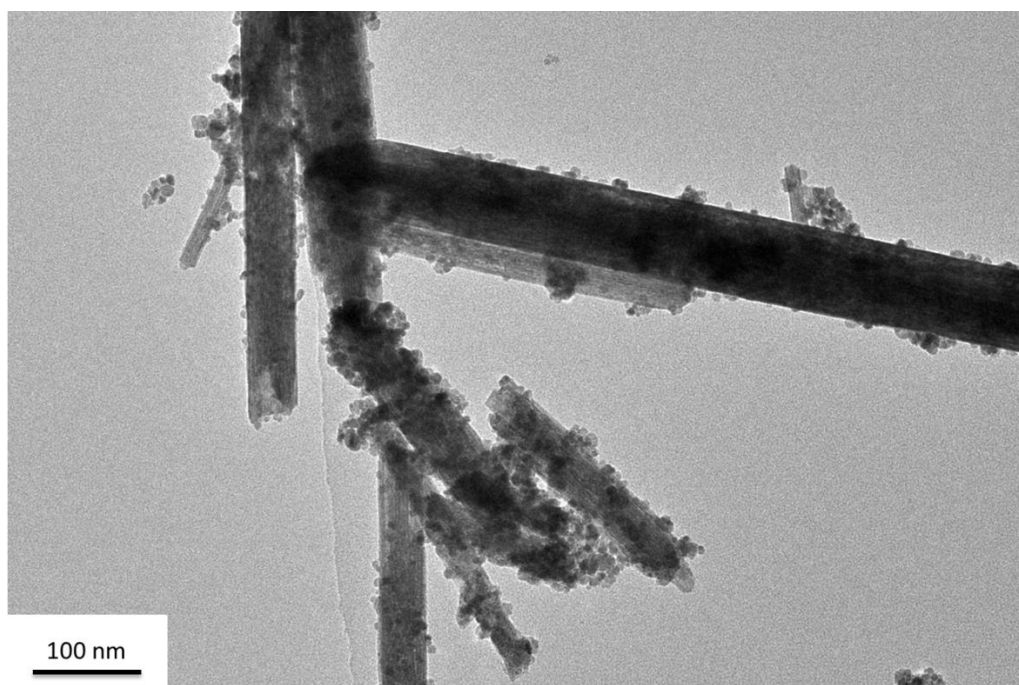
En premier lieu, nous avons réalisé une expérience à 160 °C pendant 16 min au lieu de 120 °C (synthèse Ce(III)-Cl-E) pour explorer l'effet de la température (Figure 10). La suspension est violette après le traitement thermique et le solide est un mélange de couleur jaune et violette.

De plus, le diagramme de DRX de la synthèse à 160 °C montre la présence de la phase Ce(OH)<sub>3</sub>, l'oxydation en cérine semble donc moins franche. Cependant, les temps entre le séchage des poudres et l'analyse est plus faible dans le cas de la synthèse à 160 °C (4 jours contre 2 semaines). Il est difficile de conclure sur la base des diagrammes de DRX. De la même façon, l'évaluation de la proportion, par la microscopie électronique, des deux types de morphologie est délicate.



**Figure 10 :** Diffractogramme des synthèses obtenues à 120 °C et à 160 °C tous les autres paramètres de synthèses étant égaux par ailleurs.

Un temps de synthèse plus long avait permis d'isoler la phase  $\text{Ce(OH)}_2\text{Cl}$ . Les paramètres de chauffage semblent permettre de bloquer plus facilement le système dans un état métastable. Nous avons réalisé une synthèse à 120 °C avec un temps de chauffage de 1 h (synthèse Ce(III)-Cl-F) au lieu de 16 min. Les solutions utilisées n'ont pas été dégazées et le temps d'agitation avant la synthèse était de deux jours (en flacon étanche).



**Figure 11 :** Cliché MET représentatif pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  à 120 °C pendant 1 h.

En se basant sur les résultats précédents, on pourrait s'attendre à obtenir 100% de particules polyédriques étant donné qu'aucune précaution particulière n'a été prise. Le cliché

de la Figure 11, à comparer avec celui de la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, montre un résultat étonnant. En effet, sur la base des clichés de MET obtenus, la proportion de nano-bâtonnets semble plus importante pour une synthèse de 1 h plutôt que 16 min. Une nouvelle fois, le traitement thermique bloque les particules dans leur morphologie. Le diagramme DRX réalisé 20 jours après la synthèse montre 100% de CeO<sub>2</sub>.

Les temps de chauffage plus longs et les températures plus élevées peuvent compliquer la synthèse en flux continu qui est l'objectif ultime de ce travail. Pour la suite, nous avons décidé d'un compromis en travaillant avec des temps de chauffage plus longs que 16 min puisqu'ils semblent permettre d'obtenir une proportion de nano-bâtonnets plus élevée tout en restant à une température de 120 °C.

## 4.2) Comparaison avec une synthèse sans traitement thermique

### 4.2.1- Protocole expérimental

1,49 g de CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O est introduit dans 10 mL d'eau distillée **préalablement dégazée ou non**. Une solution limpide est obtenue à laquelle est ajouté 10 mL d'une solution d'ammoniaque à 5 mol.L<sup>-1</sup> ([Ce<sup>3+</sup>] = 0,2 mol.L<sup>-1</sup> et [NH<sub>3</sub>] = 2,5 mol.L<sup>-1</sup>).

Après une heure d'agitation dans un flacon étanche, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont ensuite réalisés. Finalement, la poudre est mise à sécher à l'étuve sous vide à température ambiante pendant 1 nuit.

Synthèse	pH initial	Temps d'agitation avant réaction	Bullage	Température de chauffage (°C)	Temps de chauffage	Couleur avant chauffage	Couleur du solide	Rendement (%)
Ce(III)-Cl-A Référence	10,0	Flacon étanche -1h	Aucun	120 °C	16 min	Violette	Jaune et violette	65
Ce(III)-Cl-G	9,8	Flacon étanche -1h	Aucun	-	-	Violette	Jaune et violette	62
Ce(III)-Cl-H	10,1	Flacon étanche -1h	Bullage N <sub>2</sub> au préalable	-	-	Violette	Jaune et violette	27

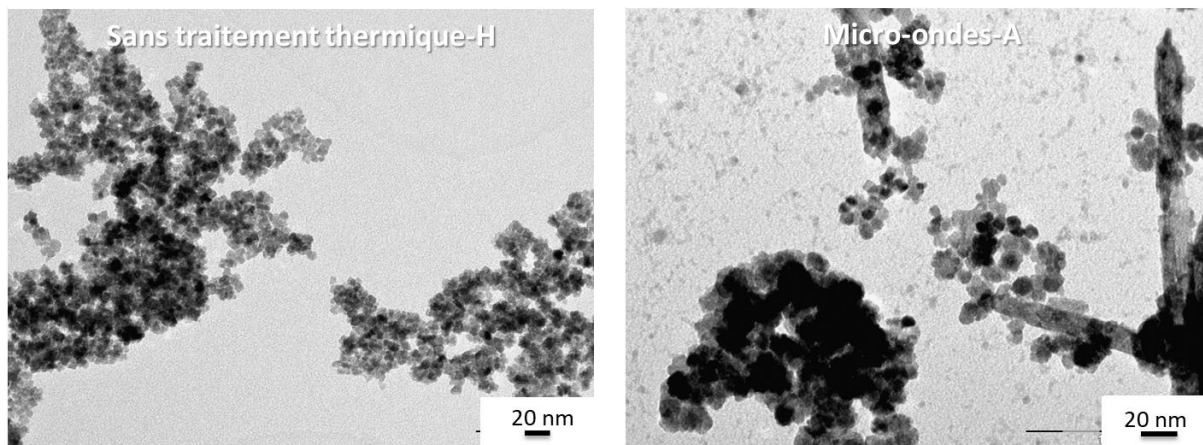
**Tableau 3 : Comparaison entre la synthèse de référence (Ce(III)-Cl-A) réalisée par chauffage micro-onde et des synthèses réalisées sans traitement thermique (Ce(III)-Cl-G et H) (avec CeCl<sub>3</sub>, 7 H<sub>2</sub>O comme précurseur).**

### 4.2.2- Résultats

La synthèse sans chauffage est une voie privilégiée dans la littérature pour la préparation de CeO<sub>2</sub><sup>5,16</sup>. Des essais, en utilisant de l'eau dégazée ou non, ont été effectués et comparés aux résultats obtenus par micro-ondes.

Pour les deux synthèses réalisées à température ambiante, les analyses par DRX n'ont montré que la présence de la phase CeO<sub>2</sub>. Des particules cristallines peuvent donc être obtenues sans traitement thermique.

Pour la synthèse G, sans dégazage des solutions au préalable, on obtient uniquement des particules isotropes. La synthèse H, réalisée avec de l'eau dégazée, est comparée avec la synthèse de référence A sur la Figure 12. Une nouvelle fois, 100% des particules sont des petits polyèdres isotropes tandis qu'un mélange de nano-bâtonnets et de particules isotrope est obtenu dans la synthèse de référence. Ces expériences indiquent également que la durée de vie de l'intermédiaire  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  est augmentée par un traitement thermique.



**Figure 12 :** Comparaison entre les clichés de MET de la synthèse sans chauffage dans l'eau dégazée (synthèse Ce(III)-Cl-H) et celle de référence (Ce(III)-Cl-A), assistée par micro-ondes, à partir du précurseur  $\text{CeCl}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$ .

## 5) Impact des paramètres chimiques

### 5.1) Influence de la base

Synthèse	Base utilisée	Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	pH initial	Temps d'agitation avant réaction	Couleur avant traitement	Couleur après traitement	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Ce(III)-Cl-F	$\text{NH}_3$	2,5	9,8	Flacon étanche – 2 jours	Jaune	Jaune	9,9	Jaune	82
Ce(III)-Cl-H	$\text{NaOH}$	2,5	13,5	Flacon étanche -1h	Gris	Gris	14	Jaune et violette	90

**Tableau 4 :** Comparaison entre des synthèses réalisées avec différentes bases, à partir du précurseur  $\text{CeCl}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$  chauffé à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h.

Dans l'article initial de Gao, de l'ammoniaque est utilisé majoritairement pour les synthèses de cériine. Dans la littérature, beaucoup d'études utilisent de la soude avec des concentrations supérieures à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  comme source d'ions  $\text{OH}^-$  dans des concentrations variées. Par exemple, Yan et al<sup>17</sup> ont montré que des concentrations au-delà de  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un précurseur  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  peuvent donner lieu, dans certaines conditions de température, à l'obtention exclusive de nano-bâtonnets.

L'utilisation de hautes concentrations en soude peut avoir plusieurs effets. Tout d'abord, la solubilité du cérium pour des concentrations en ions  $\text{OH}^-$  élevées va être plus faible. Or si on suppose que le passage des nano-bâtonnets vers les nano-cubes intervient selon un mécanisme de dissolution/précipitation alors cela risque de limiter la dissolution des nano-bâtonnets. D'un autre côté, en raisonnant sur le diagramme de Pourbaix (argument thermodynamique alors que nous sommes en contrôle cinétique), l'augmentation du pH



facilite l'oxydation de la phase de Ce(III). Nous avons réalisé un test préliminaire (synthèse Ce(III)-Cl-H,  $[OH^-] = 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et aucune différence n'a été observée avec la synthèse équivalente réalisée avec  $NH_3$ . Nous avons donc décidé de ne pas continuer à explorer ce paramètre.

## 5.2) Synthèses en présence de nitrate

### 5.2.1- Protocole expérimental

*1,736 g de  $Ce(NO_3)_3$ ,  $6H_2O$  est introduit dans 10 mL d'eau distillée. Une solution limpide est obtenue à laquelle sont ajoutés 10 mL d'une solution de soude à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $[Ce^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[OH^-] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Après des temps variables d'agitation en flacon étanche, la suspension est introduite dans un réacteur en verre et mis au sein du four à micro-ondes (Monowave 400/200 Anton Paar). Sous agitation, la suspension est portée à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  en 4 min et elle est maintenue à cette température pendant 1 h.*

*A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont ensuite réalisés. Finalement, il est mis à sécher à l'étuve sous vide à température ambiante pendant 1 nuit.*

L'ensemble des synthèses réalisées à partir de ce protocole sont rassemblées dans le Tableau 5.

Synthèse	pH initial	Temps d'agitation avant réaction	Bullage	Rampe de température ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	Température de chauffage ( $^\circ\text{C}$ )	Temps de chauffage	Couleur avant réaction	Couleur après réaction	Couleur du solide	Rendement (%)
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -A Référence	13,3	Flacon étanche 1h	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	25	120 $^\circ\text{C}$	1h	Rose/orangée	Violette	Violette	100
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -B	13,9	Flacon étanche 48h	Aucun	25	120 $^\circ\text{C}$	1h	Violette	Violette	Jaune	83
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -C	13,0	Sans agitation	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	25	100 $^\circ\text{C}$	1h	Violette	Violette	Violette	96
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -D	13,0	Sans agitation	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	25	80 $^\circ\text{C}$	1h	Violette	Violette	Violette	81
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -E	13,3	Flacon étanche 1h	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	25	120 $^\circ\text{C}$	2h	Violette	Violette	Jaune et violette	100
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -F	13,3	Flacon étanche 1h	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	25	120 $^\circ\text{C}$	30 min	Rose/orangée	Violette	Jaune et violette	100
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -G	-	Flacon étanche 1h	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	6,6	120 $^\circ\text{C}$	45 min	-	Violette	Jaune et violette	100
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -H	-	Flacon étanche 1h	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	3,3	120 $^\circ\text{C}$	30 min	-	Violette	Jaune et violette	100
Ce(III)-NO <sub>3</sub> -I	13,3	-	Bullage de N <sub>2</sub> au préalable	-	-	-	Rose/orangée	-	Jaune et violette	89,5

**Tableau 5 : Récapitulatif des différentes synthèses assistées par micro-ondes à partir de  $Ce(NO_3)_3$ ,  $6 H_2O$ . La synthèse Ce(III)-NO<sub>3</sub>-A sera considérée comme la référence.**

### 5.2.2- Analyse du protocole

En comparant le protocole utilisé ici et celui décrit dans la partie 3.1), on peut noter quelques différences. Tout d'abord, la base utilisée est ici NaOH afin d'éviter la formation du

nitrate d'ammonium, qui est explosif. La concentration en soude est la même que celle en  $\text{NH}_3$  ce qui se traduit par un pH nettement plus élevé. A l'ajout de la soude, un précipité orange/rosâtre apparaît qui évolue sous agitation vers une couleur violette pâle. Le pH de la solution est autour de 14 et il n'évolue pas lors du changement de couleur. La suspension est généralement violette après le traitement. Durant les lavages, le solide violet se transforme progressivement en solide jaune. La poudre obtenue est jaune avec parfois quelques parties violettes résiduelles. Les rendements de synthèse sont systématiquement supérieurs à 80%.

En comparaison avec les synthèses réalisées avec le précurseur  $\text{CeCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ , il y a également passage par trois différentes couleurs et on peut donc supposer une évolution similaire, c'est-à-dire deux intermédiaires de Ce(III) avant d'obtenir la phase  $\text{CeO}_2$ . Le premier intermédiaire pourrait être une phase de Ce(III) qui contient des nitrates (qui peuvent jouer le rôle de complexant), il n'a pas été isolé. La couleur violette pourrait quant à elle indiquer que le second intermédiaire correspond à  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  comme lors de l'utilisation de  $\text{CeCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.2.3- Résultats et discussion

#### *a) Synthèse de référence*

Pour le précurseur  $\text{CeCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ , les synthèses dans l'eau dégazée ont permis de maintenir la morphologie des nano-bâtonnets. A titre de comparaison, des synthèses sans dégazage (synthèse Ce(III)- $\text{NO}_3$ -B – 48 h d'agitation) et avec dégazage (synthèse Ce(III)- $\text{NO}_3$ -A - sans agitation avant le traitement) ont été réalisées. Il est intéressant de noter que le solide obtenu est violet pour la synthèse A.

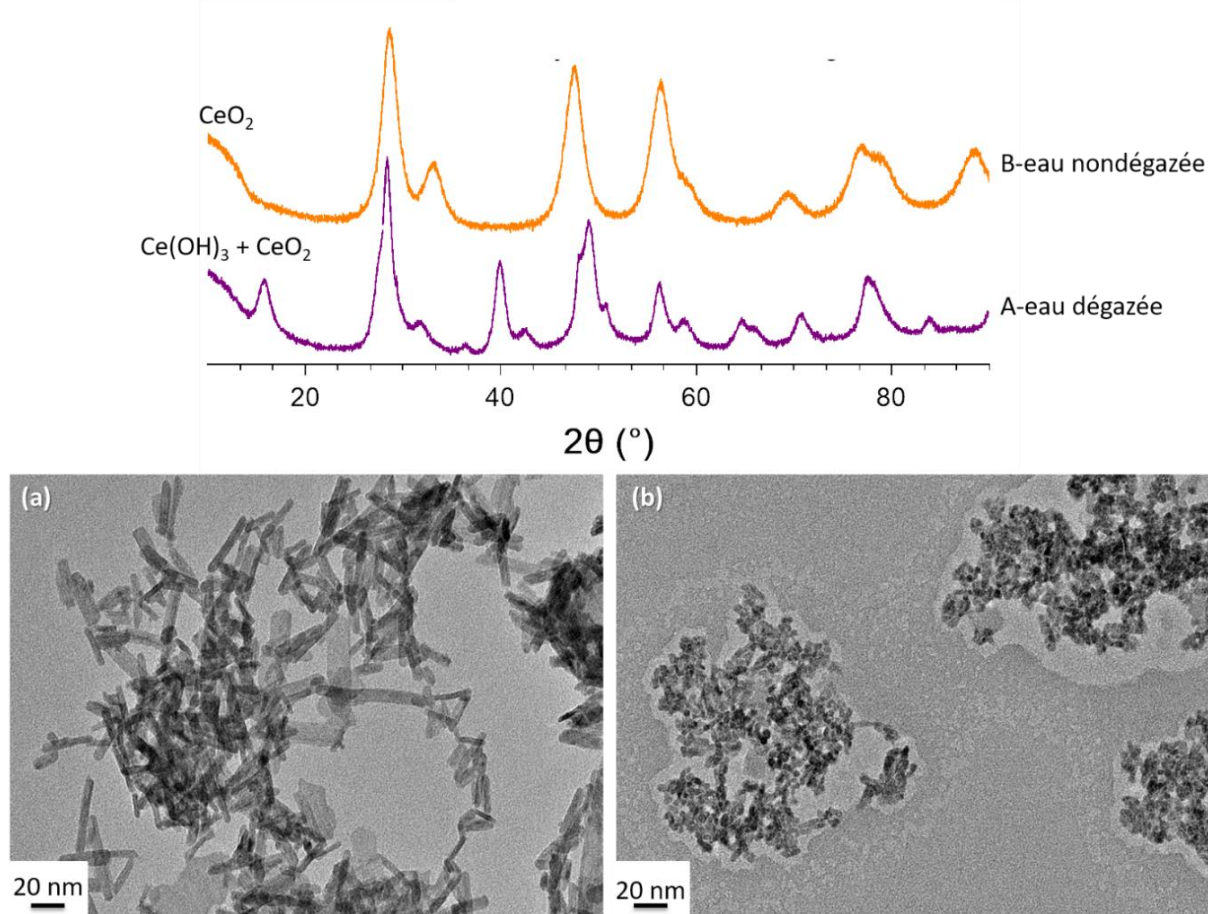
Les résultats pour ces deux synthèses sont présentés Figure 13. Le diffractogramme de la synthèse A montre la présence simultanée de la phase  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et de la phase  $\text{CeO}_2$ . Par opposition, la synthèse B ne montre que la phase  $\text{CeO}_2$ .

La microscopie révèle des nano-bâtonnets de 26 nm ( $\sigma = 11$  nm) par 5 nm ( $\sigma = 1$  nm) pour la synthèse en eau dégazée, beaucoup plus petits que ceux obtenus dans le cas des synthèses réalisées à partir du précurseur  $\text{CeCl}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$ . De plus, aucune particule isotrope n'est observée cette fois-ci. Si la solution dans l'eau dégazée est agitée pendant quelques heures avant la synthèse, un mélange de morphologie est observé. On peut remarquer la présence de particules de surface plus large comme des feuillets qui sont difficile à attribuer. Il est possible que les nano-bâtonnets plus fins correspondent à des feuillets inclinés par rapport au plan de projection du MET. En comparaison, la synthèse sans eau dégazée donne des petits polyèdres isotropes de 2,9 nm en moyenne ( $\sigma = 0,7$  nm) qui ressemblent fortement à ceux obtenus précédemment (Figure 9).

Ces résultats confirment le passage par un intermédiaire de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  qui possède une morphologie de type bâtonnets et qui évolue au fil de l'oxydation vers de petites particules isotropes de  $\text{CeO}_2$ .

Dans ce protocole, le pH est de quatre unités supérieures à celui obtenu lors de l'utilisation de l'ammoniaque. L'ajout d'une quantité plus élevée de base peut se traduire par

une augmentation du rapport de sursaturation et donc une nucléation plus rapide que dans le cas précédent ce qui pourrait expliquer que les nano-bâtonnets soient plus petits.



**Figure 13 :** Caractérisations obtenues pour les deux synthèses réalisées à 120 °C pendant 1 h avec un précurseur de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ . En haut : diagrammes DRX. En bas : clichés MET avec (a) la synthèse dans l'eau dégazée donnant lieu à des morphologies de type bâtonnets (synthèse  $\text{Ce}(\text{III})\text{-NO}_3\text{-A}$ ) et (b) dans l'eau non dégazée avec des morphologies isotropes (synthèse  $\text{Ce}(\text{III})\text{-NO}_3\text{-B}$ ).

De plus, il y a la présence d'ions  $\text{NO}_3^-$  au lieu d'ions  $\text{Cl}^-$  qui pourrait également expliquer l'obtention de bâtonnets plus petits (et plus homogènes en taille). On peut supposer une adsorption spécifique sur certaines faces, favorisant une croissance préférentielle. Si l'abaissement de l'énergie des faces est beaucoup plus important dans un cas que dans l'autre, un rapport d'aspect des nanoparticules différent sera obtenu.

En plus de la taille plus petite des bâtonnets, l'absence de particules polyédriques est intrigante. En effet, les nitrates sont oxydants et on pourrait s'attendre à obtenir plus de particules polyédriques. L'anion  $\text{NO}_3^-$  est engagé dans de nombreux couples redox. Néanmoins, son pouvoir oxydant diminue avec le pH ce qui pourrait expliquer que l'oxydation soit limitée. Dans la littérature, Wu et al reporte pourtant une augmentation de la proportion de cubes avec la concentration de nitrates dans le milieu<sup>11</sup> (concentration de soude de 9  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ce qui pourrait signifier une oxydation par les nitrates. Dans cet article, les auteurs réalisent la synthèse des nano-bâtonnets lors d'une première étape et ajoutent ensuite une certaine quantité de sels de nitrate. Cette préparation en deux étapes implique un contact supplémentaire avec le dioxygène qui pourrait expliquer l'oxydation des particules de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .



Par ailleurs, les chlorures et les nitrates sont également connus pour être des complexants du cérium et ils peuvent ainsi augmenter sa solubilité. Les chlorures peuvent par exemple former avec le  $Ce^{4+}$  l'anion  $[CeCl_6]^{2-}$  très stable. La proportion plus importante de nano-cubes observée, dans le cas de l'utilisation du précurseur chloré, pourrait suggérer une solubilité plus importante, liée aux chlorures.

Les résultats obtenus ici sont très intéressants car ils semblent permettre un meilleur contrôle de la morphologie des particules obtenues. Néanmoins, les particules de  $CeO_2$  sont encore une fois obtenues en deux temps puisqu'une étape d'oxydation en phase solide est nécessaire (généralement un vieillissement à température ambiante en phase solide) ce qui peut être problématique pour un procédé en flux continu.

### *b) Impact des paramètres de chauffage*

Nous avons néanmoins essayé de faire varier les paramètres de chauffage pour ce protocole de synthèse pour voir si nous pouvions obtenir des tailles de bâtonnets différentes (synthèses surlignées en bleues claires dans le Tableau 5).

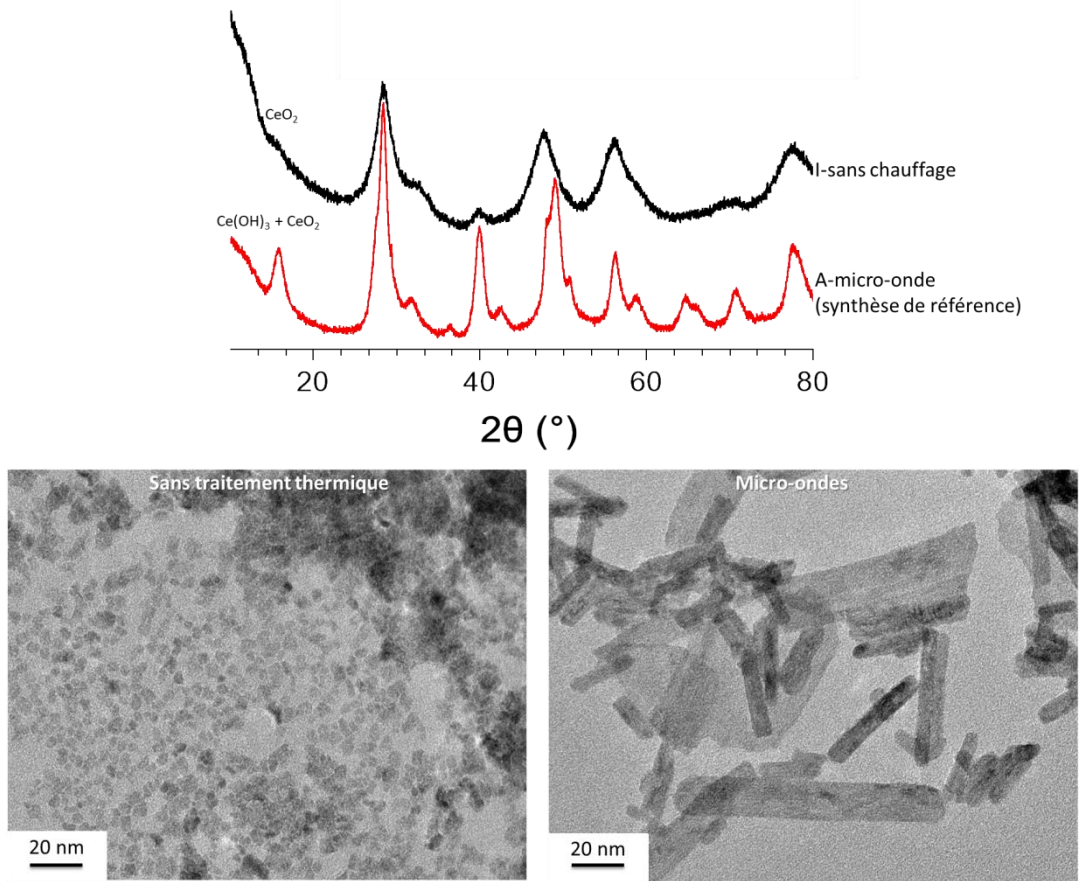
Ainsi, toujours avec des solutions dégazées au préalable, le temps de synthèse (synthèses E et F – entre 30 min et 2 h de chauffage), la température (80 °C et 100 °C – synthèses C et D) et la vitesse de rampe (synthèses G et H correspondant à 15 min et 30 min de rampe) ont été explorés. Aucune différence notable n'a été observée avec la synthèse de référence, les analyses par DRX indiquant à chaque fois un mélange de phase  $Ce(OH)_3$  +  $CeO_2$  et des clichés de MET identiques à la Figure 13, avec beaucoup de bâtonnets et parfois la présence des feuillets.

### *c) Comparaison avec la précipitation*

Une synthèse par précipitation à température ambiante a été réalisée pour évaluer l'effet du chauffage micro-ondes (synthèse  $Ce(III)-NO_3-I$  à comparer avec la synthèse  $Ce(III)-NO_3-A$ ).

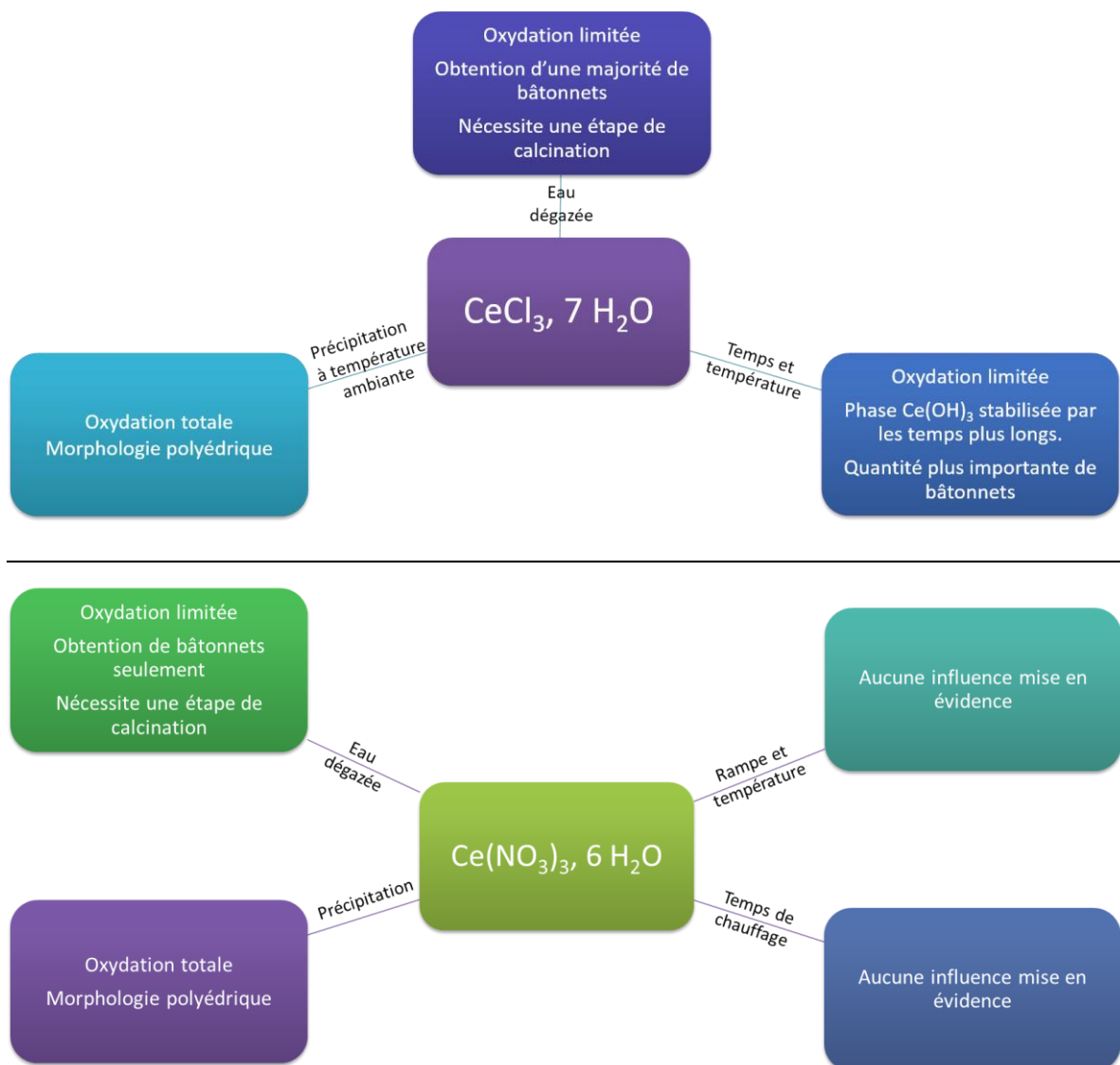
La Figure 14 donne les caractérisations par DRX et par MET des deux synthèses. La différence entre les deux protocoles est nettement plus marquée que celle entre précipitation et chauffage par micro-ondes à partir de  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$  (cf 4.2). Malgré l'utilisation d'eau dégazée, seule la phase  $CeO_2$  a été obtenue dans le cas de la précipitation. De plus, les pics DRX sont plus élargis ce qui témoigne de petits domaines cristallins.

Concernant la morphologie, la synthèse I a donné 100% de particules isotropes. Ces résultats confirment une nouvelle fois qu'un traitement thermique est nécessaire pour stabiliser la phase  $Ce(OH)_3$ .



**Figure 14 :** Comparaison entre la synthèse par précipitation dans l'eau dégazée (synthèse Ce(III)-NO<sub>3</sub>-I) et celle de référence (Ce(III)-NO<sub>3</sub>-A) assistée par micro-ondes à partir du précurseur Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O.

## 6) Bilan et perspectives



**Figure 15 :** Schéma bilan des synthèses de nanoparticules de cérium avec en haut l'utilisation de  $\text{CeCl}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$  comme précurseur et en bas  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6 \text{H}_2\text{O}$  comme précurseur.

Le bilan des synthèses de  $\text{CeO}_2$  est exposé ci-dessus. Les synthèses de nano-bâtonnets de cérium se sont révélées plus compliquées que ce que la littérature pouvait laisser transparaître. En effet, l'anisotropie des particules obtenues en premier lieu est difficile à conserver en solution à cause de l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV).

Ce travail peut servir de base pour optimiser et développer des synthèses de nanoparticules de cérium de morphologie contrôlée. Il en ressort les points suivants :

- ✚ Le passage par un intermédiaire de Ce(III) comme  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  est un prérequis pour obtenir une morphologie anisotrope. De plus, un premier intermédiaire ( $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ) a été identifié, précurseur de la phase hydroxyde de cérium (III).
- ✚ Le rôle des anions comme  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  est encore mal compris et les conclusions de la littérature semblent discutables.
- ✚ Un traitement thermique semble permettre de conserver la morphologie de bâtonnets.

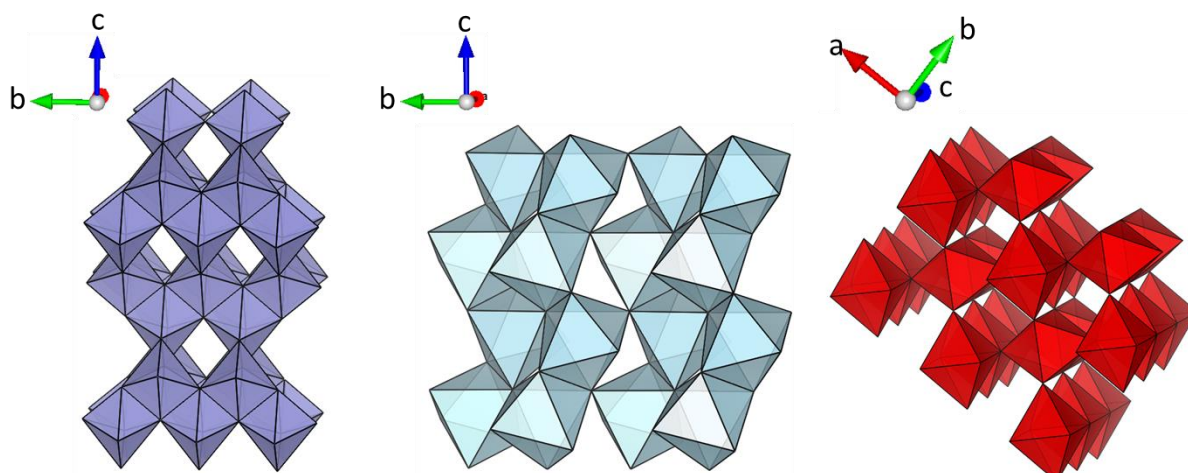
- ✚ L'influence des paramètres de chauffage n'est pas clairement établie et les résultats préliminaires exposés ici nécessitent une étude plus approfondie.

L'influence de la quantité de base n'a pas été suffisamment étudiée pour en tirer des conclusions définitives et elle nécessite également d'être explorée notamment au regard de certains articles de la littérature.

Pour conclure sur ces synthèses, l'utilisation d'eau dégazée ou de température élevée pour éviter de perdre l'anisotropie est incompatible avec le développement de voie de synthèses en flux continu et complique l'usage de la synthèse micro-onde. De plus, l'utilisation d'une deuxième source de lumière comme un rayonnement UV pour photo-déposer de l'or sur les particules d'oxydes nécessite un système robuste et une synthèse contrôlée. C'est pour ces raisons que nous n'avons pas privilégié ce matériau dans la suite de ce travail de thèse.

## II- Synthèses de dioxyde de titane

### 1) Etat de l'art



**Figure 16 :** Structure tridimensionnelle des polymorphes courants de  $\text{TiO}_2$  avec l'anatase (en violet), de la brookite (en bleu) et du rutile (en rouge).

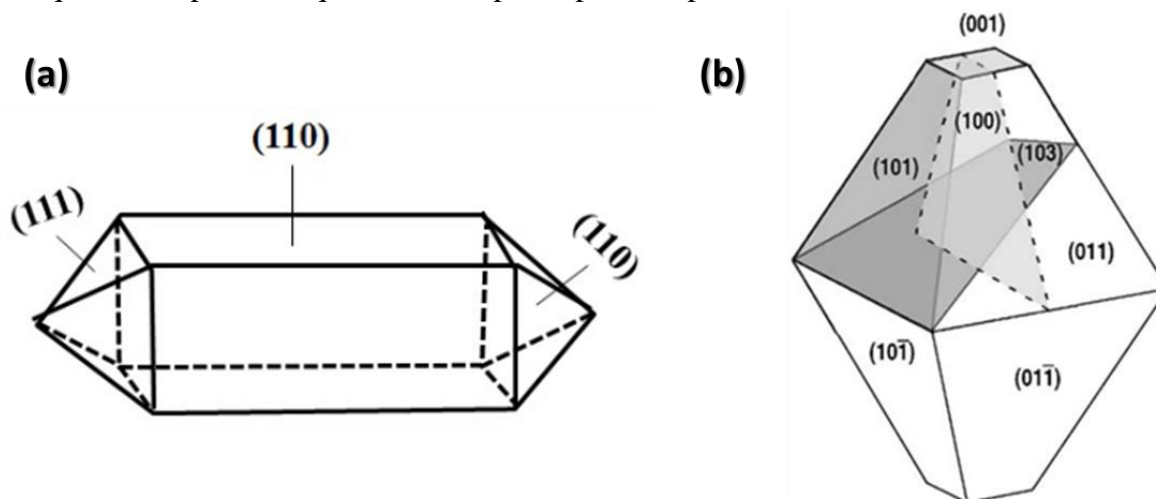
Ils existent de nombreux polymorphes pour le  $\text{TiO}_2$ . Les plus courants sont l'anatase, la brookite et le rutile (Figure 16) qui seront les seuls considérés dans ce travail. Dans chacune des structures, le titane est en environnement octaédrique avec formellement 6 ions  $\text{O}^{2-}$  autour de lui. L'anatase (groupe d'espace  $I4_1/amd$ ) et le rutile (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ) cristallisent tous les deux dans le système quadratique et contiennent respectivement 4 et 2 motifs  $\text{TiO}_2$ . La brookite cristallise dans le système orthorhombique. Dans ces structures, les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont distordus avec quatre liaisons identiques pour le rutile et l'anatase contre seulement deux dans la brookite. Dans chacun des assemblages, les octaèdres sont liés par des arêtes dans trois directions pour l'anatase, deux directions pour la brookite et une pour le rutile<sup>18</sup>. La brookite forme ainsi des plans qui sont reliés entre eux par un partage de sommet tandis que le rutile forme des longues chaînes d'octaèdres liées par des arêtes selon la direction c partageant des sommets sur les autres directions.

Pour un matériau massif, le rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable et les autres phases se transforment en rutile par des traitements thermiques à partir de 400 °C. La stabilité relative des polymorphes change lorsque la taille des particules diminue. Dans le cas du titane, il a été montré que pour des nanoparticules d'anatase inférieures à 50 nm, la transformation en rutile ne s'opérait qu'au-delà de  $T = 700\text{ °C}$ <sup>19</sup>. Banfield et al<sup>20</sup> ont montré que l'anatase était la phase la plus stable pour des tailles inférieures à 11 nm, la brookite entre 11 et 35 nm et enfin le rutile pour des tailles supérieures à 35 nm. Ces études montrent que la stabilité des trois polymorphes est proche. D'un point de vue cinétique, les phases métastables sont formées préférentiellement grâce à leurs tensions de surface plus faible (cf Chapitre 1).

Les synthèses de  $\text{TiO}_2$  sont nombreuses et variées car c'est un matériau extrêmement étudié et nous allons nous focaliser sur les synthèses en solution. Le contrôle des conditions de synthèse permet d'orienter vers une phase plutôt que vers une autre. De nombreuses voies conduisent très généralement à un mélange entre deux ou trois phases. Dans ce travail, nous avons cherché à travailler seulement avec de l'anatase et du rutile car l'obtention de la phase brookite pure est plus difficile<sup>21,22</sup>.

Les précurseurs de titane pour les synthèses de  $\text{TiO}_2$  sont très nombreux<sup>23,24</sup>. Les plus communs sont les alcoxydes de titane  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  qui sont très réactifs et très bien décrits dans la littérature ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  est le plus utilisé). Il y a également les fluorures et les chlorures de titane qui sont très répandus (notamment les chlorures). Ils réagissent violemment avec l'eau, s'hydrolysent facilement. Certaines synthèses utilisent du titane métallique, dissout dans un mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (le titane résiste aux acides dilués)<sup>25</sup>. Des carboxylates, moins réactifs, sont parfois utilisés, du fait de leur bonne affinité avec le titane<sup>25</sup>. Enfin, des précurseurs contenant des sulfates existent également et mènent préférentiellement à la phase anatase<sup>26</sup>. Les précurseurs de  $\text{Ti}(\text{III})$  sont, quant à eux, peu utilisés dans la littérature car les synthèses par des précurseurs de  $\text{Ti}(\text{IV})$  sont fiables. Cependant, certains travaux et notamment un du laboratoire LCMCP a montré qu'il est possible d'obtenir des particules de rutile, d'anatase et de brookite à partir de  $\text{Ti}(\text{III})$  ou d'un mélange  $\text{Ti}(\text{III})/\text{Ti}(\text{IV})$  en fonction des conditions de synthèses<sup>27</sup>. Des morphologies particulières ont été obtenues pour les nanoparticules d'anatase. C'est pourquoi cette étude préliminaire nous a permis d'entamer un travail exploratoire pour obtenir des nanoparticules de morphologie contrôlée à partir de  $\text{TiCl}_3$  et nous y reviendrons dans la sous partie 3).

Le rutile étant la phase thermodynamique, deux approches sont généralement possibles pour l'obtenir : soit il faut travailler dans des conditions « dures » avec des hautes températures et de longs temps de chauffage soit il faut se placer dans des conditions où le  $\text{Ti}^{4+}$  est soluble (milieux très acides) pour permettre un phénomène de dissolution-recristallisation<sup>27</sup>. Une évolution lente permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans la très grande majorité des cas, des particules anisotropes sont obtenues, très généralement, des nano-bâtonnets avec une pointe au bout des faces  $\{110\}$  latérales et  $\{111\}$  pour les faces pyramidales<sup>24</sup>. Dans le cadre de la synthèse micro-ondes où on peut favoriser des phases cinétiques, il est probable que ce ne soit pas la phase la plus rencontrée.



**Figure 17** : Morphologie type des particules de (a) particules de rutile (d'après Gupta et al<sup>24</sup>) et (b) d'anatase (d'après Batzil et Diebold<sup>28</sup>)

L'anatase peut être produite par de très nombreuses façons différentes et quelques exemples seront présentés ici notamment sur des synthèses assistées par micro-ondes, en solution aqueuse. Une synthèse simple par Komarneni et collaborateurs<sup>29</sup>, à partir de  $\text{TiCl}_4$  dans l'eau traitée aux micro-ondes, permet d'obtenir majoritairement des petites



nanoparticules d'anatase. Des impuretés de brookite sont présentes et peuvent être éliminées par l'ajout d'une faible quantité d'acide sulfurique, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  étant connus pour orienter vers la phase anatase. Une étude du LCMCP<sup>30</sup> a permis d'obtenir des nanoparticules d'anatase grâce à une synthèse micro-ondes à 200 °C en partant d'un précurseur de  $\text{TiCl}_4$  dans l'eau. Un précipité amorphe est formé par ajustement du pH qui cristallise en anatase pure lors du traitement micro-ondes. Les particules obtenues sont de formes légèrement allongées. De plus, une comparaison avec des synthèses conventionnelles a permis de montrer que l'obtention d'anatase pure n'est possible que grâce aux micro-ondes. Ce travail nous servira de base pour la synthèse à partir de précurseurs de Ti(IV) et nous détaillerons les résultats dans la sous partie 2). La face {101} est la plus stable de la phase anatase et elle est généralement largement exposée par rapport aux autres. La morphologie type est généralement un octaèdre tronqué finissant par des faces {001} (Figure 17-b).

Cette partie s'articule autour des deux voies de synthèses qui ont été retenues pour ce travail en commençant par la voie à partir de précurseurs de Ti(IV), plus conventionnelle. Ensuite, la voie Ti(III) sera exposée et la partie se terminera par une caractérisation précise des faces exposées des échantillons obtenus.

## 2) Synthèses par la voie Ti(IV)

### 2.1) Base de travail

Le protocole de synthèse qui a servi de base à cette étude est décrit ci-dessous :

*Dans une première étape, 14,0 mL de la solution de  $\text{TiCl}_4$  sont introduits dans 100 mL d'eau distillée. La solution est laissée à hydrolyser durant une nuit pour obtenir une solution limpide. De la soude à 5 mol.L<sup>-1</sup> est ensuite utilisée pour ajuster le pH jusqu'à 6 (environ 125 mL). La solution est ensuite agitée une heure avant que le pH soit de nouveau ajusté. Un volume de 250 mL est atteint en complétant avec de l'eau distillée ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).*

*Sous agitation, la suspension est ensuite transférée dans des réacteurs en téflon et placée au sein du four à micro-ondes multimode (Synthos3000, Anton Paar). La suspension est portée à 200 °C en 10 min et maintenue à cette température pendant 1 h. La pression mesurée à l'intérieur du réacteur est autour de 14-15 bars.*

*A la sortie du réacteur, les suspensions sont séparées par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Un premier lavage à l'eau est réalisé suivi d'un lavage avec  $\text{HNO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup> et d'un dernier lavage à l'eau. Le solide est ensuite mis à sécher à température ambiante sous vide pendant 1 nuit.*

Un précipité blanc amorphe apparaît dès l'ajout des premières gouttes de base. Le pH de la suspension dérive légèrement de la valeur de 6 et elle nécessite un deuxième ajustement. Le solide récupéré est blanc également, ce qui est caractéristique de la couleur du  $\text{TiO}_2$ . Les rendements de synthèse sont élevés (systématiquement supérieurs à 70%).

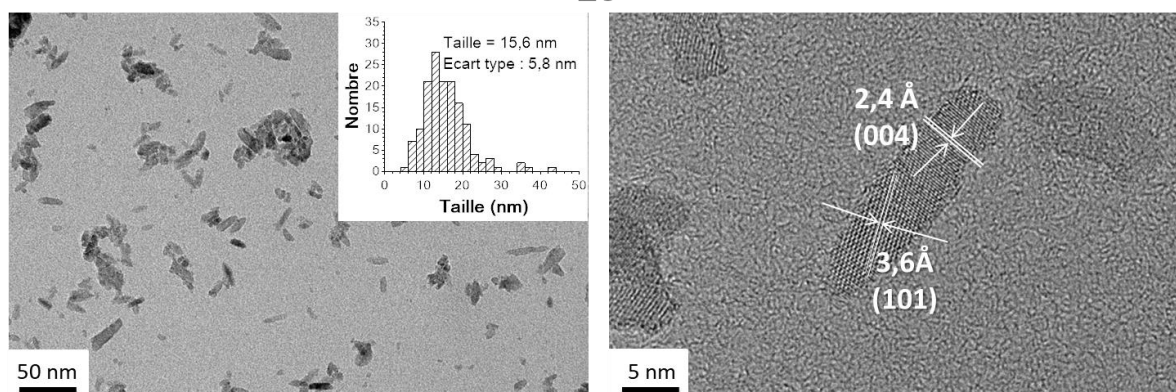
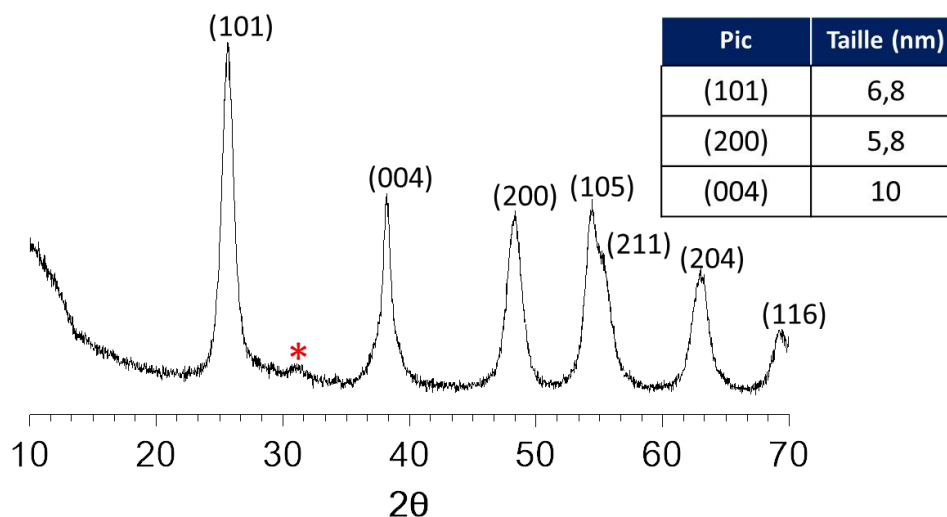
Les synthèses réalisées par cette voie sont présentées dans le Tableau 6 (les paramètres en gras sont ceux qui ont été modifiés). La synthèse Ti(IV)-A servira de référence dans la suite de cette partie.

Synthèse	[Ti <sup>4+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	pH initial	Température de chauffage(°C)	Temps de chauffage	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Ti(IV)-A Référence	0,5	6,0	200 °C	1h	6,0	Solide blanc	100
Ti(IV)-B	0,2	6,0	200 °C	1h	6,0	Solide blanc	100
Ti(IV)-C	0,2	6,2	180 °C	1h	-	Solide blanc	87,5
Ti(IV)-D	0,2	6,2	160 °C	1h	-	Solide blanc	94
Ti(IV)-E	0,2	6,2	160 °C	30 min	5,9	Solide blanc	100
Ti(IV)-F	0,2	6,1	140 °C	1h	5,9	Solide blanc	70
Ti(IV)-G	0,2	6,1	140 °C	30 min	6,5	Solide blanc	61
Ti(IV)-H	0,2	6,1	120 °C	1h	6,5	Solide blanc	-
Ti(IV)-I	0,2	6,1	100 °C	1h	6,2	Solide blanc	-

**Tableau 6 : Récapitulatif des synthèses réalisées par la voie Ti(IV) à partir de TiCl<sub>4</sub>.**

## 2.2) Résultats

### 2.2.1- Synthèse de référence



**Figure 18 :** En haut, diagramme DRX des nanoparticules d'anatase obtenues (indexé avec la fiche JCPDS 00-021-1272). L'insert correspond aux tailles de cristallites calculées par la méthode de Scherrer. En bas, clichés de microscopie à deux grossissements différents. La distribution de taille a été réalisée sur 100 particules.

La Figure 18 présente les caractérisations obtenues pour la synthèse de référence (Ti(IV)-A). Le diagramme de DRX peut s'indexer avec la fiche JCPDS 00-021-1272 qui correspond à l'anatase. Une très petite quantité de brookite est également détectée (marquée



par un astérisque rouge). La taille des cristallites a été calculée pour certains pics et la plus grande dimension des particules est selon la direction [001].

En comparaison, la MET donne une moyenne de tailles de particules de 15,6 nm, plus grande que l'estimation calculée par la méthode de Scherrer, ce qui signifie que les particules obtenues sont polycristallines. L'échantillon est caractérisé par un écart type assez élevé ( $\sigma = 5,8$  nm) et le cliché MET est une bonne représentation de la polydispersité. La microscopie permet également de faire apparaître une bonne cristallinité de l'échantillon. Nous avons dosé la partie amorphe de l'échantillon, grâce à un protocole reporté par une équipe du laboratoire<sup>31</sup> (détaillé en Annexe 2), qui révèle un échantillon 100 % cristallin. Un cliché en haute résolution permet de faire apparaître les interfranges caractéristiques des plans {101} et {004}. La direction [001] semble être la direction de croissance des bâtonnets ce qui confirme l'anisotropie indiquée par les calculs Scherrer. Une analyse détaillée des faces exposées de cet échantillon sera donnée dans la suite.

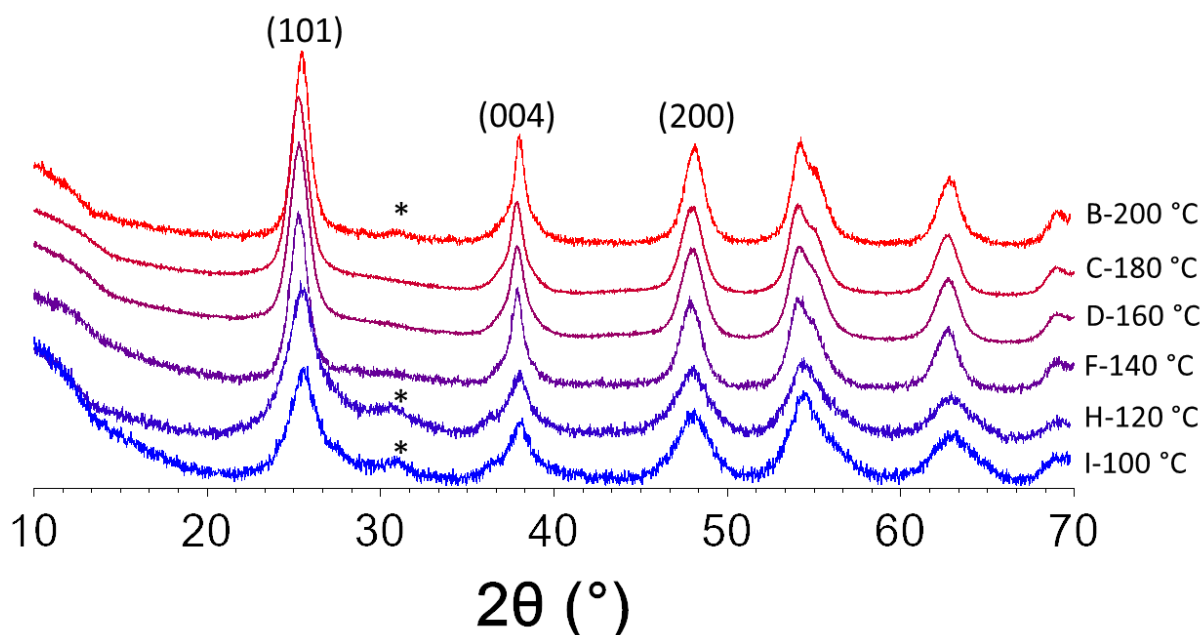
### 2.2.2- Influence de la température et du temps de réaction

Pour éviter une utilisation excessive de précurseurs pour les tests, nous avons également réalisé des synthèses à 200 °C avec une concentration initiale en  $\text{Ti}^{4+}$  de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> au lieu de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (synthèse Ti(IV)-B). Les résultats obtenus sont très similaires à ceux présentés Figure 18 (Nano-bâtonnets d'anatase de taille moyenne de 19,3 nm avec  $\sigma = 6,2$  nm). Les résultats présentés par la suite seront obtenus avec des concentrations initiales de 0.2 mol.L<sup>-1</sup>.

Dans ces synthèses à 200 °C, la pression mesurée à l'intérieur du réacteur est de l'ordre de 15 bars. Or dans le cadre de synthèses en flux continu, la pression autogène ne doit pas être trop élevée pour éviter les limitations techniques. Nous avons donc essayé de réaliser des synthèses à plus basse température en gardant un temps de réaction de 1 h (synthèses Ti(IV)-C, D, F, H et I).

La Figure 19 montre les diffractogrammes des échantillons obtenus pour ces différentes synthèses. Des particules d'anatase sont obtenues pour toutes les températures. Des impuretés de brookite sont détectées pour les températures de 100 °C, 120 °C et 200 °C et la quantité semble plus importante dans les synthèses réalisées à basse température. Plus la température diminue, plus les pics de diffraction s'élargissent, caractéristique d'une taille de domaine cristallin plus petite. L'analyse Scherrer a été réalisée sur les pics (101), (200) et (004). On constate que les particules les plus petites sont obtenues pour les températures les plus faibles. De plus, il semble y avoir une réelle rupture entre 140 °C et 120 °C qui se traduit par une diminution de la taille des cristallites dans les deux directions. Le rapport (004)/(200) nous donne une idée du rapport entre la grande et la petite longueur des nanoparticules (Cf Figure 18). On constate qu'aucune des synthèses ne permet d'obtenir un rapport aussi élevé que celle à 200 °C.

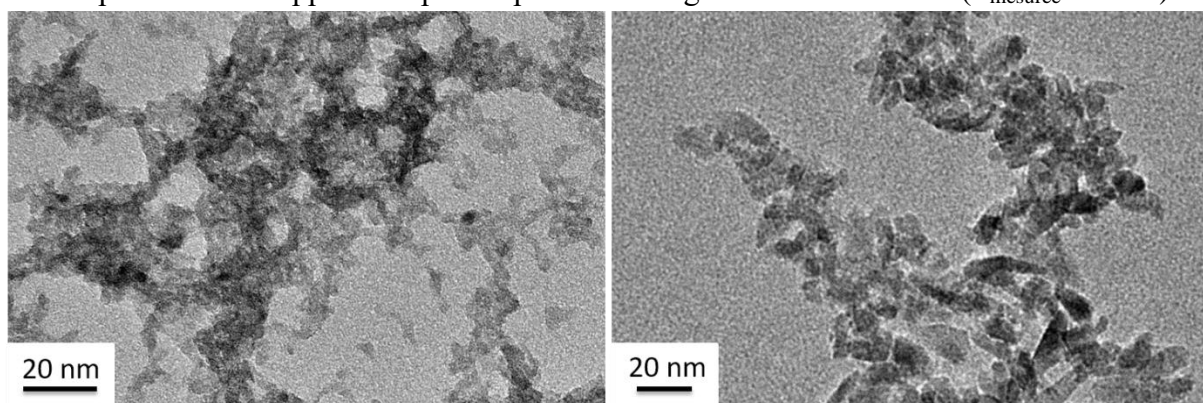
En cherchant à obtenir le meilleur rapport d'aspect possible pour surexposer le maximum de faces et discuter d'un potentiel effet en catalyse, les synthèses à 100 °C, 140 °C et 180 °C se distinguent. Les synthèses à 180 °C s'effectuent à des pressions autogènes toujours trop élevées pour une transposition en flux continu donc nous avons abandonné cette température.



Température de synthèse	Taille (nm) (101)	Taille (nm) (200)	Taille (nm) (004)	Rapport (004)/(200)
200 °C	7,5	6,2	12,7	2,0
180 °C	6,7	6,2	9,0	1,45
160 °C	6,3	5,8	7,1	1,2
140 °C	6,6	5,7	8,4	1,5
120 °C	4,2	3,8	5,8	1,4
100 °C	4,4	3,8	5,5	1,45

**Figure 19 :** Diagramme DRX des particules d'anatase obtenues sur une plage de température entre 100 et 200 °C. L'astérisque indique un pic caractéristique de la phase brookite. Le tableau donne les tailles de cristallites obtenues par la méthode de Scherrer. Dans toutes les synthèses,  $[Ti^{4+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'analyse de la MET des particules obtenues à 100 °C (Figure 20) montre des particules monocristallines et une certaine inhomogénéité dans l'échantillon, certaines particules étant plutôt allongées et d'autres de morphologies plus isotropes. La petite taille des particules rend l'analyse difficile et les synthèses à 140 °C semblent appropriées pour obtenir un compromis entre rapport d'aspect et pression autogène dans le réacteur ( $P_{\text{mesurée}} \sim 6 \text{ bar}$ ).

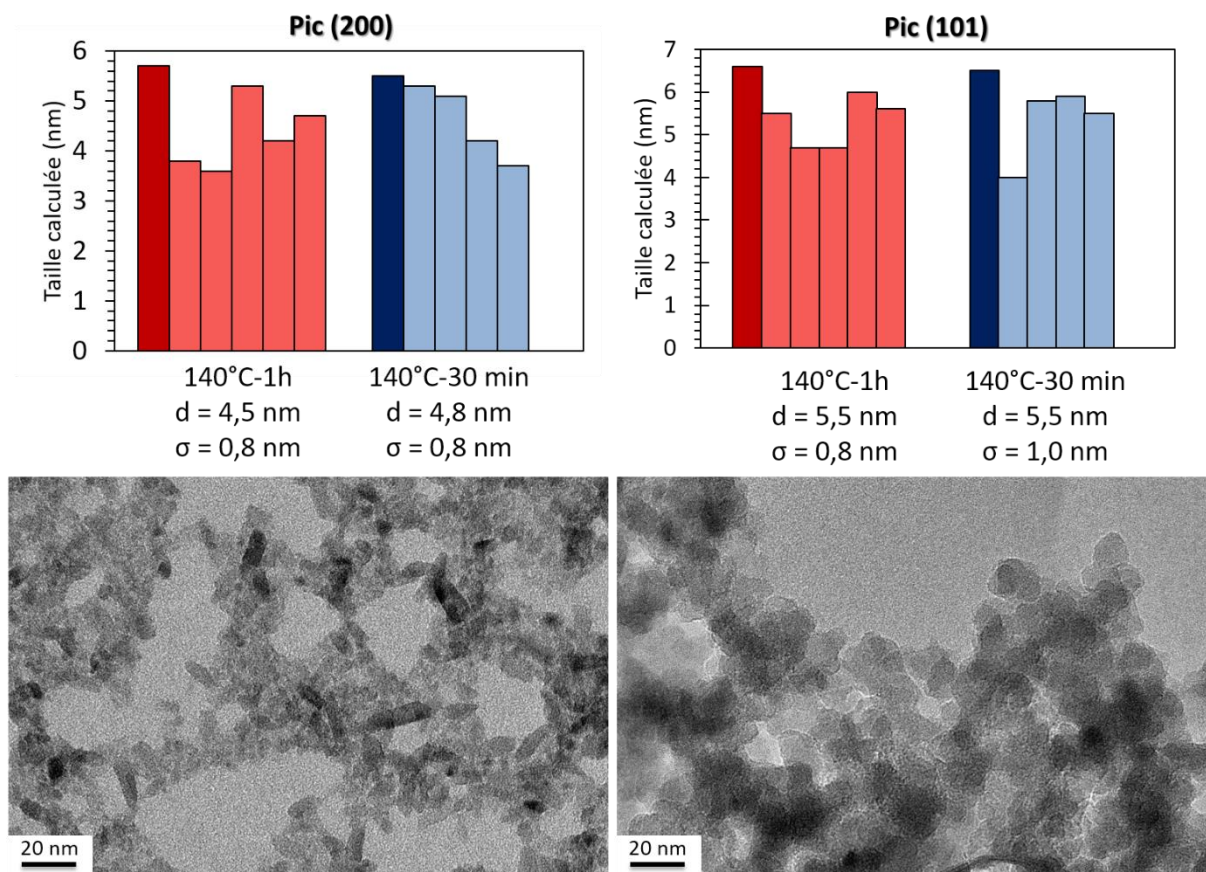


**Figure 20 :** Clichés MET des nanoparticules d'anatase obtenues à 100 °C (synthèse Ti(IV)-I, à gauche) et à 140 °C (synthèse Ti(IV)-F, à droite).

Il est important de noter que des synthèses avec 30 min de palier au lieu de 1 h (synthèses Ti(IV)-E et G) donnent des résultats sensiblement équivalents ce qui est prometteur pour des synthèses en flux continu.

Malheureusement, lorsque nous avons souhaité reproduire les synthèses, nous avons rencontré de nombreux problèmes comme l'illustre la Figure 21. Le haut de cette figure montre les tailles de cristallites calculées par la méthode de Scherrer pour les différentes reproductions menées à 140 °C aux deux temps de synthèses. On peut constater que les valeurs obtenues ne sont jamais les mêmes avec des différences de l'ordre de 37 et 38 % de différence au maximum. Les écarts types obtenus sont élevés pour de telles gammes de taille.

L'analyse de la microscopie électronique est parfois difficile mais les deux clichés MET de la Figure 21 permettent d'éclaircir les différences observées avec l'image de droite sur la Figure 20. Sur la première, il y a bien la présence d'une majorité de particules sous forme de bâtonnets mais des petites particules plus isotropes sont également visibles. Celle de droite met en évidence la présence de particules sphériques bien différentes des particules obtenues précédemment. Il est difficile de trouver les raisons qui font que cette synthèse n'est pas reproductible étant donné que beaucoup de précautions ont été prises afin de déterminer les causes possibles de cette non reproductibilité. Nous avons notamment changé le temps d'agitation avant réaction, utilisé des réacteurs neufs, changé de four à micro-ondes (même modèle mais d'un autre laboratoire), de sonde de température et même d'expérimentateur. Ces paramètres n'ont pas permis d'identifier la source du problème. Il est important de noter que nous avons changé de fournisseur (et de pureté en passant de 99,9% à 99%) pour le précurseur, le  $\text{TiCl}_4$  de haute pureté n'étant plus disponible à ce moment-là. Il serait intéressant de vérifier si cela peut être la cause du problème. Pour ces raisons de reproductibilité, nous avons décidé de garder exclusivement les échantillons synthétisés à 200 °C. A cause de cette température élevée, les synthèses en flux continu n'ont pas encore été réalisées.



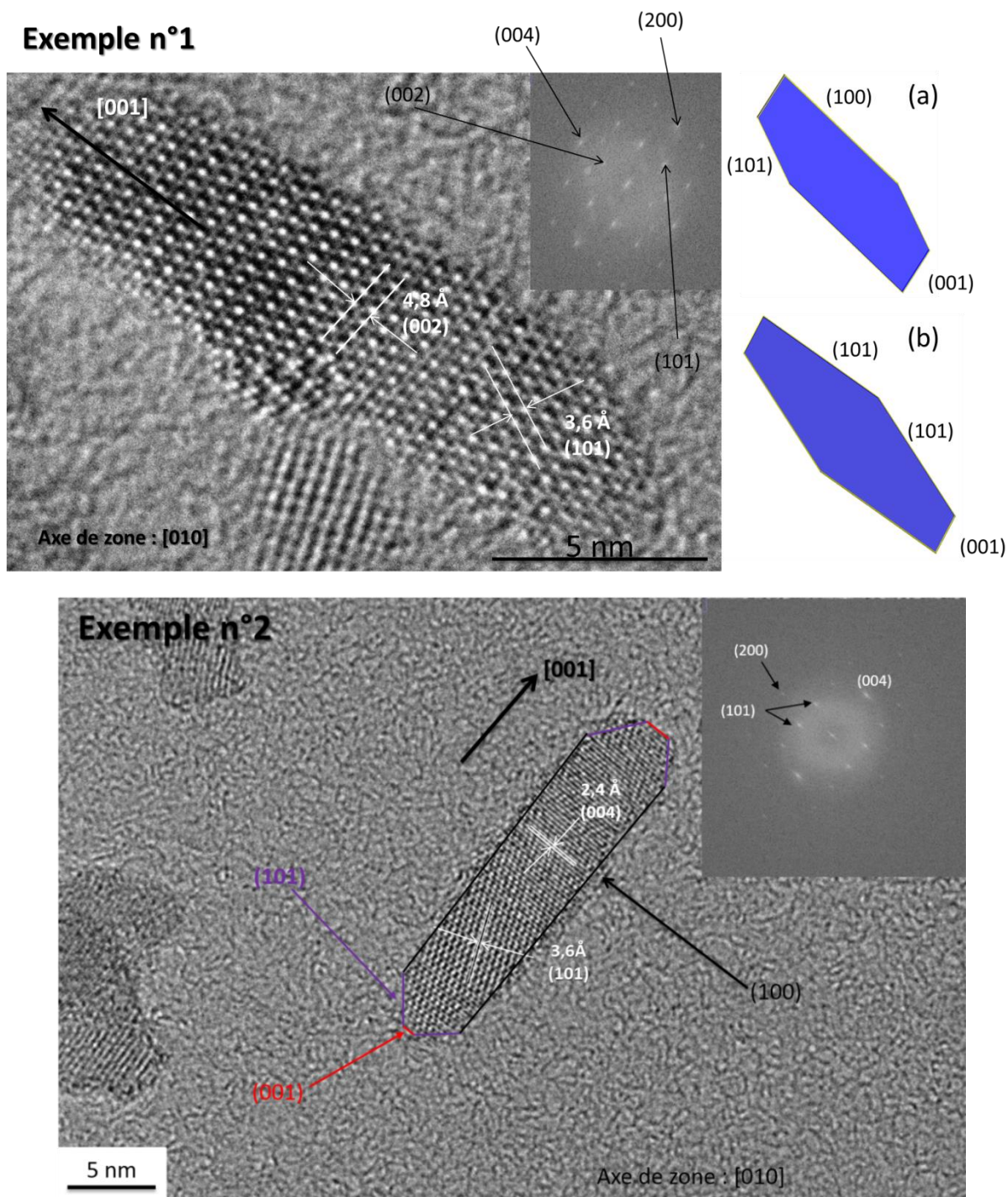
**Figure 21** : En haut, dispersion des tailles calculées, par la méthode de Scherrer pour les pics (200) et (101), pour des reproductions de synthèses à 140 °C pendant 1 h (en rouge) et pendant 30 min (en bleu). Les barres de couleurs plus foncées correspondent aux synthèses référencées précédemment. En bas, exemples de clichés de MET obtenus lors des reproductions.

### 2.3) Caractérisation des faces obtenues

Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément aux faces exposées par les nanobâtonnets d'anatase obtenus à 200 °C. De la microscopie électronique haute résolution a été réalisée sur ces échantillons permettant d'obtenir, en mesurant les angles et les distances interfranges, des informations sur les plans exposés par les particules. La transformée de Fourier de l'image permet également de renseigner sur les mêmes informations. Les exemples choisis ici sont représentatifs de l'échantillon de TiO<sub>2</sub> analysé.

Dans le premier exemple, la particule expose les distances interfranges des plans {002} et {101}. La direction de croissance de la particule est donc la direction [001]. La transformée de Fourier fait également apparaître la direction [200] orthogonale à la direction [001]. Nous avons tenté une reconstruction de la particule grâce au logiciel ATOMS (v5.1). Les bords de la particule ne sont pas forcément nets donc on peut obtenir deux structures limites (a et b) qui sont présentées sur la Figure 22 en haut à droite. Une petite face de type {001} termine la particule des deux côtés. Les faces {100} pourrait représenter les faces latérales de la particule (structure limite a) néanmoins le bord n'est pas strictement droit peut-être à cause d'une légère inclinaison par rapport au plan de projection. Il est difficile de conclure sur cette particule.





**Figure 22 :** Clichés MET haute résolution représentatifs des nanoparticules d'anatase obtenues pour une synthèse à 200 °C (avant calcination).

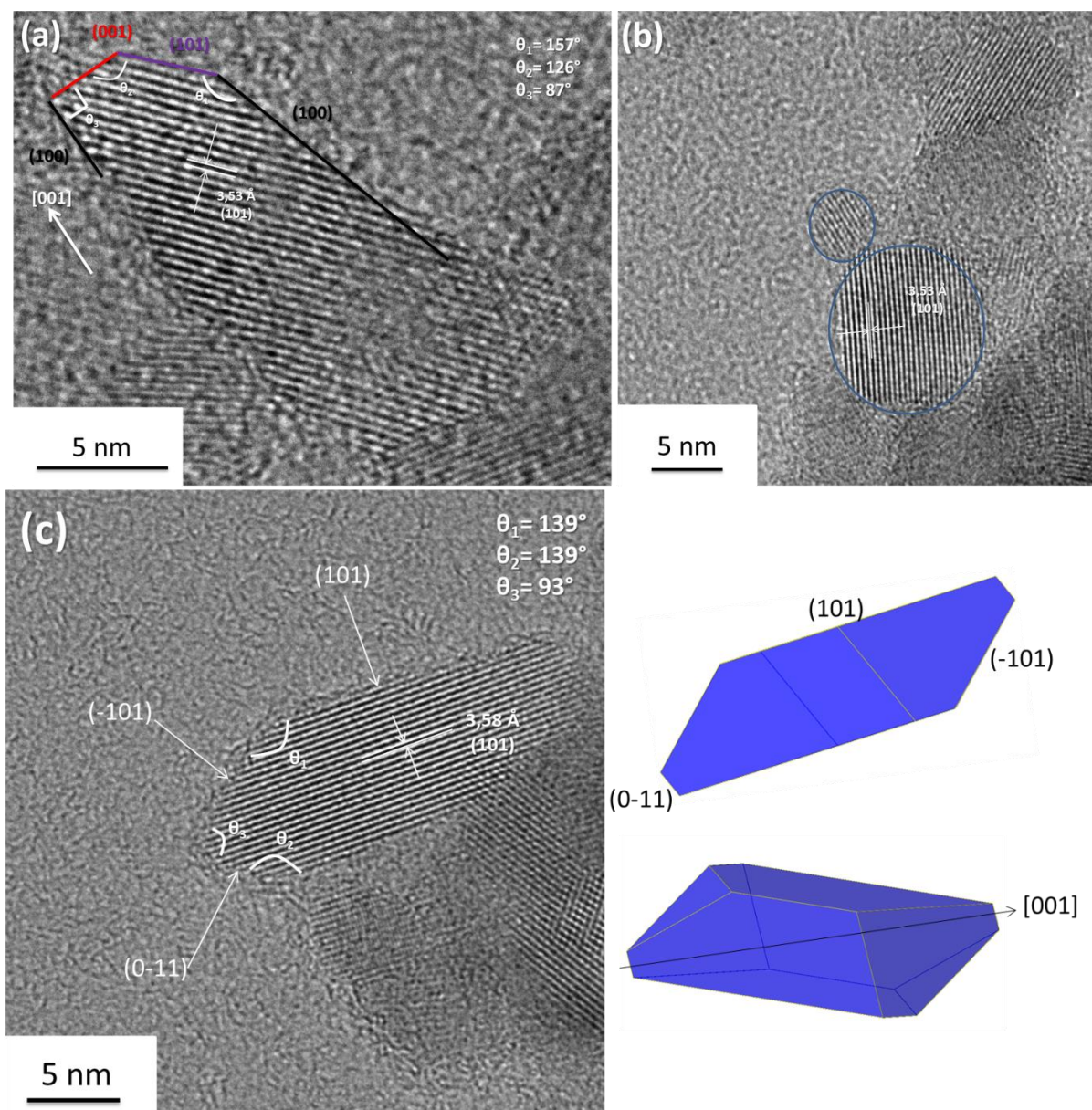
Le deuxième exemple qui reprend un cliché de la Figure 18 permet une attribution totale des faces de la particule. Cette fois trois types de faces sont impliqués :  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  et  $\{100\}$ . Les angles entre les plans sont bien respectés ( $90^\circ$  entre (001) et (100),  $160^\circ$  entre (100) et (101) et  $121^\circ$  entre (001) et (101)). Les faces de type  $\{100\}$  sont assez rarement obtenues lors des synthèses de nano-bâtonnets de  $\text{TiO}_2$  ce qui peut être intéressant pour les études catalytiques. Les valeurs d'énergie de surface pour les trois faces sont  $0,90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  pour (001),  $0,53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  pour (100) et  $0,44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  pour (101) (obtenues par DFT)<sup>32</sup>. Ces valeurs sont

relativement proches pour les faces {101} et {100}, il n'est donc pas si étonnant d'obtenir ce type de faces. Il est plus étonnant de voir si peu de représentations de ces faces {100} dans la littérature. Elles ont été obtenues notamment dans le domaine de la photocatalyse où les travaux de Yang et al<sup>33</sup> ont ouvert la voie à l'ingénierie des faces pour en étudier l'impact en photocatalyse en préparant notamment des faces de type {001} en présence d'acide fluorhydrique. D'autres protocoles en présence de fluorures<sup>34,35</sup> ou de surfactants<sup>36</sup> ont également été reportés pour obtenir des particules exposant ces faces {100}.

Avant toute application en catalyse et avant le dépôt d'or, nous avons calciné l'échantillon de TiO<sub>2</sub>. La température ne doit pas être trop élevée pour ne pas perdre le rapport d'aspect des particules<sup>37</sup>. Les particules ont ainsi été calcinées à 350 °C pendant 1 h et caractérisées par microscopie électronique haute résolution afin d'évaluer l'impact sur les faces exposées (Figure 23).

Trois exemples représentatifs de l'échantillon sont donnés sur cette Figure 24. Dans l'exemple (a), on retrouve les particules décrites précédemment exposant majoritairement des faces {100} et des faces {101}/{001}. Le deuxième exemple (Figure 23-b) montre la présence de particules sphériques qui sont caractéristiques de la perte d'anisotropie qui peut intervenir lors d'une étape de calcination. Qualitativement, il semble que la majorité des particules conserve un rapport d'anisotropie supérieur à 1 mais un certain nombre de particules présente des bords moins marqués et ont un aspect sphérique ou elliptique. Le dernier exemple (Figure 23-c) quant à lui montre que cette fois les plans {101} sont les seuls plans exposés. En effet, les angles mesurés sur le cliché correspondent à des angles entre plans {101}. Une reconstruction de la particule en considérant seulement ce type de faces est possible et est montrée sur la partie en bas à droite de la Figure 23. Ainsi, la calcination impacte notablement les faces exposées par nos particules d'anatase.

Pour conclure sur cette voie de synthèse, nous avons obtenu des particules qui présentent des faces {100}, relativement rares, lorsqu'il s'agit de nano-bâtonnets d'anatase. C'est une voie de synthèse robuste et reproductible à 200 °C mais qui est plus difficile à maîtriser à plus basse température. Nous avons retenu cette voie pour la préparation en deux étapes de catalyseurs à base d'or, abordée dans le Chapitre 4. Une deuxième voie de synthèse a été explorée pour le TiO<sub>2</sub> et elle est exposée dans la suite de ce chapitre.



**Figure 23** : Clichés MET haute résolution représentatifs de l'échantillon d'anatase après calcination à 350 °C pendant 1h.

### 3) Synthèses par la voie Ti(III)

Ce travail de synthèse s'inspire du travail de thèse de Magali Koelsch<sup>38</sup> réalisé au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Dans ces études, elle a réalisé la thermohydrolyse de solutions de  $\text{TiCl}_3$  à moins de 100 °C mettant en évidence la possibilité de contrôler les phases obtenues en fonction des conditions de pH, de concentration, de la présence d'ions. Elle obtient notamment selon les conditions les trois phases pures. La phase anatase n'est obtenue qu'en présence de sulfates dans le milieu réactionnel dans ces travaux.

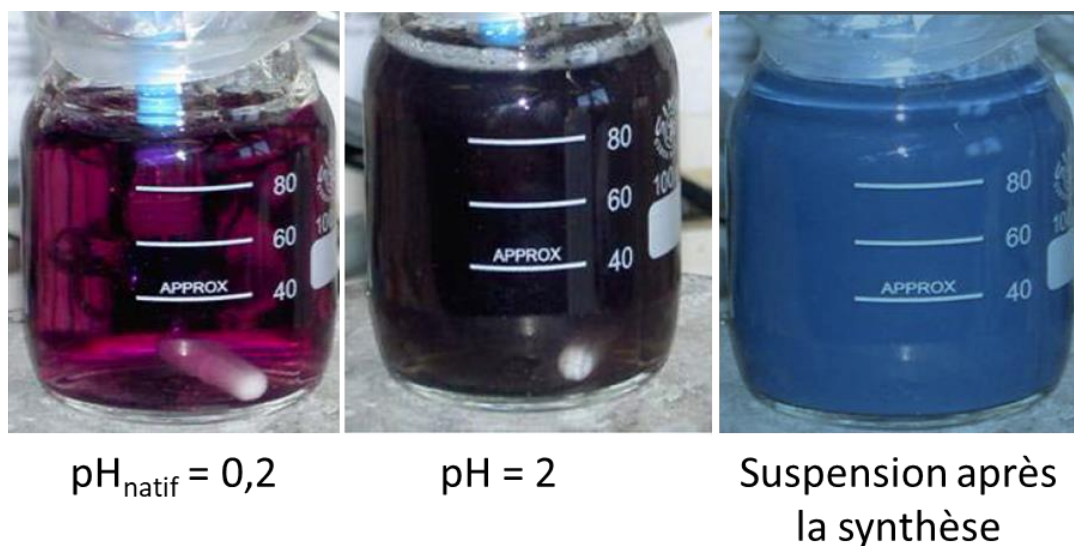
#### 3.1) Protocole

Un volume de 1,6 mL d'une solution commerciale de  $\text{TiCl}_3$  (supérieur à 12 % dans HCl) est ajouté à 10 mL d'eau distillée. De la soude à 5 mol.L<sup>-1</sup> est utilisée pour ajuster le pH. Le



volume total de solution est de 20 mL avec  $[Ti^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sous agitation, la solution est ensuite transférée dans un réacteur en verre et mise dans un four à micro-ondes (Monowave 400/200 Anton Paar). Les synthèses ont été menées sur une gamme de température entre **120 et 200 °C** (avec une pente de **35 °C/min**) **pendant 1 h**.

A la sortie du réacteur, les solides sont récupérés par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. 3 lavages à l'eau sont réalisés. Le solide est finalement mis à sécher à température ambiante sous vide pendant 1 nuit.



**Figure 24** : Couleurs des solutions à différents pH de solution (à gauche) et après la synthèse (à droite). Photos issues de la thèse de Magali Koelsch<sup>38</sup>.

### 3.2) Analyse des résultats

#### 3.2.1- Analyse du protocole

Le précurseur utilisé au cours de cette étude est une solution de  $TiCl_3$  commerciale préparée dans l'acide chlorhydrique qui permet d'obtenir une solution violette limpide (Figure 24 à gauche) sans ajustement de pH. En effet, en dessous de  $\text{pH} = 1$ , l'espèce hexa-aqua est majoritaire. Par contre, la solution fonce fortement et passe à une couleur noire lors de l'ajout de base (pour des valeurs de pH autour de 1,5-2). Entre pH 1 et 3, l'espèce  $[Ti(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  a été recensée dans la littérature<sup>39</sup>. On peut également supposer la présence du complexe dihydroxylé. La couleur noire (Figure 24 au milieu), assez particulière, peut résulter d'un composé d'intervalence avec des ions  $Ti(III)$  et des  $Ti(IV)$  puisque ces derniers absorbent souvent dans le proche infrarouge. Cette couleur noire indique qu'une certaine proportion de  $Ti(IV)$  est présente à l'état initial.

Dans l'étude initiale de Magali Koelsch, les synthèses des nanoparticules cristallines s'étaient sur des temps entre 24 h et 7 jours. Nous souhaitons travailler sur des échelles de temps beaucoup plus courtes donc nous avons choisi d'utiliser des températures plus élevées que celle de la thèse initiale.

Après la synthèse, la suspension prend une couleur bleutée caractéristique d'une phase mixte  $Ti(III)/Ti(IV)$ . Cette couleur évolue vers le blanc pendant les étapes de lavage et de séchage et le  $TiO_2$  obtenu au final est toujours blanc.

L'influence des différents paramètres (en gras dans le protocole) va d'abord être exposée dans les sous-parties 3.2.2- à 3.2.6-**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et ensuite une discussion bilan sera menée dans la sous partie 3.2.7-.

### 3.2.2- Influence de la température

Des synthèses entre 120 °C et 200 °C (avec 1 h de chauffage) ont tout d'abord été menées pour évaluer la distribution des phases obtenues sans ajustement de pH (Tableau 7).

Synthèse	pH initial	Température de chauffage (°C)	Couleur après réaction	pH surnageant	Couleur surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Ti(III)-A	0,15	120 °C	Bleutée	0,25	Violette (limpide)	Blanche	32
Ti(III)-B	0,25	140 °C	Bleutée	0,11	Violette (limpide)	Blanche	33
Ti(III)-C	0,15	160 °C	Bleutée	0,17	Violette (limpide)	Blanche	29
Ti(III)-D	0,24	200 °C	Blanche	0,5	Incolore	Blanche	100

**Tableau 7 : Synthèses assistées par micro-ondes à différentes températures pendant 1 h, à partir d'une solution de  $TiCl_3$  ( $[Ti^{3+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sans ajustement de pH.**

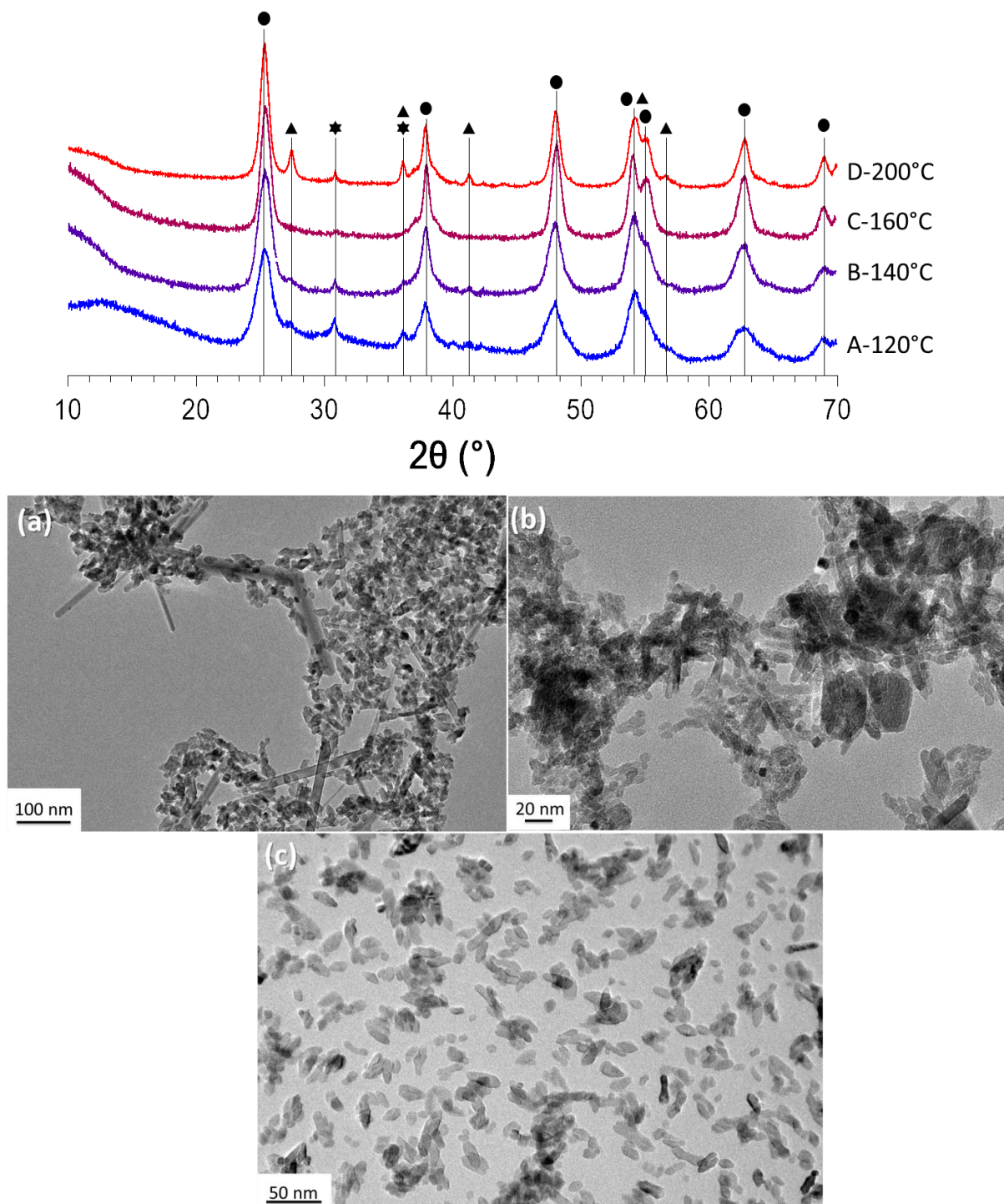
Le pH de la solution initiale sans ajustement est autour de 0,2. Pour les synthèses à 120 °C, 140 °C et 160°C (Ti(III)-A, B et C), des suspensions bleutées ont été obtenues après le traitement thermique tandis qu'une suspension blanche a été obtenue pour celle à 200 °C (synthèse Ti(III)-D). La couleur blanche indique que l'oxydation du Ti(III) en Ti(IV) a eu lieu. De plus, les surnageants des synthèses A, B et C sont violets et limpides, comme la solution avant traitement thermique, et les rendements obtenus sont de l'ordre de 30 %. Une partie du Ti(III) n'a donc pas réagi. Par opposition, pour la synthèse D, le surnageant est incolore et le rendement très élevé.

Les résultats, présentés Figure 25, montrent que l'anatase est la phase majoritaire obtenue pour toutes les températures considérées. De plus, les deux autres phases sont également présentes aux températures de 120, 140 et 200 °C (Rutile fiche JCPDS 00-021-1276 et brookite fiche JCPDS 00-016-0617). A 160 °C, étonnamment, seule la phase anatase est observée avec une très légère impureté de brookite.

L'analyse comparative des clichés de MET permet d'attribuer la morphologie des particules associée à chacune des phases. Tout d'abord, en comparant la synthèse à 160 °C et celle à 200 °C où la proportion de rutile est plus importante, on constate que la proportion de longs bâtonnets augmente notablement (cliché MET (a) et (c) de la Figure 25). Cette morphologie est courante et correspond à celle montrée précédemment dans la Figure 17.

La morphologie associée à l'anatase s'observe donc sur le cliché (c) puisque c'est la seule phase détectée. On retrouve également la morphologie type exposant des faces {101} formant un octaèdre tronqué, terminé aux extrémités par des faces {001}. D'autres particules, plus petites peuvent également être observées, moins facettées et qui correspondent également à la phase anatase puisqu'elles sont présentes dans la synthèse à 160 °C (cliché (c)).

La morphologie associée à la phase brookite est plus difficile à déterminer mais les clichés semblent montrer la présence récurrente de particules de morphologie plaquettaire comme observé sur le cliché MET (b) de la Figure 25. Cette morphologie a déjà été observée pour la brookite notamment dans notre laboratoire<sup>27</sup>.



**Figure 25 :** En haut, diagrammes DRX des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> obtenues pour les synthèses à partir de TiCl<sub>3</sub> à différentes températures pour un pH<sub>natif</sub> = 0,2 (de 120 °C en bleu à 200 °C en rouge). Les pics de diffraction de l'anatase, la brookite et du rutile sont indexés respectivement avec les cercles (●), les étoiles (★) et les triangles (▲). En bas, clichés MET avec (a) la synthèse à 200 °C, (b) la synthèse à 140 °C et (c) la synthèse à 160 °C.

La synthèse à 160 °C permet d'obtenir une phase anatase pure d'une morphologie différente de celle obtenue par la voie Ti(IV) (bâtonnets) tout en utilisant une température suffisamment faible pour développer une synthèse en flux continu. C'est donc la température que nous avons privilégiée pour la suite de l'étude.

### 3.2.3- Influence du pH

Les travaux précurseurs de ce travail ont montré l'importance du pH de synthèse pour la distribution des phases de TiO<sub>2</sub>. Comme discuté plus haut, la distribution des espèces moléculaires initiales est sensible à cette valeur initiale de pH. Le Tableau 8 rassemble la synthèse de référence réalisée à pH natif (Ti(III)-C) et les synthèses réalisées à pH = 1 et pH = 2 (synthèses Ti(III)-E et F).

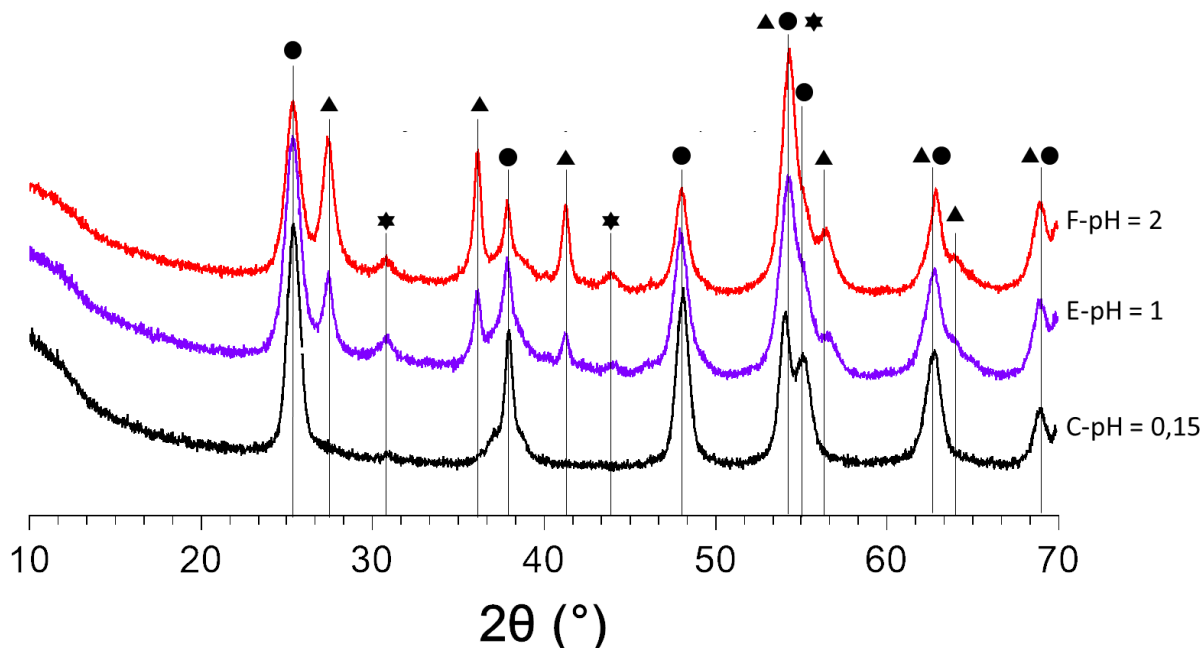
Synthèse	pH initial	Couleur avant réaction	Couleur après réaction	pH surnageant	Couleur surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
<b>Ti(III)-C</b> Référence	0,15	Violette (limpide)	Bleutée	0,17	Violette (limpide)	Blanche	29
<b>Ti(III)-E</b>	1,0	Violette (limpide)	Blanche	0,51	Incolore (limpide)	Blanche	100
<b>Ti(III)-F</b>	2,0	Noire (limpide)	Bleutée	0,69	Incolore (limpide)	Blanche	60

**Tableau 8 :** Synthèses assistées par micro-ondes à 160 °C pendant 1 h à partir d'une solution de TiCl<sub>3</sub> ([Ti<sup>3+</sup>] = 0,2 mol.L<sup>-1</sup>) pour trois valeurs initiales de pH.

En comparaison avec la synthèse de référence à pH natif, les synthèses E et F se caractérisent par des surnageants limpides et des rendements nettement plus élevés. De plus, la suspension obtenue est blanche pour la synthèse E (pH<sub>initial</sub> = 1) ce qui montre que la cinétique d'oxydation est dépendante du pH. Les valeurs de pH des surnageants sont plus faibles pour les synthèses E et F au contraire de la synthèse de référence. Ceci est lié à la fraction plus importante de Ti(III) qui précipite et qui peut libérer des protons pendant les réactions de condensation.

Les diffractogrammes obtenus pour les trois synthèses montrent que la proportion des phases est bien modifiée en fonction de cette valeur initiale de pH (Figure 26). La phase brookite reste minoritaire pour les trois synthèses mais sa proportion augmente légèrement pour les synthèses E et F. D'un autre côté, la proportion de rutile augmente significativement avec le pH. Nous n'avons pas évalué de façon précise la proportion de chacune des phases.

En comparant aux synthèses réalisées en étuve en dessous de 100 °C<sup>38</sup>, les résultats sont très différents puisque de la brookite était obtenue à des pH < 0,5 et un mélange rutile/brookite entre des pH 1 et 3. L'anatase est observée pour les trois valeurs de pH dans notre cas ce qui peut être lié à l'utilisation du chauffage micro-onde. Nous essaierons d'expliquer cela dans la suite.



**Figure 26 :** Diagrammes DRX des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  obtenues à partir de  $\text{TiCl}_3$  pour différentes conditions initiales de pH à  $160\text{ °C}$  pendant 1 h. Les pics de diffraction de l'anatase, la brookite et du rutile sont indexés respectivement avec les cercles (●), les étoiles (★) et les triangles (▲).

### 3.2.4- Influence des paramètres de chauffage à $160\text{ °C}$ et validation de la synthèse

D'après les résultats précédents, la synthèse à  $160\text{ °C}$  est prometteuse. Le développement d'une synthèse assistée par micro-ondes en flux continu, où les temps de passage dans le réacteur sont plus courts, nécessite d'évaluer l'impact des paramètres de chauffage sur la distribution des phases (Tableau 9).

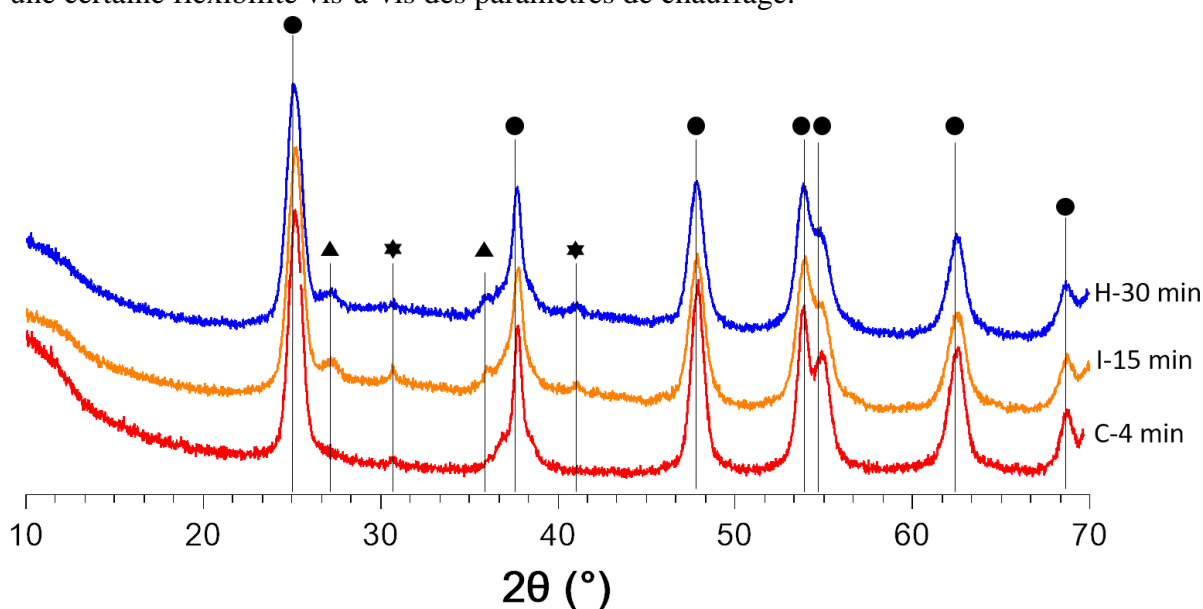
Synthèse	pH initial	Mode de chauffage	Rampe de température ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temps de chauffage	Couleur après réaction	pH surnageant	Couleur surnageant	Rendement (%)
Ti(III)-C Référence	0,15	Micro-onde	25	1h	Bleutée	0,17	Violette (limpide)	29
Ti(III)-G	0,25	Micro-onde	25	30 min	Bleutée	0,15	Violette (limpide)	47
Ti(III)-H	0,31	Micro-onde	5	30 min	Bleutée	0,16	Violette (limpide)	46
Ti(III)-I	0,31	Micro-onde	9	45 min	Bleutée	0,19	Violette (limpide)	51
Ti(III)-J	0,13	Autoclave	-	1h	Violette	0,32	Violette (limpide)	25
Ti(III)-K	0,13	Autoclave	-	2h	Violette	0,27	Violette (limpide)	14
Ti(III)-L	0,13	Autoclave	-	6h	Violette	0,21	Violette (limpide)	57
Ti(III)-M	0,13	Autoclave	-	24h	Violette	0,29	Incolore (limpide)	67

**Tableau 9 :** Récapitulatif des synthèses réalisées à  $160\text{ °C}$ , à partir d'une solution de  $\text{TiCl}_3$  ( $[\text{Ti}^{3+}] = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH natif, pour étudier l'influence des paramètres de chauffage.



En premier lieu, nous avons diminué le temps de réaction à 30 min au lieu de 1 h (synthèse Ti(III)-G). Aucune différence n'a été observée par DRX et MET par rapport à ce qui a été présenté précédemment pour la synthèse de référence.

Nous avons également essayé d'autres paramètres de chauffage, notamment des rampes de températures plus longues de 15 et 30 min qui se rapprochent plus des synthèses en autoclave (synthèses Ti(III)-I et H). Dans ce cas, des impuretés de rutile et de brookite sont détectées en faible quantité (Figure 27) Néanmoins, cette synthèse semble robuste et présente une certaine flexibilité vis-à-vis des paramètres de chauffage.



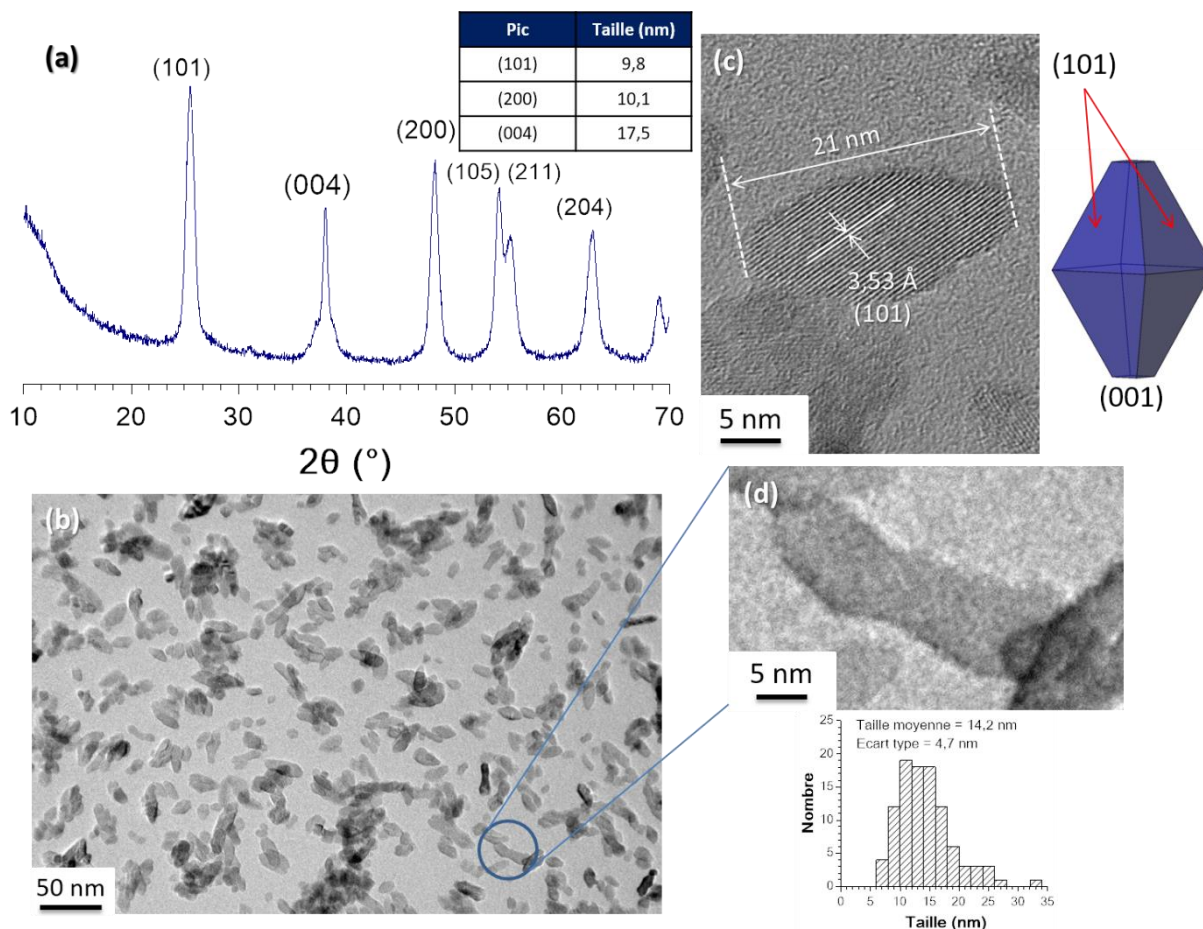
**Figure 27 :** Diffractogrammes des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  obtenues à  $160\text{ °C}$  à partir d'une solution de  $\text{TiCl}_3$  à pH natif pour différentes rampes de températures (les valeurs sont indiquées sur la droite des diffractogrammes).

Finalement des tests de reproductibilité nous ont permis de valider cette synthèse par voie Ti(III). Des temps d'agitation trop longs avant la réaction ont néanmoins montré que cela conduisait à un mélange de phases (mélange anatase/rutile ou un mélange des trois phases). La caractérisation complète des échantillons d'anatase obtenus est donnée sur la Figure 28. L'analyse par la méthode de Scherrer montre des tailles selon la direction  $[001]$ , c'est-à-dire la plus grande direction de la particule, qui sont du même ordre de grandeur que les tailles de particules observées en MET. On peut supposer que les particules obtenues sont monocristallines. L'analyse des particules en MET souligne la polydispersité de l'échantillon (visible également sur le cliché (c)).

Dans de nombreux cas, des particules s'agrègent de façon orientée comme le montre le zoom (d) de la Figure 28. Cet attachement orienté a déjà été observé de nombreuses fois dans la littérature. Les faces  $(001)$  étant très énergétiques, l'agrégation se fait avec la diminution de la proportion de ces faces. Dans la synthèse par la voie Ti(IV), la direction de croissance obtenue est également la  $[001]$ , on peut donc supposer qu'un mécanisme similaire intervient pour la formation des nanoparticules. Les synthèses à basse température menées dans la première partie montraient des particules plus petites avec une morphologie qui rappelle celle des particules obtenues par la voie Ti(III) et qui pourrait laisser penser que c'est une hypothèse plausible. Des expériences avec des temps de synthèse plus courts pour la voie



Ti(IV) et plus longs pour la voie Ti(III) pourraient permettre d'éclaircir ce point. A ce stade, nous avons également voulu valider la synthèse assistée par micro-ondes en comparant avec une synthèse en autoclave à la même température et c'est l'objet de la sous partie suivante.



**Figure 28** : Caractérisation complète des nanoparticules d'anatase obtenue à 160 °C. Avec : (a) Diagramme DRX des nanoparticules (indexé avec la fiche JCPDS 00-021-1272), (b-c) cliché MET de l'échantillon avec une morphologie type d'octaèdres tronqués et la distribution de taille associée et (d) Zoom sur la zone cerclé de bleu montrant un exemple d'agrégation orientée entre les nanoparticules. La distribution de taille a été réalisée sur 100 particules.

### 3.2.5- Comparaison avec une synthèse conventionnelle

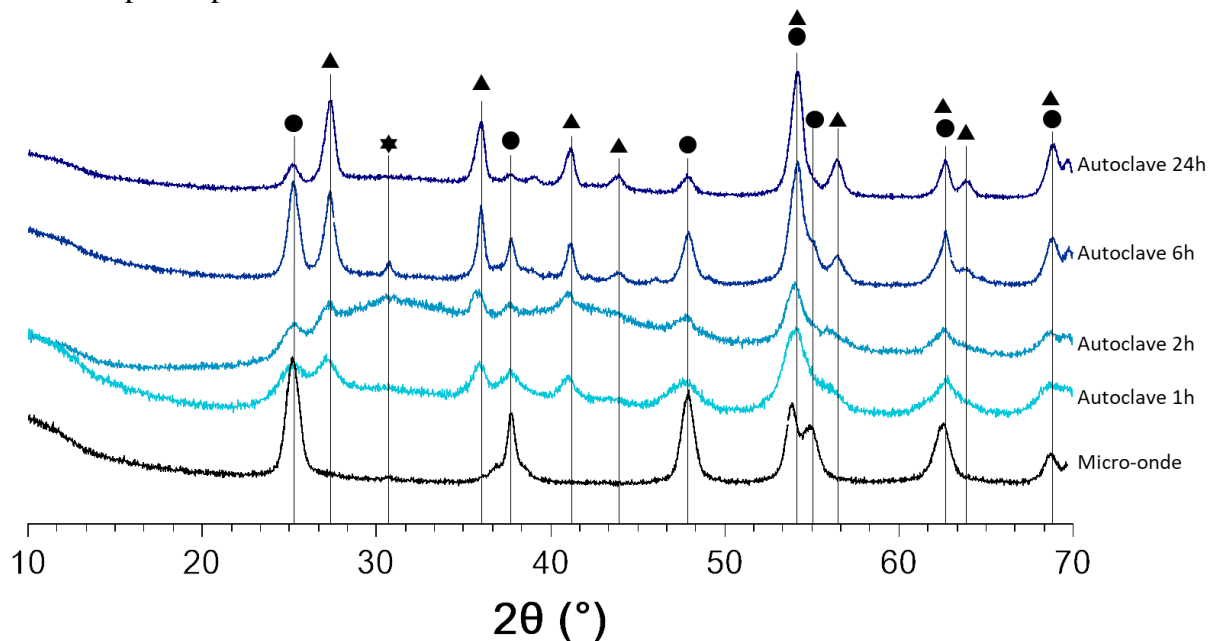
Pour réaliser cette synthèse en autoclave, le même protocole (Cf 3.1) a été appliqué (voir le Tableau 9). Aucun ajustement de pH n'a été réalisé avant le traitement thermique. Quatre réacteurs ont été lancés en parallèle pour avoir des informations sur la cinétique de formation des nanoparticules et la comparer aux micro-ondes. Les suspensions sont violettes après réaction contrairement à la couleur bleutée obtenue par micro-onde.

Les résultats sont présentés sur la Figure 29. La courbe en noir représente la synthèse de référence (Ti(III)-C) assistée par micro-ondes.

Tout d'abord, on constate pendant les deux premières heures de la synthèse en autoclave qu'une partie du solide est amorphe puisqu'un signal large est observé. Il y a la présence dès le départ des deux phases anatase et rutile. Le ratio rutile/anatase n'évolue pas de manière significative jusqu'à 6 h. Au bout de 24 h, la proportion d'anatase a fortement diminué au profit du rutile. La phase brookite est également détectée à partir de 2 h mais elle a

complètement disparu au bout de 24 h. L'analyse de la MET montre une augmentation de la proportion de la morphologie des longs bâtonnets de rutile et une nette diminution des particules type d'anatase. Les conditions utilisées ici sont relativement acides et la solubilité du titane est élevée ce qui favoriserait un phénomène de dissolution-précipitation au profit du rutile. Cette transformation pourrait également s'opérer sur des temps de chauffage longs aux micro-ondes.

Les temps courts de réaction montrent un résultat nettement différent de ce qui est obtenu aux micro-ondes. Outre la partie amorphe du solide, il semble que les deux phases rutile et anatase coexistent dès le départ alors que nous avons vu que l'anatase est la phase qui se forme le plus rapidement.

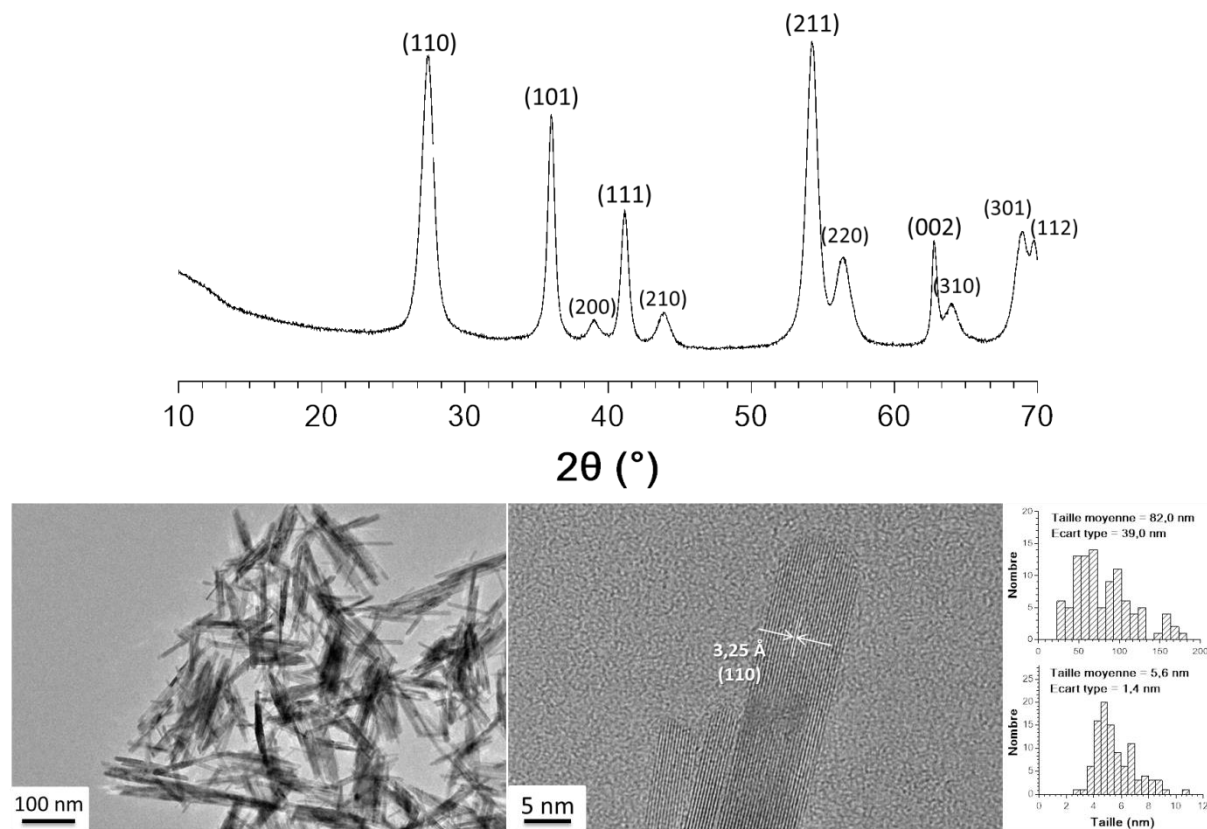


**Figure 29 :** Diagrammes DRX des nanoparticules obtenues à différents temps de réaction en autoclave à 160 °C en comparaison avec la synthèse aux micro-ondes (en noir). Les pics de diffraction de l'anatase, la brookite et du rutile sont indexés respectivement avec les cercles (●), les étoiles (★) et les triangles (▲).

### 3.2.6- Influence du ratio initial Ti(III)/Ti(IV)

Il est important de souligner à ce stade que nous avons considéré, au départ de nos expériences, que la solution commerciale de  $\text{TiCl}_3$  contenait 100 % de  $\text{Ti}^{3+}$ . Au cours de la thèse, nous nous sommes rendu compte que ce n'est pas le cas car lors d'un changement de flacon commercial, puisque nous avons obtenu, pour un protocole de synthèse identique à celui de référence (Ti(III)-C), les résultats présentés Figure 30.

Après 2 ans de résultats reproductibles, par opposition avec les synthèses précédentes, le diagramme DRX montre cette fois 100% de rutile et des longs nano-bâtonnets caractéristiques. La synthèse a été reproduite pour s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'une erreur expérimentale. Pour mieux comprendre, nous avons analysé la proportion de Ti(III) et de Ti(IV) dans la nouvelle solution commerciale et un troisième flacon plus vieux (de 2012), celui que nous avons utilisé initialement étant vide (le détail des dosages est donné en Annexe 2). Le résultat fut sans appel puisque nous avons obtenu un ratio Ti(III)/Ti(IV) de 19 (~ 5 % de Ti(IV)) pour la nouvelle solution contre 4,6 pour la vieille solution soit près de 18 % de Ti(IV).



**Figure 30 :** Caractérisation complète de l'échantillon de rutile obtenu avec le nouveau lot de  $\text{TiCl}_3$  à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  et pH natif. Avec en haut, diffractogramme des particules (indexé avec la fiche JCPDS 00-021-1276) et en bas cliché MET et les distributions de taille associées selon la grande et la petite longueur. Les distributions de taille ont été réalisées sur 100 particules.

Pour évaluer l'impact du ratio  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  initial sur la distribution des phases de  $\text{TiO}_2$ , nous avons ajusté ce ratio en ajoutant différentes quantités d'eau oxygénée. Le protocole est donné ci-dessous :

*Un volume de 2 mL d'une solution commerciale de  $\text{TiCl}_3$  (supérieur à 12 % dans  $\text{HCl}$ ) est ajouté à 10 mL d'eau distillée. Une fraction de **Ti(III) initiale est oxydée** grâce à l'ajout d'un volume d'une solution fraîche de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 50 %. Le volume total de solution est de 15 mL avec  $[\text{Ti}^{3+}] = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$ .*

*Sous agitation, la solution est ensuite transférée dans un réacteur en verre et mis dans un four à micro-ondes (Monowave 400/200 Anton Paar). Les synthèses ont été menées à une température de  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (avec une pente de  $35\text{ }^\circ\text{C/min}$ ) pendant 1 h.*

*A la sortie du réacteur, les solides sont récupérés par centrifugation 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. 3 lavages à l'eau sont réalisés. Le solide est ensuite mis à sécher à température ambiante sous vide pendant 1 nuit.*

Le Tableau 10 rassemble les synthèses réalisées par le protocole décrit ci-dessus. Aucun ajustement de pH n'a été réalisé sur les solutions préparées et seul le ratio  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  a été modifié. Les concentrations initiales de  $\text{Ti(III)}$  et en titane total ont été déterminées par spectroscopie UV-vis (voir Annexe 2).

Synthèse	[Ti] <sub>tot</sub> (mol.L <sup>-1</sup> ) (sigma-Aldrich)	[Ti] <sub>tot</sub> (mol.L <sup>-1</sup> ) (réelle)	Volume H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 50%	[Ti <sup>3+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Ti <sup>4+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Ratio Ti(III)/Ti(IV)	% Ti <sup>4+</sup>	pH initial	Rendement (%)
Ti(III)-C Référence	0,2	-	-	-	-	-	-	0,15	29
Ti(III)/Ti(IV)-A	0,2	0,245	-	0,221	0,0116	19,0	4,75	0,29	16
Ti(III)/Ti(IV)-B	0,2	0,245	0,27	0,215	0,030	7,15	12,3	0,32	22,5
Ti(III)/Ti(IV)-C	0,2	0,245	0,42	0,200	0,0425	4,70	17,3	0,34	22,5
Ti(III)/Ti(IV)-D	0,2	0,245	1,0	0,182	0,063	2,90	25,6	0,48	33

**Tableau 10 : Synthèses assistées par micro-ondes à 160 °C pendant 1 h à pH natif, avec des ratios initiaux Ti(III)/Ti(IV) différents.**

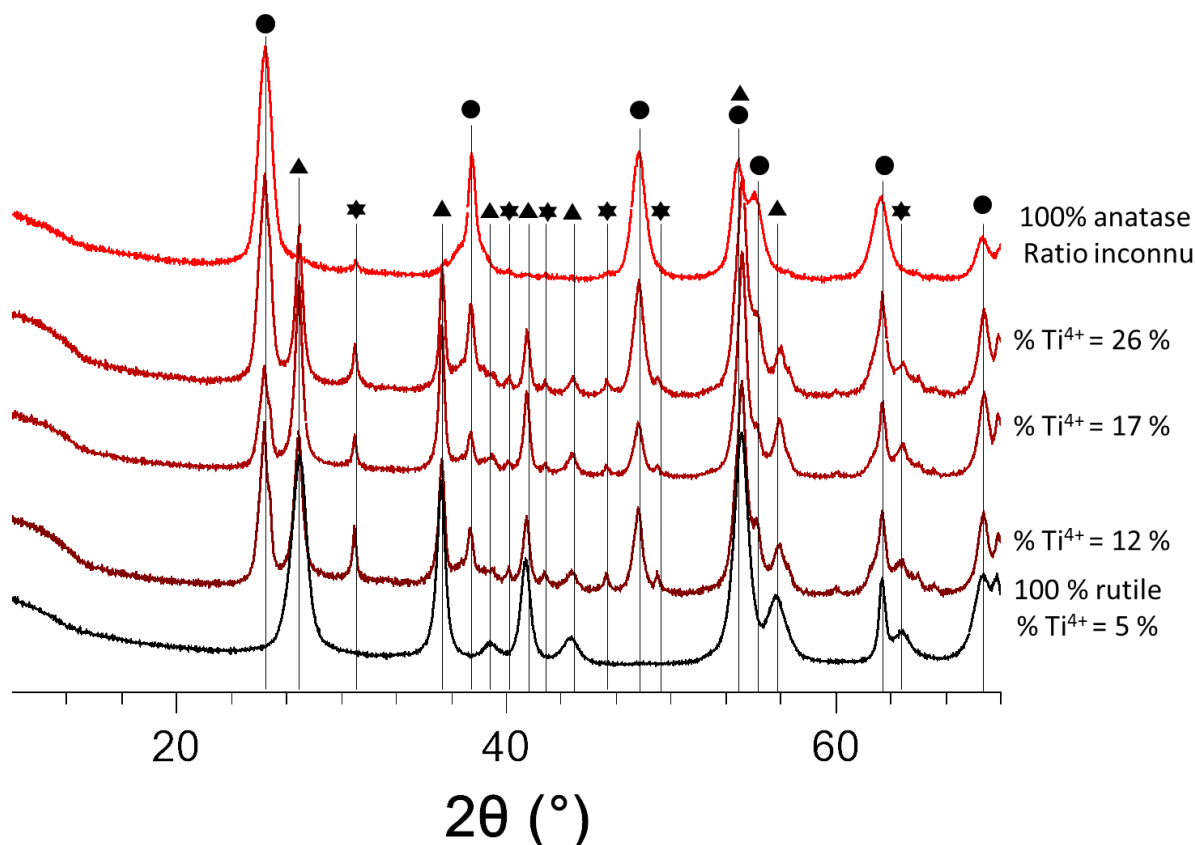
Le pH initial des synthèses Ti(III)/Ti(IV)-A à D est légèrement plus élevé que celui de la synthèse de référence. Pour la synthèse A, sans ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la différence peut provenir de la solution commerciale de TiCl<sub>3</sub> qui est préparée dans HCl avec des concentrations qui varient entre les lots commerciaux. On peut souligner d'ailleurs que la concentration en chlorures va également être différente. Or la présence de chlorures peut orienter vers la phase brookite<sup>21</sup>. Pour les autres solutions, l'augmentation du pH initial peut s'expliquer par la réaction d'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui consomme deux protons. Cette valeur initiale peut impacter la proportion des phases obtenues comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.3-.

Les résultats sont présentés sur la Figure 31. Rapidement on se rend compte que le ratio Ti(III)/Ti(IV) est un paramètre très important puisque les proportions de phase sont très différentes pour chaque synthèse. Les diffractogrammes des échantillons de rutile (synthèse Ti(III)/Ti(IV)-A présentée sur la Figure 30) et d'anatase (synthèse de référence Ti(III)-C présentée sur la Figure 28) ont été ajoutés sur la figure pour faciliter la comparaison.

Le ratio inconnu se situe probablement entre les deux extrêmes présentés ici car le flacon était plus récent que celui de 2012 analysé, mentionné précédemment (entre 5 et 25 % de Ti<sup>4+</sup>). Avec ces expériences préliminaires, nous n'avons pas réussi à retrouver 100 % d'anatase.

Néanmoins ces expériences ont apporté quelques informations. La synthèse D, avec la plus grande quantité de Ti<sup>4+</sup>, est celle qui présente la plus grande proportion d'anatase. Cependant, il n'y a pas de tendance claire puisque la synthèse C à 17% montre moins d'anatase que la synthèse B à 12%. La phase brookite apparaît plus nettement que précédemment et vient compliquer l'analyse.

D'autres investigations avec d'autres pourcentages de Ti<sup>4+</sup> et des synthèses en fixant le pH et la concentration de chlorures doivent être menées pour compléter l'étude.



**Figure 31** : Diffractogrammes obtenus avec différentes quantités initiales de Ti<sup>4+</sup>, ajustées par des quantités de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les synthèses ont été réalisées à 160 °C pendant 1 h. L'échantillon 100 % rutile est en noir en bas du diagramme et l'échantillon 100 % anatase est en rouge en haut du diagramme. Les pics de diffraction de l'anatase, la brookite et du rutile sont indexés respectivement avec les cercles (●), les étoiles (★) et les triangles (▲).

### 3.2.7- Discussion bilan

Au regard de toutes ces synthèses, une tentative de rationalisation des résultats peut être proposée. Dans la partie précédente, nous avons vu que la synthèse par voie Ti(IV) donnait préférentiellement de l'anatase au lieu des autres phases. Cette dernière précipite donc plus rapidement.

Par analogie avec les synthèses de Ce(III), les synthèses par la voie Ti(III) font intervenir des phénomènes d'oxydation et de précipitation ce qui compliquent la rationalisation des résultats. Dans le cas du cérium et dans les conditions de synthèses utilisées dans ce travail, on passe toujours par un intermédiaire de type cérium (III). De la même manière, on pourrait s'attendre à passer par un intermédiaire de Ti(III) ou une phase mixte Ti(III)/Ti(IV). Cela implique une vitesse de précipitation plus élevée que la vitesse d'oxydation. Les phases qui contiennent du Ti(III) ou un mélange Ti(III)/Ti(IV) reportées dans la littérature sont les phases de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et les phases de Magnéli définies par la formule Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> ( $n = 4-9$ )<sup>40</sup>.

La phase Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une structure de type corindon et elle se transforme en rutile par calcination. Une publication a montré qu'à des températures de calcination faibles (400 °C), une infime partie peut se transformer en anatase<sup>41</sup>. La phase Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> existe à température ambiante sous une forme monoclinique avec une parenté structurale avec le rutile et se transforme donc en rutile après calcination. Un deuxième polymorphe existe de structure



pseudo-brookite (orthorhombique) qui comme son nom l'indique peut se transformer en brookite<sup>42</sup>. Les phases de Magnéli quant à elles se transforment toutes en rutile lors de traitements thermiques.

Le précipité noir qui se forme à partir de  $\text{pH} = 3$  a un diagramme DRX complexe où apparaissent certains pics caractéristiques des phases de Magnéli. Toutes ces phases sont réputées pour être très sensibles à l'oxydation et se transforment facilement en  $\text{TiO}_2$ . Cette analyse permet de mettre en évidence qu'aucune transformation en phase solide à partir d'une phase cristalline pure de  $\text{Ti(III)}$  ou mixte  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  ne permet de donner la phase anatase. Ceci explique donc que la phase anatase soit rarement obtenue dans les synthèses en étuve à moins de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dans les travaux de Magali Koeslch. Il reste tout de même la possibilité de passer par une espèce amorphe comme  $\text{Ti(OH)}_3$  qui peut se transformer à priori dans les trois phases.

Dans la série d'expériences réalisées à différentes températures, l'anatase est obtenue majoritairement à toutes les températures. La solution commerciale était vieille et comportait donc probablement une importante quantité de  $\text{Ti(IV)}$ . Les rendements des synthèses jusqu'à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  sont faibles, de l'ordre de  $30\%$ . Ces résultats tendent à montrer qu'une nucléation homogène à partir du  $\text{Ti(IV)}$  se produit directement, en formant la phase anatase. La couleur bleutée de la suspension peut probablement s'expliquer par une petite fraction de  $\text{Ti(III)}$  qui précipite soit sous une phase mixte soit une phase pure de  $\text{Ti(III)}$ . Le  $\text{Ti(III)}$  est plus soluble que le  $\text{Ti(IV)}$  dans les conditions de  $\text{pH}$  natif ce qui est un argument supplémentaire en faveur d'une nucléation directe sous forme d'anatase.

La température de  $160\text{ }^\circ\text{C}$  est alors la température idéale pour générer plus rapidement l'anatase que les autres phases. Il est intéressant d'ailleurs de noter que les rendements des synthèses à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  et  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sont légèrement supérieurs à celui obtenu à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  alors que les proportions des phases rutile et brookite sont plus importantes. Enfin, à  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , la température devient suffisante pour précipiter plus de  $\text{Ti(III)}$  (le rendement augmente significativement) et la phase rutile se forme. Pour les synthèses à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  dans ces conditions de  $\text{pH}$ , la voie  $\text{Ti(IV)}$  pourrait mener à des résultats sensiblement équivalents à ce que nous avons obtenu par la voie  $\text{Ti(III)}$  et il pourrait être intéressant de le tester.

L'augmentation du  $\text{pH}$  initial de synthèse se traduit par une augmentation des fractions de rutile et de brookite. Les surnageants étaient incolores à la fin des synthèses et les rendements sont donc proches de  $100\%$ . A  $\text{pH} = 2$ , si le composé noir est un composé d'intervalence, il est précurseur de phases de type Magnéli, elles-mêmes précurseurs de la phase rutile. Le résultat à  $\text{pH} = 1$  est plus difficile à expliquer car la phase anatase reste en grande proportion alors que tout le  $\text{Ti(III)}$  a réagi. Il est possible de passer par un intermédiaire solide contenant du  $\text{Ti(III)}$  (ou un mélange  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$ ) qui donnerait lieu à la phase anatase. Or, comme discuté précédemment, aucune phase cristalline de  $\text{Ti(III)}$  ou mixte  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  n'est précurseuse de cette phase et c'est donc nécessairement un précipité amorphe. La cinétique d'oxydation est également modifiée par les conditions initiales de  $\text{pH}$  puisque la suspension est blanche après la réaction à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  pour un  $\text{pH}$  initial de 1 (synthèse E). Une partie du  $\text{Ti(III)}$  pourrait d'abord s'oxyder en  $\text{Ti(IV)}$  puis cette fraction oxydée pourrait nucléer directement en anatase.



La modification de la rampe de température induit un léger changement de la distribution des phases. Des rampes plus lentes modifient l'évolution des rapports de sursaturation des différents équilibres de précipitation considérés ici. La formation d'anatase reste la plus rapide mais les cinétiques de précipitation des autres phases sont proches. Ceci est d'autant plus visible dans la synthèse en autoclave où les phases anatase et rutilite sont visibles dès 1 h. La proportion d'amorphe semble être plus importante à 2 h de réaction ce qui pourrait être le signe d'une nucléation supplémentaire. Un scénario où des premières nucléations entraînant la formation d'anatase et des phases de Ti(III) pures ou mixtes Ti(III)/Ti(IV) est plausible, ces dernières se transformant rapidement en rutilite. Ensuite, la fraction de Ti(III) restante pourrait précipiter sous la forme d'un amorphe qui se transformerait en rutilite ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la proportion de rutilite. Entre 6 h et 24 h, l'anatase peut également se transformer en rutilite par le traitement thermique.

Finalement, les synthèses avec la proportion de Ti(III) plus élevée semblent confirmer ce qui a été dit précédemment. En effet, cette fois, la proportion de Ti(IV) n'est pas suffisante pour avoir une nucléation directement sous forme d'anatase. Il y a donc passage exclusivement via un intermédiaire de Ti(III). Ce processus est du coup moins rapide ce qui se traduit par des rendements encore plus faibles, de l'ordre de 20 %. Le scénario proposé ici n'est toutefois qu'un ensemble d'hypothèses qui nécessiterait des compléments expérimentaux.

Cette voie de synthèse est donc très riche et elle pourrait permettre d'obtenir les trois phases en modifiant certains paramètres. Les échantillons d'anatase et de rutilite qui ont été obtenus vont être utilisés dans le Chapitre 4 et comparés aux échantillons obtenus par la voie Ti(IV). Pour augmenter le nombre de points de comparaison, nous avons également cherché à synthétiser une autre morphologie de rutilite et c'est l'objet de la sous partie suivante. Une évaluation des faces exposées des particules obtenues sera finalement réalisée pour conclure cette partie.

### 3.3) Synthèse de bâtonnets de rutilite en étuve

#### 3.3.1- Protocole

Le protocole de cette synthèse est directement tiré de la thèse de Magali Koelsch<sup>38</sup> :

*Un volume de 10 mL de la solution commerciale de  $TiCl_3$  est ajouté à 40 mL d'eau distillée. De la soude à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  est utilisée pour ajuster le pH initial à 4 (environ 16 mL). Le volume total est de 100 mL avec une concentration finale  $[Ti^{3+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . La suspension est ensuite placée à l'étuve à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 jours.*

*Les particules sont récupérées par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. 3 lavages à l'eau sont effectués. Le solide est finalement mis à sécher sous vide pendant 1 nuit et il est blanc après l'étape de séchage.*

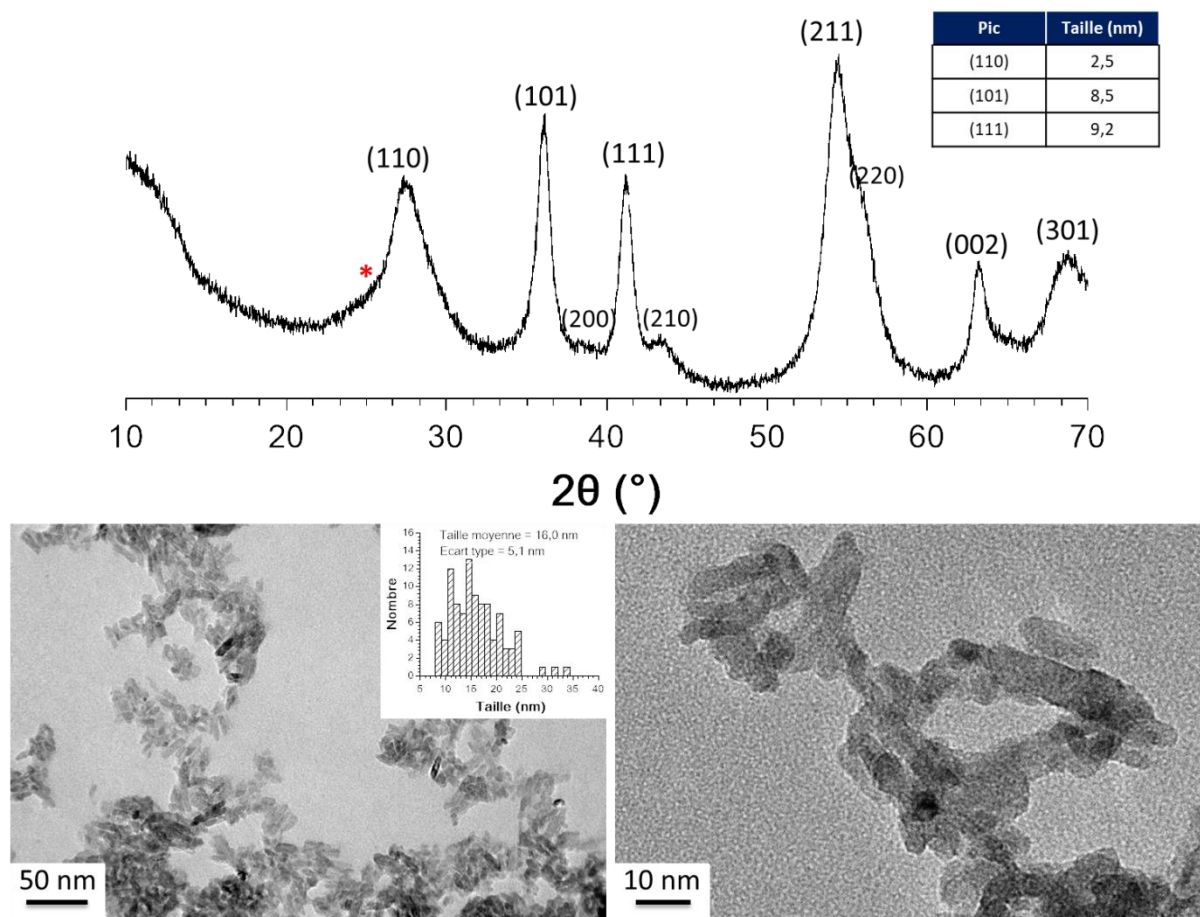
#### 3.3.2- Résultats

La suspension prend une couleur noire foncée, comme indiqué sur la Figure 24, lors de l'ajustement de pH. A la sortie, il existe un mélange entre solide blanc et bleu dans la suspension signe qu'une fraction du titane (III) s'est oxydé. Au fur et à mesure des lavages, le

Ti(III) s'oxyde progressivement. Le surnageant est incolore, un solide blanc est obtenu et le rendement de la synthèse est supérieur à 90%.

Nous avons obtenu grâce à cette synthèse des particules de rutile majoritaires (un peu d'anatase est détecté) comme présenté sur la Figure 32. En comparant au diagramme DRX des longs nano-bâtonnets de rutile, celui montre des pics très élargis notamment pour la contribution (110). Les tailles calculées par la méthode de Scherrer montrent une anisotropie de l'échantillon. Les clichés montrent des bâtonnets beaucoup plus petits que ceux obtenus aux micro-ondes avec une taille moyenne de 16 nm contre 82 nm. Cette gamme de taille n'est pas très courante pour des particules de rutile.

La phase rutile est obtenue très majoritairement grâce au fait que nous sommes à pH = 4 où un précipité noir est présent qui comporte des pics des phases de Magnéli en DRX qui donne lieu en s'oxydant à du rutile. Une reproduction de la synthèse a été menée pour valider ce protocole de synthèse et l'utiliser par la suite en tant qu'échantillon de TiO<sub>2</sub> pour la catalyse.

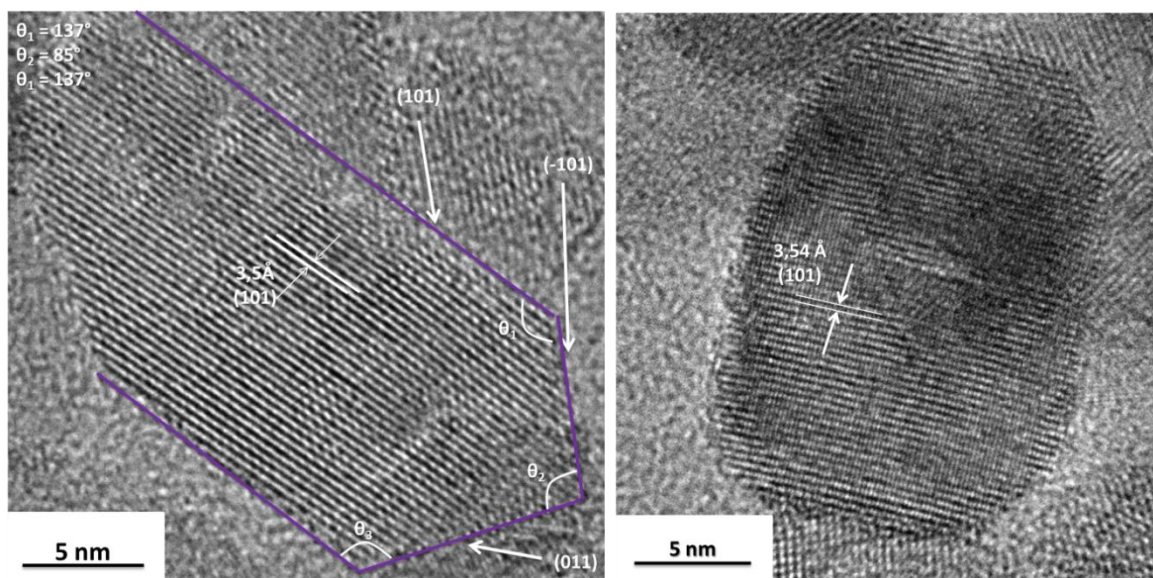


**Figure 32 :** Caractérisation des nanoparticules obtenues après la synthèse en étuve à 70 °C pendant 3 jours à pH = 4. En haut, diagramme DRX indexé avec la fiche JCPDS 00-021-1276 et les tailles calculées par la méthode de Scherrer sur certains pics. En bas, clichés MET représentatifs de l'échantillon à deux grossissements différents. La distribution de taille a été réalisée sur 100 particules.

### 3.4) Caractérisation des faces obtenues

Les échantillons de  $\text{TiO}_2$  ont été calcinés à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h comme ceux de la voie Ti(IV) avant de pouvoir être utilisés en catalyse. Nous avons évalué l'effet de cette étape de calcination sur les faces exposées par les échantillons.

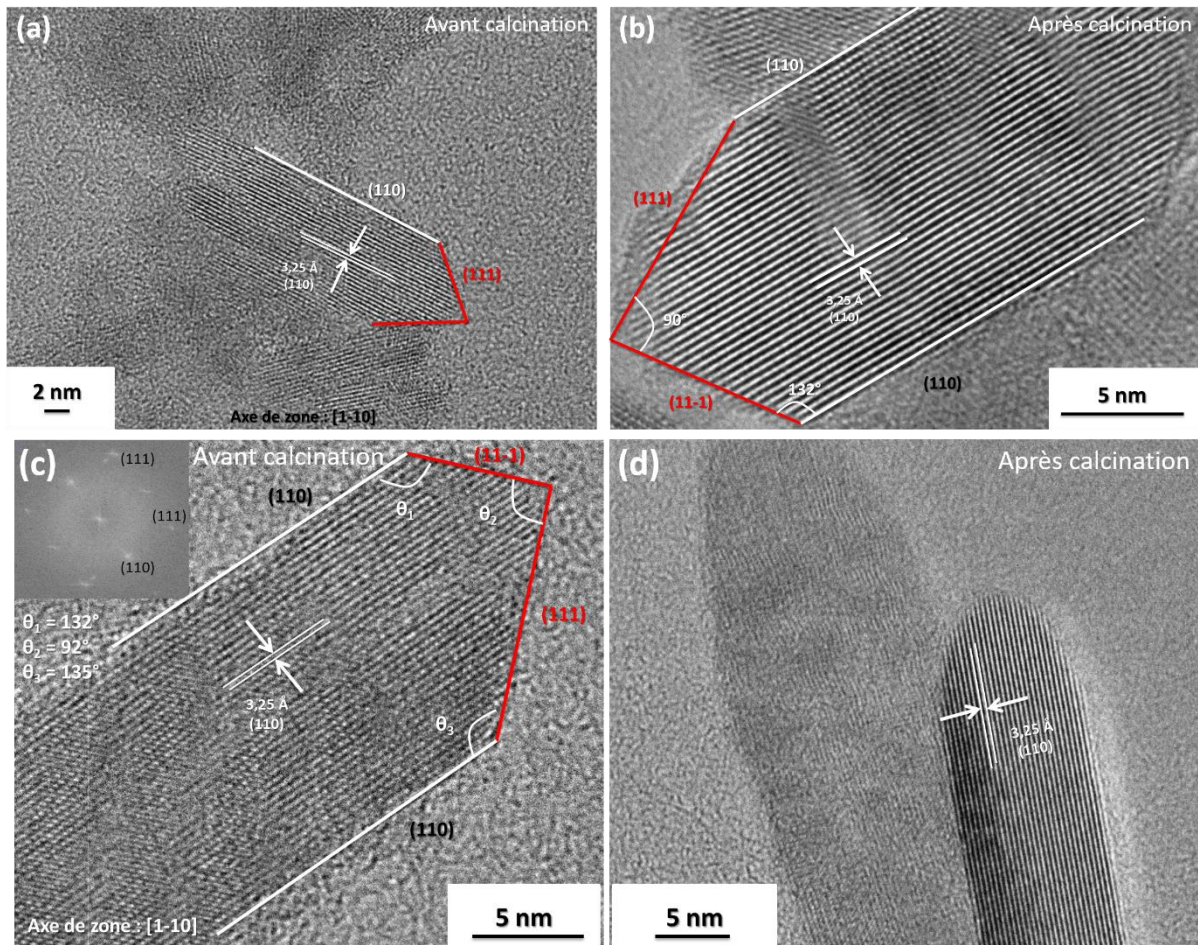
La morphologie de l'anatase obtenue pour la voie de synthèse Ti(III) a déjà été exposée précédemment (Figure 28), il s'agit d'octaèdres exposant des faces de type  $\{101\}$  tronqués par des faces  $\{001\}$  soit la morphologie classique de l'anatase. Les clichés haute résolution d'un échantillon après calcination sont montrés Figure 33. Le premier exemple montre une nanoparticule qui est toujours facettée après la calcination. Elle expose seulement des faces de type  $\{101\}$  et les faces  $\{001\}$  ne sont plus visibles. Le deuxième exemple, quant à lui, montre une particule où les faces sont moins bien définies qu'auparavant même si un certain rapport d'aspect est conservé. Beaucoup de particules présentent ce type de profil et certaines ont même complètement perdu l'anisotropie initiale. Les faces  $\{001\}$  ne semblent plus présentes après l'étape de calcination.



**Figure 33 :** Clichés MET haute résolution de l'échantillon d'anatase obtenus après calcination à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h.

Pour les échantillons de rutile obtenus par synthèse soit en étuve soit assistée par micro-ondes, la morphologie observée est identique dans les deux cas et est typique des bâtonnets de rutile (Figure 34). Il y a tout de même la présence de morphologies plus isotropes dans le cas du rutile synthétisé en étuve et la taille est différente. L'étape de calcination ne semble pas affecter sensiblement les échantillons, les faces exposées restent les mêmes. On peut noter tout de même que l'extrémité des particules devient arrondie pour les deux échantillons, ce qui est visible notamment sur le cliché (d).





**Figure 34 :** Clichés MET haute résolution obtenus pour les échantillons de rutile avec (a-b) échantillon de rutile synthétisé en étuve à 70 °C pendant 3 jours avant et après calcination et (c-d) échantillon de rutile synthétisé aux micro-ondes à 160 °C pendant 1 h avant et après calcination.

## 3.5) Bilan

### Voie Ti(IV)

- Particules d'anatase à toutes les températures
- Obtention de nano-bâtonnets exposant des faces {100} à 200°C
- Problème de reproductibilité à des températures plus faibles

### Voie Ti(III)

- Mise en évidence de l'impact du ratio Ti(III)/Ti(IV)
- Le passage par une phase intermédiaire de Ti(III) mène aux phases de rutile et brookite
- Le passage aux micro-ondes change la distribution des phases
- Obtention de nanoparticules d'anatase de morphologie typique exposant majoritairement des faces {101}.
- Obtention de nano-bâtonnets de rutile exposant des faces {110}

En conclusion sur ce travail, les synthèses de  $\text{TiO}_2$ , à l'instar de celle de  $\text{CeO}_2$ , nous ont posé de nombreuses difficultés pour obtenir des synthèses robustes et reproductibles. Avec les contraintes définies initialement, la voie de synthèse à partir de Ti(III) s'est montré tout aussi riche que celle de Ce(III) et elle a permis l'obtention de phases d'anatase et de rutile en partant de précurseurs moléculaires. Pour que la compréhension du système soit améliorée, des expériences complémentaires sont requises notamment en faisant varier le ratio Ti(III)/Ti(IV) et en contrôlant précisément le pH et le taux de  $\text{Cl}^-$ . Dans tous les cas, une connaissance systématique de ce ratio est nécessaire pour essayer de prévoir le résultat de la distribution de phase. Les solutions commerciales doivent être conservées dans de bonnes conditions pour limiter le vieillissement et assurer une bonne reproductibilité. A cause des problèmes rencontrés, nous n'avons pas encore pu développer de synthèses en flux continu à l'écriture de ce manuscrit mais la voie Ti(III) semble prometteuse.

Les échantillons d'anatase de la voie Ti(III) ont été retenus pour les études de catalyse, malgré les problèmes de reproductibilité rencontrés, car ils présentent une morphologie et donc des faces exposées différentes de la voie Ti(IV). Les échantillons de rutile synthétisés vont permettre une comparaison entre les deux phases lors des tests en catalyse. Le Tableau 11 résume les différentes caractéristiques des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . La surface spécifique des échantillons a été déterminée par la physisorption d'azote.

Phase	Voie de synthèse	Taille selon la grande longueur (nm)	Faces exposées	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Anatase	Ti(IV)	15,6 nm ( $\sigma = 5,8$ nm)	{100}, {101}, {001}	131
Anatase	Ti(III)	14,2 nm ( $\sigma = 4,6$ nm)	{101}, {001}	126
Rutile	Ti(III)-micro-onde	82,0 nm ( $\sigma = 39,0$ nm)	{110}, {111}	48
Rutile	Ti(III)-étuve	16,0 nm ( $\sigma = 5,6$ nm)	{110}, {111}	198

**Tableau 11 : Résumé des caractéristiques des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> obtenues lors de ce travail qui seront utilisées en catalyse**



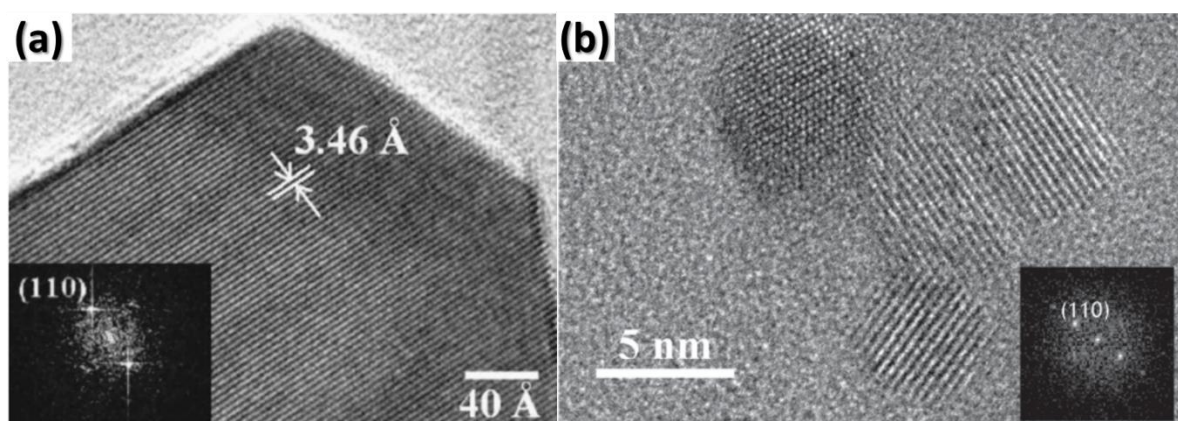
### III- Synthèses de dioxyde d'étain

#### 1) Etat de l'art sur les synthèses de SnO<sub>2</sub>

De nombreux polymorphes existent pour le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) mais seule la phase cassitérite va nous intéresser dans ce travail, les autres étant obtenues dans des conditions de haute pression<sup>43</sup>. Cette phase cassitérite est isostructurale de la phase quadratique de rutile (groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mm). Cet oxyde est particulièrement utilisé pour des applications en tant que capteurs grâce à ces remarquables caractéristiques comme sa haute sensibilité, sa versatilité et son faible coût. Il est également utilisé en catalyse en combinaison avec d'autres oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, RuO<sub>2</sub>...) <sup>44,45,46</sup> ou des métaux nobles (Pt, Au, Pd...) <sup>47,48</sup>.

Contrairement aux oxydes CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, il existe moins d'exemples de synthèses en solution menant à des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> dans la littérature. En effet, le SnO<sub>2</sub> massif est souvent utilisé pour les applications de capteurs<sup>43</sup>. Néanmoins, depuis la fin des années 1990, de nombreux groupes ont développé des synthèses de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> pour essayer d'améliorer les propriétés obtenues.

Parmi la large variété de méthodes de synthèse, les synthèses hydrothermales conventionnelles et assistées par micro-ondes ont permis d'obtenir des nanoparticules de morphologies diverses comme des nano-bâtonnets<sup>49,50</sup>, des nano-feuillets<sup>51</sup> ou encore des particules plus isotropes<sup>52,53</sup>. Le TiO<sub>2</sub> rutile croît préférentiellement selon l'axe c, où les chaînes d'octaèdres partagent des arêtes et il est donc possible que le SnO<sub>2</sub> montre des comportements similaires. Les faces généralement exposées par les particules de SnO<sub>2</sub> sont de type {110} < {100} < {101} < {001}, par ordre énergétique<sup>54,55</sup>. La face {001} est beaucoup plus énergétique tandis que les trois autres ont des stabilités proches. On retrouve ainsi de nombreuses morphologies pour SnO<sub>2</sub>. Néanmoins, les faces de type {110} sont largement majoritaires donnant par exemple lieu à des nano-bâtonnets.

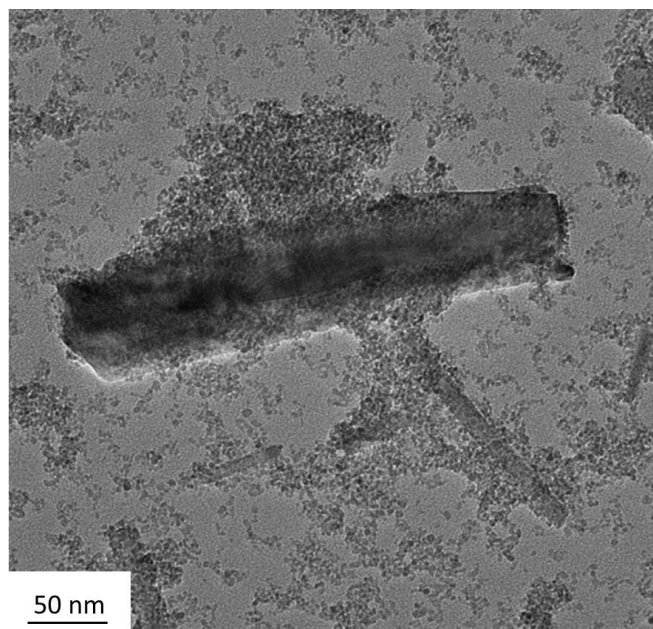


**Figure 35 :** Exemples de synthèses de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> avec (a) en présence de NaOH et (b) en présence de NH<sub>3</sub>. D'après Tremel et al<sup>56</sup> et Chaudhuri et al<sup>57</sup>

Dans les synthèses hydrothermales présentées dans la littérature, l'utilisation de NaOH donne lieu à la formation de nano-bâtonnets très bien facettés exposant majoritairement des faces latérales {110} (Figure 35-(a)) et qui croissent selon la direction [001] perpendiculaire à la direction [110]. Beaucoup d'études semblent conclure que ceci est lié à un effet des anions OH<sup>-</sup> sur la croissance des nanoparticules mais une étude de Birkel et al<sup>56</sup> a montré que ce sont

plutôt les cations qui jouent un rôle dans la formation des nano-bâtonnets puisque l'utilisation de bases comme LiOH, CsOH, etc.. donne des résultats bien différents. Un exemple est montré sur la Figure 35–(b), où des nanoparticules de 5 nm en milieu  $\text{NH}_3$  sont synthétisées. En parallèle, des synthèses dans l'acide comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont montré qu'il était possible d'obtenir également des nano-bâtonnets<sup>58</sup>.

Il existe des exemples dans la littérature de synthèses en flux continu de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  par des voies conventionnelles. Le groupe d'Iversen<sup>59</sup> a réalisé des synthèses de  $\text{SnO}_2$  dans un mélange eau/isopropanol par un passage successif sur deux réacteurs pour des temps de résidence de 90 s et 40 s respectivement pour deux températures entre 150 °C et 300 °C. Un échantillon présente différentes morphologies et tailles de nanoparticules à cause des nucléations multiples dans les deux réacteurs et probablement à cause de nucléations hétérogènes (Figure 36). Néanmoins cette synthèse est prometteuse puisque des particules peuvent être obtenues avec des temps de résidence très courts.



**Figure 36 :** Nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  obtenues par le procédé en flux continu à 300 °C à partir de  $\text{SnCl}_4$  dans un mélange eau/isopropanol. D'après Iversen et collaborateurs<sup>59</sup>.

Les synthèses assistées par micro-ondes ont permis de diminuer drastiquement les temps de réaction permettant de préparer des petites particules isotropes en 15 min<sup>53</sup> ou des nano-bâtonnets<sup>50</sup> et elles améliorent significativement les rendements. Dans ce travail, nous avons cherché à utiliser les synthèses les plus simples possibles en partant d'un précurseur dans l'eau et de réaliser une thermohydrolyse pour commencer. Etant donné que la littérature fait apparaître que les synthèses en milieu acide sont possibles, nous avons souhaité conserver une solution limpide, où l'étain est sous forme de précurseurs moléculaires, pour pouvoir réaliser des suivis *in-situ* de la formation des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  dont les résultats seront discutés dans le Chapitre 3.

## 2) Synthèses en réacteur fermé

### 2.1) Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse peut être décrit comme suit :

Dans une synthèse type, 3,498 g de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  est dissout dans 100 mL d'eau distillée pour obtenir une concentration  $[\text{Sn}^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après la dissolution totale du précurseur, la solution est introduite dans des réacteurs en Téflon et placée au sein du four à micro-ondes multimode (Synthos3000, Anton Paar). Sous agitation, la solution est chauffée pendant 1 h sur une gamme de température variable (60 °C-140 °C) avec une rampe de température de 30 °C.min<sup>-1</sup>.

A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont réalisés. Finalement, le solide est mis à sécher sous vide pendant 1 nuit à température ambiante.

Synthèse	pH initial	Température de chauffage (°C)	Couleur avant chauffage	Couleur après chauffage	pH surnageant	Rendement (%)
Sn(IV)-Batch-A	0,40	60 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	-	40
Sn(IV)-Batch-B	0,62	80 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,62	100
Sn(IV)-Batch-C	0,53	120 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,51	100
Sn(IV)-Batch-D	0,56	140 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,53	100

Tableau 12 : Synthèses assistées par micro-ondes à partir d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5 $\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Sn}^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différentes températures pendant 1 h.

### 2.2) Résultats de la synthèse type

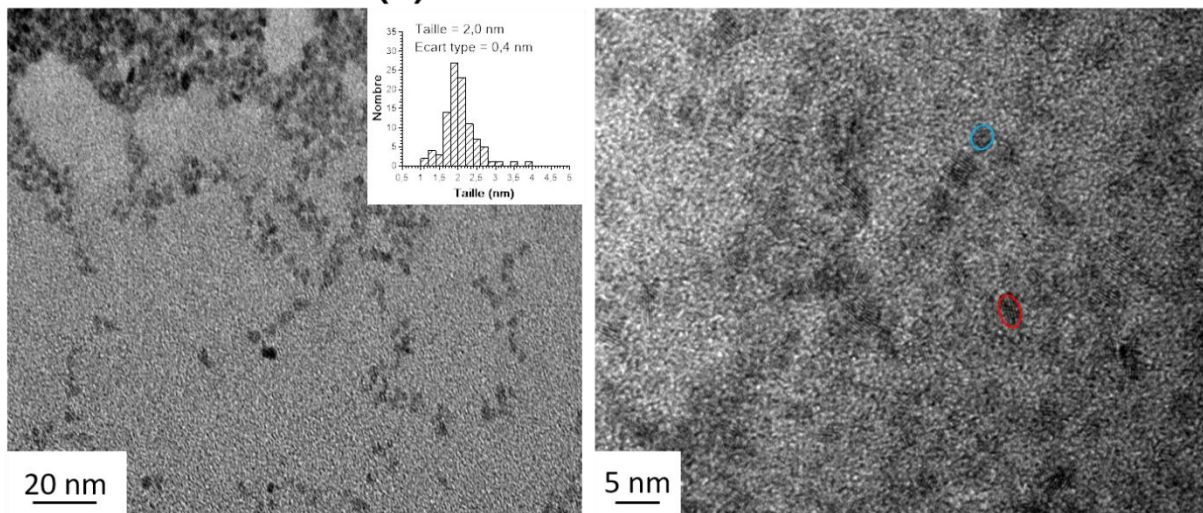
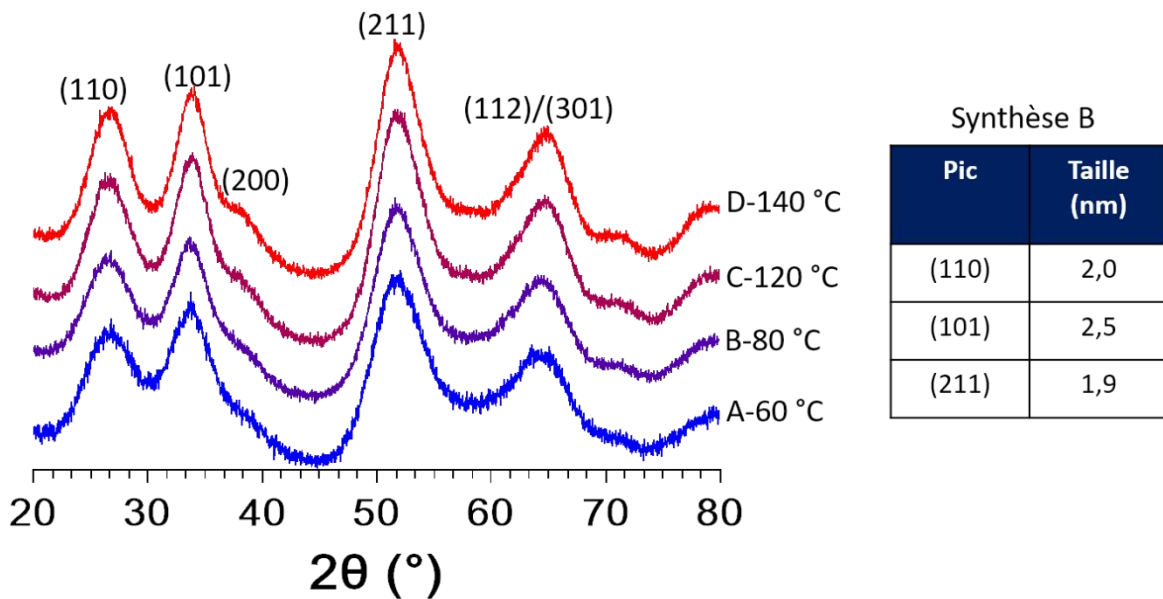
Le protocole décrit ci-dessus est simple et il a permis d'obtenir des informations préliminaires sur les synthèses de nanoparticules qui peuvent être obtenues par cette méthode. Tout d'abord, toutes les solutions sont limpides à l'état initial et deviennent troubles après le chauffage. Aucune modification significative de la valeur de pH avant et après traitement thermique n'est observée. Un solide blanc, caractéristique de  $\text{SnO}_2$  a systématiquement été obtenu. Le rendement obtenu pour la synthèse réalisée à 60 °C est de l'ordre de 40% contre 100% pour les autres.

Les solides ont été caractérisés par DRX et MET (Figure 37). Les diagrammes DRX sont strictement identiques pour toutes les températures considérées. Ils peuvent être indexés par la fiche JCPDS 00-041-1445 de la structure cassitérite (de type rutile). L'élargissement des pics est caractéristique de petites nanoparticules. Le calcul des tailles de cristallites, par la méthode de Scherrer, pour l'échantillon préparé à 80 °C montre un ordre de grandeur de 2 nm pour les pics considérés ici.



Des petites nanoparticules de taille moyenne 2,4 nm, monodisperses, sont observées sur les clichés de MET, ce qui confirme l'ordre de grandeur trouvé par la méthode de Scherrer. Ces particules sont cristallines et des distances interfranges caractéristiques de plans {110} peuvent être observées. Certaines publications reportent également des synthèses de petites nanoparticules de SnO<sub>2</sub> cassitérite (4-5 nm), préparées par micro-ondes<sup>53,60</sup> ou par synthèses hydrothermales conventionnelles<sup>60</sup>.

Un examen attentif des clichés de MET semble montrer la présence de particules complètement sphériques et isotropes (cercle bleu sur le cliché) tandis que d'autres semblent légèrement allongées (cercle rouge). Ce résultat avait déjà été observé dans la littérature (Figure 35).



**Figure 37 :** Caractérisation par diffraction des rayons X des synthèses obtenues entre 60 °C et 140 °C en haut (le tableau correspond aux tailles de cristallites calculées par la méthode de Scherrer pour l'échantillon B) ; en bas, exemple de clichés MET pour des nanoparticules synthétisées à 80 °C à deux grossissements différents. Le cercle bleu montre une particule de morphologie sphérique et l'ellipse rouge une particule de morphologie plutôt allongée. La distribution de taille a été obtenue sur 100 particules.

Le fait d'obtenir un diagramme DRX identique pour toutes les températures considérées ainsi que des petites nanoparticules est le témoignage d'une nucléation explosive

dans le système. L'hypothèse d'une nucléation dès les premiers instants de chauffage est plausible. La gamme de pH où  $\text{Sn}^{4+}$  existe sous forme d'espèces moléculaires dans l'eau est très restreinte. Le produit de solubilité de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  est  $10^{-56}$  à  $25^\circ\text{C}$ <sup>61</sup> et un rapide calcul montre que le pH de précipitation de  $\text{Sn}^{4+}$  dans ces conditions est de 0,25. Nous sommes légèrement au-dessus de cette valeur ce qui signifie que l'ion stannique devrait précipiter. La solution est à la limite de stabilité puisqu'elle devient trouble après quelques jours d'agitation à température ambiante. Le traitement par les micro-ondes permet de récupérer les particules rapidement avec des rendements proches de 100 % à partir de  $80^\circ\text{C}$ .

Nous avons majoritairement travaillé à cette dernière température (et surtout en dessous de  $100^\circ\text{C}$ ) dans la suite du travail puisque cela permet de développer une synthèse en flux continu sans avoir à pressuriser le système.

Pour essayer d'obtenir d'autres morphologies, nous avons exploré l'effet de quelques paramètres sur cette synthèse et ils sont exposés et discutés dans la sous partie suivante.

### 2.3) Influences de quelques paramètres

#### 2.3.1- Synthèses en présence d'acide chlorhydrique

##### a) Protocole

Dans la littérature, de nombreux exemples de synthèse permettent d'obtenir des nano-bâtonnets. Notamment, Ye et Xi<sup>62</sup> propose une synthèse en autoclave à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 h en présence d'urée et d'acide chlorhydrique. Nous avons adapté ce protocole en réalisant des synthèses sans urée :

*Dans une synthèse type, 0,47 g de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  est dissout dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (entre  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour obtenir une concentration  $[\text{Sn}^{4+}] = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Après la dissolution totale du précurseur, la solution est introduite dans des réacteurs en Téflon et placée au sein du four à micro-ondes multimode (Synthos3000, Anton Paar). Sous agitation, la solution est chauffée pendant 1 h sur **une gamme de température variable ( $80^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ ) avec une rampe de température de  $30^\circ\text{C.min}^{-1}$ .***

*A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont réalisés. Finalement, le solide est mis à sécher sous vide pendant 1 nuit à température ambiante.*

Synthèse	[Sn <sup>4+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	pH initial	Température de chauffage (°C)	Temps de chauffage	Couleur avant chauffage	Couleur après chauffage	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Sn(IV)-Batch-HCl-A	6,8.10 <sup>-3</sup>	0,57	0,28	90 °C	1h	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,63	Blanche	60
Sn(IV)-Batch-HCl-B	0,1	0,5	0,15	80 °C	1h	Incolore (limpide)	Incolore (limpide)	0,20	-	-
Sn(IV)-Batch-HCl-C	0,1	0,5	0,02	80 °C	2h	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,47	Blanche	13%
Sn(IV)-Batch-HCl-D	0,1	1	-	140 °C	1h	Incolore (limpide)	Incolore (limpide)	-	-	-
Sn(IV)-Batch-HCl-E	0,1	1	-	200 °C	1h	Incolore (limpide)	Incolore (limpide)	-	-	-

**Tableau 13 : Récapitulatif des synthèses assistées par micro-ondes à partir d'une solution de SnCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O ([Sn<sup>4+</sup>] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) en présence d'acide chlorhydrique.**

### b) Résultats

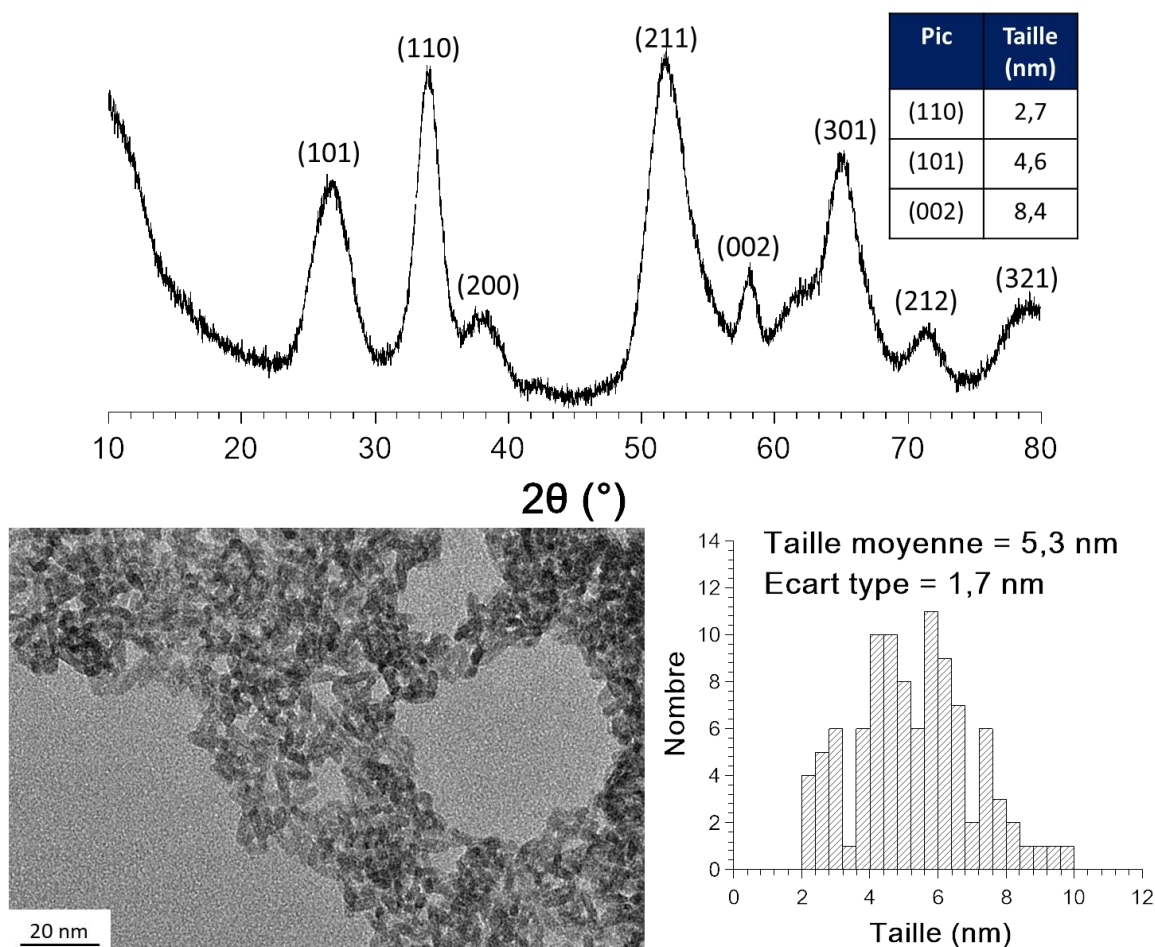
La synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-A est celle qui se rapproche le plus de la publication de Ye et Xi. Le pH initial de la solution est d'environ 0,3 et le traitement thermique à 90 °C donne lieu à une suspension trouble. Le solide récupéré est blanc et le rendement de l'ordre de 60%. La solubilité de l'étain est meilleure dans ces conditions, de par l'effet des conditions plus acides mais aussi grâce à la présence de concentrations supérieures en ions chlorures (qui peuvent jouer le rôle de complexant) ce qui explique le rendement plus faible en comparaison aux synthèses présentées dans le Tableau 12.

Le diffractogramme s'indexe une nouvelle fois avec la phase cassitérite (Figure 38). De plus, l'aspect général du diagramme est caractérisé par des pics moins larges que ceux de la Figure 37. L'analyse par la méthode de Scherrer montre une longueur plus importante selon la direction [001] (le calcul sur le pic (200) n'a pas pu être fait). La MET montre une taille moyenne de 5,3 nm ( $\sigma = 1,7$  nm), inférieure à ce qui a été calculé par la méthode de Scherrer sur le pic (002). Cette incohérence provient de la difficulté à mesurer la taille des nanoparticules sur les clichés obtenus et des incertitudes liées au fit du pic (002). Néanmoins, les clichés font apparaître des particules allongées et on obtient alors des bâtonnets avec un rapport (002)/(110) de 3,1.

La distribution de taille montre que l'échantillon est polydisperse puisque des tailles entre 2 et 10 nm ont été mesurées.

Cette synthèse permet de produire des particules anisotropes. Nous avons alors cherché à revenir à une concentration plus élevée en étain en repassant à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et à un chauffage à 80 °C pour comparer avec la partie 2.2) (synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-B). La solution après 1 h de réaction est toujours limpide. Il faut au minimum deux heures de réaction pour obtenir une solution turbide et récupérer les particules avec un rendement de seulement 13% (synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-C). Le pH mesuré pour ce type de solutions est entre 0 et 0,1 donc cette fois, la solubilité de l'étain est plus élevée et la cinétique de formation des particules est plus lente.



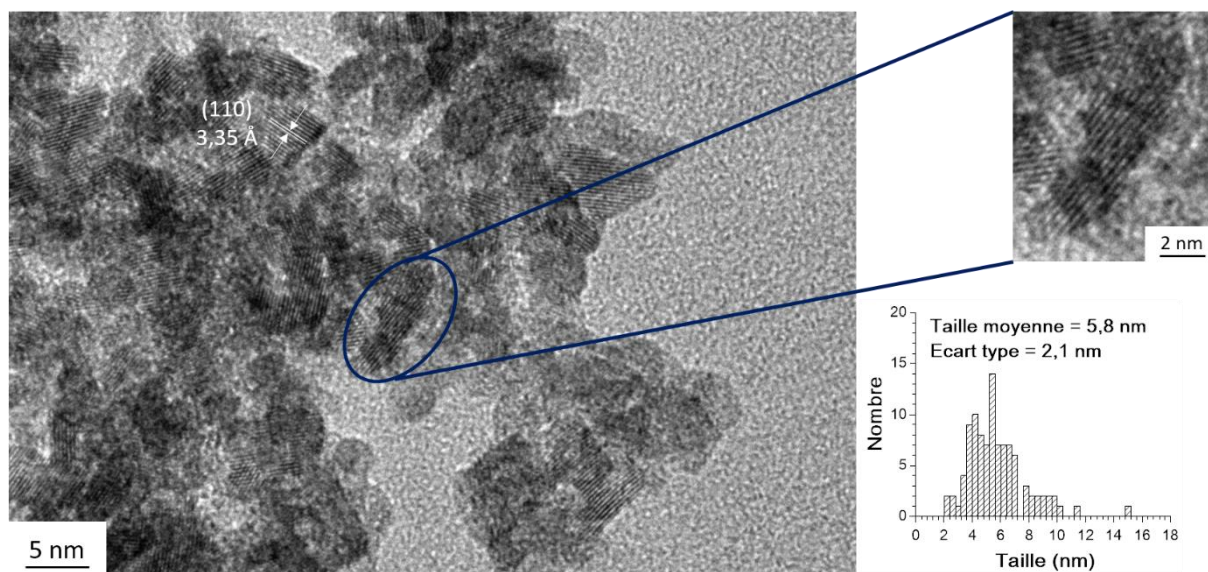


**Figure 38** : Caractérisations des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> synthétisées à 90 °C pendant 1 h (synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-A). En haut, diagramme DRX (indexé avec la fiche JCPDS 00-041-1445) et en bas cliché MET associé. La distribution de taille a été obtenue sur 100 particules.

Les résultats obtenus à 80 °C après 2 h de réaction montrent des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus sur la Figure 38. Par contre, cette fois, certains clichés semblent montrer un mécanisme d'agrégation orientée comme l'illustre la Figure 39. Cela ressemble fortement à ce qui est mis en évidence dans la publication d'origine<sup>62</sup>. De plus, les distances interfranges indiquent que les faces latérales sont de type {110}. Nous ne pouvons pas conclure à ce stade sur le mécanisme et nous en rediscuterons dans le Chapitre 3 grâce aux analyses *in situ* réalisées au synchrotron.

Des essais avec des concentrations supérieures ou égales à 1 mol.L<sup>-1</sup> n'ont pas permis de récupérer des particules et ce même à 200 °C (synthèses Sn(IV)-Batch-HCl-D et E).

Sur la base de ces résultats où nous avons pu obtenir des particules anisotropes dans des conditions acides, nous avons essayé de nous rapprocher de la publication de Ye et Xi<sup>62</sup> en rajoutant de l'urée dans la solution.



**Figure 39** : Exemple de cliché MET des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> obtenus après 2 h de synthèse à 80 °C pour des concentrations de [Sn<sup>4+</sup>] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et [H<sup>+</sup>] = 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (synthèse Sn(IV)-batch-HCl-C). Ce cliché illustre un exemple d'agrégation orientée. La distribution de taille a été obtenue sur 100 particules.

### 2.3.2- Synthèse en présence d'urée

#### a) Protocole

0,14 g de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O est dissout dans 30 mL d'eau distillée. Ensuite 2,85 mL d'une solution commerciale de HCl sont ajoutés à la solution et enfin 1,42 g d'urée. Les concentrations obtenues dans la solution sont [Sn<sup>4+</sup>] = 6,8\*10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, [urée] = 0,395 mol.L<sup>-1</sup> et [H<sup>+</sup>] = 0,57 mol.L<sup>-1</sup>. Après la dissolution totale du précurseur, la solution limpide et incolore est introduite dans des réacteurs en Téflon et placée au sein du four à micro-ondes multimode (Synthos3000, Anton Paar). Sous agitation, la solution est chauffée pendant 1 h entre 90 °C et 120 °C avec une rampe de température de 30 °C.min<sup>-1</sup>.

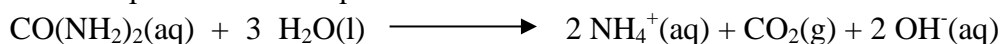
A la sortie du réacteur, le solide est récupéré par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont réalisés. Finalement, le solide est mis à sécher sous vide pendant 1 nuit à température ambiante.

Synthèse	[Sn <sup>4+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[urée] (mol.L <sup>-1</sup> )	pH initial	Température de chauffage (°C)	Couleur avant chauffage	Couleur après chauffage	pH surnageant	Couleur du solide	Rendement (%)
Sn(IV)- Batch-HCl- urée-A	6,8.10 <sup>-3</sup>	0,57	0,395	0,63	90 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,57	Blanche	41,5
Sn(IV)- Batch-HCl- urée-B	6,8.10 <sup>-3</sup>	0,57	0,395	0,49	100 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,73	Blanche	61,5
Sn(IV)- Batch-HCl- urée-C	6,8.10 <sup>-3</sup>	0,57	0,395	0,53	120 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	0,65	Blanche	71,5
Sn(IV)- Batch-HCl- urée-D	0,1	0,57	0,395	0,49	100 °C	Incolore (limpide)	Incolore (limpide)	0,47	-	-
Sn(IV)- Batch-HCl- urée-E	0,1	0,57	5,82	1,2	100 °C	Incolore (limpide)	Blanc laiteux	7,76	Blanche	79

**Tableau 14 :** Résumé des synthèses assistées par micro-ondes à partir d'une solution de SnCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O ([Sn<sup>4+</sup>] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) en présence d'acide chlorhydrique et d'urée.

### b) Résultats

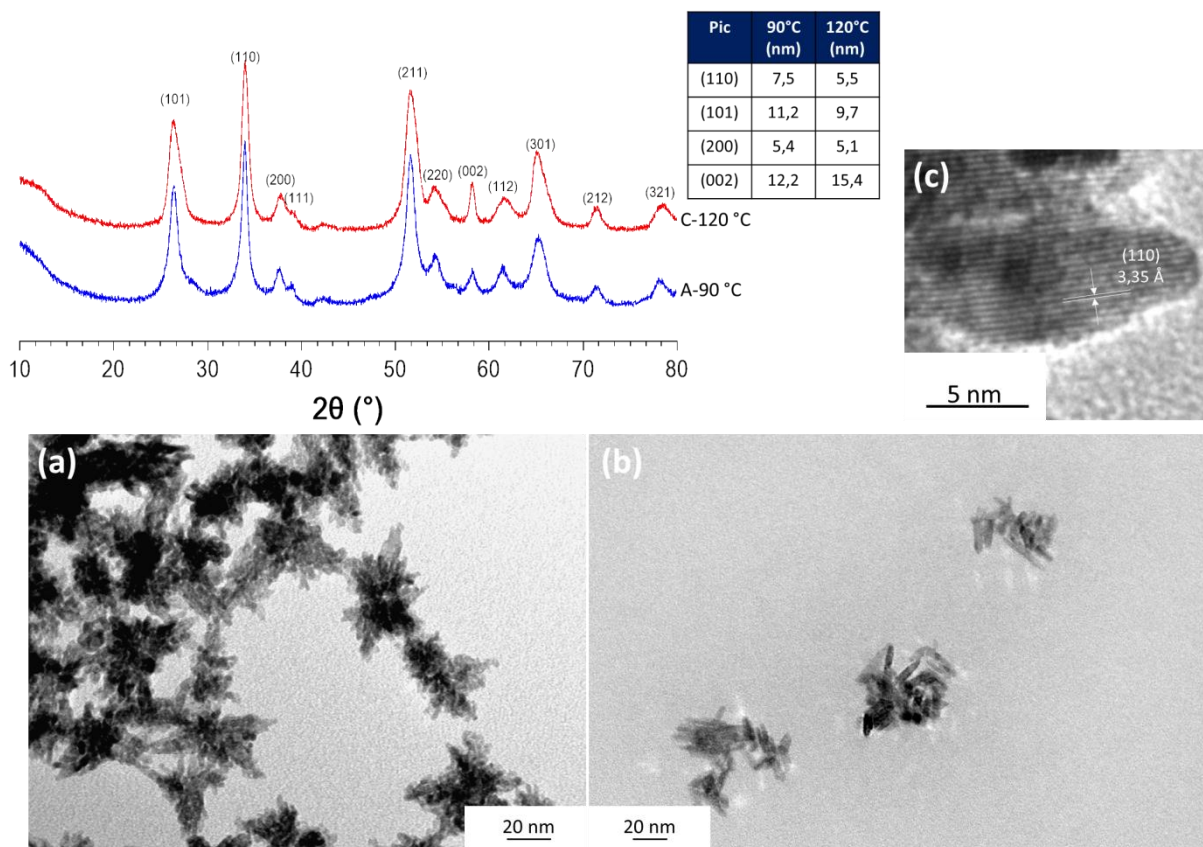
L'urée peut jouer ici un double rôle. Tout d'abord, elle peut jouer le rôle de base retard en se décomposant selon l'équation ci-dessous :



Elle peut également jouer le rôle de complexant de l'étain ce qui va augmenter la solubilité de ce dernier. Pour la première synthèse (Sn(IV)-Batch-HCl-urée-A), directement comparable à la synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-A du Tableau 13, le rendement est plus faible, de l'ordre de 40 % contre 60 %. De plus, la valeur du pH du surnageant de la synthèse en présence d'urée est à peine plus élevée que la valeur initiale, signe que l'urée ne se décompose pas beaucoup dans ces conditions et qu'il joue probablement le rôle de complexant.

Les diagrammes DRX des synthèses Sn(IV)-Batch-HCl-urée-A, B et C sont présentés sur la Figure 40. Ils ne présentent que des pics caractéristiques de la phase cassitérite. L'élargissement est comparable aux synthèses réalisées dans HCl de la sous partie précédente (le diffractogramme de la synthèse B est presque superposable à celui de la Figure 38). En calculant la taille des cristallites par la méthode de Scherrer, on constate également une anisotropie des particules selon la direction [001]. Les tailles de cristallites montrent des rapports grande/petite longueurs ((002)/(110)), de 1,6, 2,8 et 2,8 pour les synthèses à 90 °C, 100 °C et 120 °C respectivement, ce qui est légèrement plus faible que les synthèses dans HCl seul.

Les clichés MET montrent que les synthèses A et C présentant aussi des particules allongées (Clichés (a) et (b)) qui exposent des plans {110} sur les faces latérales (clichés (c) de la Figure 40). Dans la synthèse à 90 °C, les nano-bâtonnets s'assemblent de façon particulière formant des structures qui ressemblent à des flocons. Des exemples similaires ont déjà été reportés dans la littérature<sup>58</sup>. A 120 °C, il ne semble pas y avoir ce genre d'assemblage.



**Figure 40** : En haut, diffractogramme (indexé avec la fiche JCPDS 00-041-1445) des synthèses de nanoparticules en présence d'urée à 90 °C (bleu) et à 120 °C (rouge). Le tableau correspond aux calculs de taille de cristallites calculées par la méthode de Scherrer. En bas, clichés MET avec (a) la synthèse A à 90 °C, (b) la synthèse C à 120 °C et (c) un exemple de particule à haut grossissement préparée à 120°C.

Dans la publication de référence<sup>62</sup>, ils obtiennent également des nano-bâtonnets de taille similaire qui croissent selon la direction [001] après 24 h de synthèse et ils réalisent un suivi cinétique qui permet de montrer un mécanisme d'agrégation orientée. Au bout d'une heure de synthèse hydrothermale, ils n'ont observé la présence que de petites nanoparticules, de morphologie isotrope. Dans le cas de nos synthèses, nous n'avons pas observé en microscopie de clichés indiquant un mécanisme d'agrégation orientée. Donc soit ce mécanisme est accéléré dans le réacteur micro-onde soit il y a passage par un mécanisme de dissolution-précipitation puisque la solubilité de l'étain n'est pas si faible dans ces conditions (l'urée se décompose peu et joue donc le rôle de complexant).

Dans de telles gammes de concentration, la quantité de matériau récupérée n'est pas suffisante. Nous avons donc tenté de nous ramener à une concentration à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en conservant le ratio initial Sn/urée (synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-urée-E). La quantité initiale d'urée était très élevée (5,83 mol.L<sup>-1</sup>) et le pH initial égal à 1,2. Dans ces conditions, l'étain n'est plus du tout soluble et nous avons obtenu des particules isotropes comme dans la partie 2.2). Cette expérience semble donc confirmer le passage par une dissolution-précipitation lorsque des particules anisotropes sont formées.

En essayant de garder la concentration initiale en urée comme décrit dans le protocole tout en gardant [Sn<sup>4+</sup>] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, la solution reste limpide après le traitement thermique et ce même si la température est montée à 100 °C (synthèse Sn(IV)-Batch-HCl-urée-D). Rajouter



plus d'ions stanniques dans la solution acidifiée légèrement le milieu et on peut supposer que cette fois la solubilité est trop importante pour précipiter à cette température.

En conclusion, ces synthèses de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> en réacteur fermé sont reproductibles et elles peuvent être menées à une température inférieure à 100 °C. De plus, une versatilité d'objets est obtenue en contrôlant précisément les paramètres physico-chimiques. Ces synthèses se sont donc naturellement révélées au cours de cette thèse comme étant de choix pour réaliser les premiers développements de synthèses en flux continu. Nous nous sommes surtout concentrés sur des synthèses sans urée pour simplifier le système. Nous allons tout d'abord présenter le set-up expérimental que nous avons utilisé pour ce type de préparation et nous ferons ensuite une comparaison entre ce qui a été obtenu en réacteur fermé et les procédés en flux continu.

### 3) Synthèses en flux

#### 3.1) Présentation du set-up expérimental

Pour réaliser nos synthèses assistées par micro-ondes en flux continu, nous avons au laboratoire un appareil particulier qui est présenté Figure 41. Ce four à micro-ondes a été désigné par la société SAIREM basée à Lyon. C'est un four à micro-ondes monomode qui fonctionne à 2,45 GHz ( $\lambda = 12,2$  cm) dans lequel la température est mesurée à l'aide d'une fibre optique directement à l'intérieur du réacteur. La cavité fait 9,5 cm de hauteur et 6 cm de diamètre intérieur. Un miroir métallique est présent au bout du guide d'ondes pour minimiser la partie du rayonnement réfléchi et donc maximiser l'absorption du rayonnement par l'échantillon. Ce four à micro-ondes permet de faire des synthèses en mode continu ou non. Il est présenté sur la Figure 41 en mode flux continu. Grâce à sa taille réduite, il peut être transporté assez facilement.

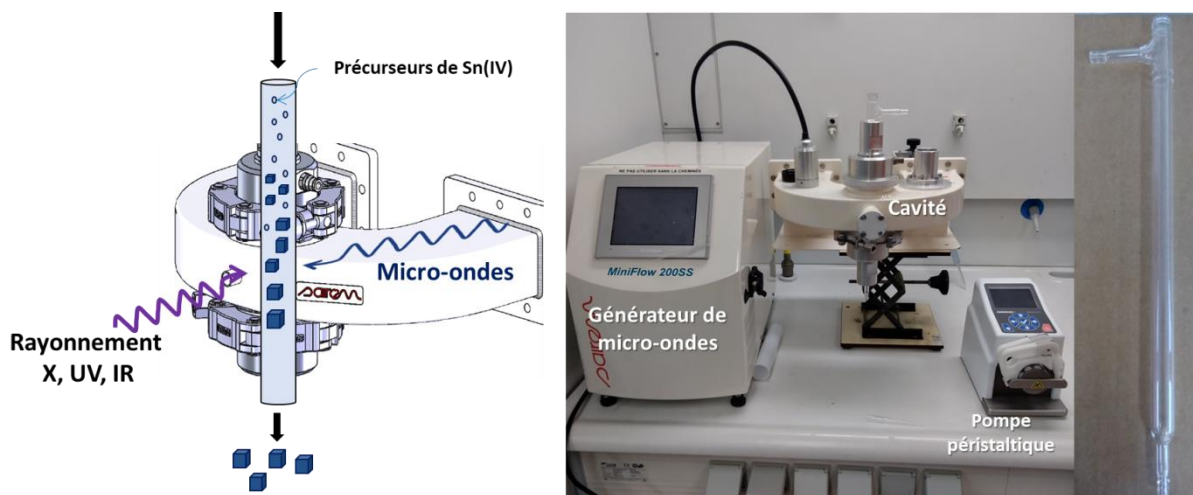
Il présente une ouverture au centre de la cavité qui peut être mise à profit de deux façons : (i) en réalisant des études *in situ* par des méthodes de spectroscopie ou de diffusion comme nous y reviendrons dans le Chapitre 3 ou (ii) en faisant passer le rayonnement UV ce qui permettra de réaliser le photo-dépôt d'or sur oxydes (Chapitre 4).

Le protocole de synthèse en flux continu d'une synthèse type est décrit ci-dessous :

*Pour des soucis de simplicité, nous avons préféré travailler avec un réacteur droit d'environ 30 cm de hauteur et d'un diamètre de 1 cm. La partie à l'intérieur de la cavité micro-onde représente un volume de 7,5 mL. La pompe péristaltique contrôle précisément le débit de réactif envoyé au sein de la cavité et nous avons utilisé une gamme qui s'étend de 1 à 10 mL.min<sup>-1</sup> autrement dit des temps de résidence entre 7 min 30 s et 45 s. Avant toute utilisation, la pompe est calibrée trois fois au minimum dans la configuration utilisée pendant la synthèse avec la solution de précurseurs.*

*Les solutions de précurseurs sont préparées à partir de SnCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O pour avoir une concentration en Sn<sup>4+</sup> de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Le précurseur est dissout soit dans l'eau distillée soit dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Lors de la synthèse, une consigne de température est imposée (généralement 80 °C). Les solutions sont récupérées à partir du moment où la solution devient turbide à la sortie de la cavité.*

A la fin de la synthèse, les fractions récupérées sont séparées par centrifugation à 16 500 tours/min (29220 g) pendant 20 min. Deux lavages à l'eau et un lavage à l'éthanol sont réalisés dans les mêmes conditions. Finalement, les solides sont mis à sécher pendant 1 nuit à l'étuve sous vide à température ambiante.



**Figure 41 :** Schéma de principe du procédé de synthèse assistée par micro-ondes en flux continu de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> (à gauche) et photos réelles de l'appareil et du réacteur (à droite).

Synthèse	pH initial	[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Débit	Température de consigne	Temps pour arriver à 80°C (équivalence rampe en °C.min <sup>-1</sup> )	Temps avant d'observer la turbidité	Quantité récupérée (g.h <sup>-1</sup> ) - Rendement
Sn(IV)-Flux-A	0,56	-	1 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	1 min 47 s (33,7)	~5 min	0,19 – 47,4%
Sn(IV)-Flux-B	0,40	-	2,5 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	2 min 27 s (25,5)	-	0,29 – 13%
Sn(IV)-Flux-C	0,40	-	5 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	2 min 30 s (25)	~5 min 30s	0,76 – 16,7%
Sn(IV)-Flux-D	0,58	-	10 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	3 min 16 s (18,4)	~10 min	1,3 – 26%
Sn(IV)-Flux-E	0,58	-	2,5 mL.min <sup>-1</sup>	60 °C	-	-	-
Sn(IV)-Flux-F	0,58	-	10 mL.min <sup>-1</sup>	60 °C	-	-	-
Sn(IV)-Flux-G	0,10	0,5	2,5 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	-	-	-
Sn(IV)-Flux-H	0,11	0,5	10 mL.min <sup>-1</sup>	80 °C	-	-	-

**Tableau 15 :** Récapitulatif des synthèses assistées par micro-ondes en flux continu à partir d'une solution de SnCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O ([Sn<sup>4+</sup>] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

### 3.2) Résultats

Les synthèses dans l'eau sont plus simples donc nous avons commencé par celles-ci. Les détails expérimentaux des différentes synthèses réalisées sont rassemblés dans le Tableau 15. La première chose que l'on peut constater, c'est qu'une puissance de 100 W seulement est nécessaire pour arriver à la température de consigne de 80 °C ce qui témoigne de l'efficacité de l'appareil. La rampe de température dépend de la puissance envoyée initialement ( $P = 100 \text{ W}$ ) et de la puissance réfléchie. Elle est donc déterminée en connaissant le temps nécessaire pour atteindre la consigne de température. Les synthèses sous flux continu nécessitent un certain temps avant que le système ne soit dans un régime permanent, c'est-à-dire sans oscillations de température et/ou de puissance. Le débit de  $10 \text{ mL.min}^{-1}$  nécessite un temps d'induction plus long que les autres puisque le volume au sein du réacteur est remplacé



en moins d'une minute. Une fois le régime stationnaire atteint, la turbidité apparaît généralement quelques minutes après.

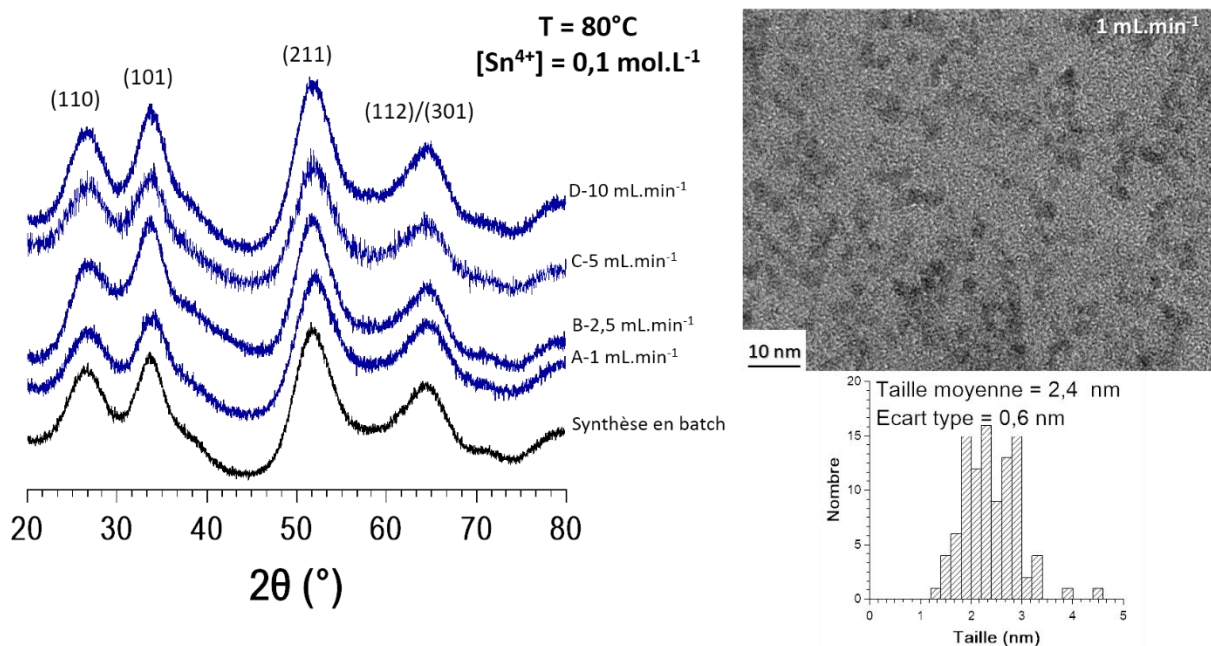
En regardant la production des nanoparticules, les débits les plus élevés permettent d'augmenter significativement les quantités de matériaux récupérés dépassant le gramme en 1 h pour  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les rendements sont quant à eux relativement faibles, entre 13 % et 26 %, pour les synthèses Sn(IV)-Flux-B, C et D. Il est à noter que celui à  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  semble particulièrement faible. Ceci pourrait être amélioré en réinjectant par exemple le milieu réactionnel plusieurs fois dans la cavité avant de le récupérer.

Rapidement, quelques problèmes expérimentaux sont apparus lors de ces synthèses en flux continu :

- ✚ La température est mesurée au centre de la cavité ce qui implique un gradient de température le long de la cavité. Pour le débit le plus élevé, cet écart est de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  entre le bas de la cavité et le haut. Avec les moyens à disposition nous n'avions pas de solution pour contourner cet effet. Une mesure à la sortie de la cavité permet de fixer la température de consigne comme étant la température maximale.
- ✚ Pour certains débits, notamment  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , des agrégats retombent par gravité dans le bas du réacteur ce qui génère une inhomogénéité lors de la synthèse. Une géométrie horizontale devrait permettre d'empêcher cela.
- ✚ Un dépôt sur les parois du réacteur est généralement visible une fois encore pour les débits les plus faibles. Ce dépôt n'est pas récupéré ce qui diminue les rendements des synthèses. De plus, cela peut constituer des points de nucléation hétérogène au sein du milieu réactionnel, ce qui n'est pas souhaitable d'un point de vue plus général.

D'un point de vue des caractéristiques des nanoparticules obtenues (Figure 42), les diagrammes DRX montrent clairement que nous obtenons des particules très similaires à ce qui est obtenu en réacteur fermé (diagramme en noir). L'analyse par MET de tous les échantillons donne des tailles de nanoparticules autour de 2 nm en moyenne. Au regard de ces résultats et de ce qui a été discuté dans la partie 2.2), il est facile de penser que le traitement thermique ne permet que d'agréger les nanoparticules préformées en solution. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce n'est pas tout à fait le cas. Des essais de synthèses en flux à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  n'ont pas permis de récupérer des particules (synthèse Sn(IV)-Flux-E et F). Si la température de consigne est changée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant la synthèse, le milieu devient turbide en peu de temps, signe qu'une température minimale est nécessaire au système pour évoluer vers la turbidité.

Pour se rapprocher de ce qui a été fait précédemment, nous avons réalisé des tests en milieu acide ( $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , synthèses Sn(IV)-Flux-G et H). Comme le laissait présager les résultats des synthèses en réacteur fermé, il n'a pas été possible de récupérer des nanoparticules en milieu acide à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  et des synthèses à plus haute température sont donc nécessaires, ce qui implique une pressurisation du système.



**Figure 42 :** Diagramme DRX des nanoparticules synthétisées en flux continu pour tous les débits utilisés pour des synthèses dans l'eau, à 80 °C, avec  $[Sn^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Un exemple de cliché MET représentatif est donné sur la droite (débit de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

### 3.3) Bilan

#### Synthèses en réacteur fermé

- Synthèses de nanoparticules cristallines de  $SnO_2$ , de 2 nm, dès 60 °C
- Rôle du chauffage micro-ondes à préciser
- Mise en évidence de la formation de nano-bâtonnets dans des conditions de solubilité significative de l'étain (présence d'urée et milieu acide)
- Le mécanisme de formation des particules anisotropes n'est pas clairement établi

#### Synthèses en flux continu

- Protocole de synthèse en flux continu validé avec la production de petites nanoparticules à plus d'un gramme par heure
- Quelques améliorations expérimentales à apporter pour améliorer la linéarité du flux

## **Conclusion générale du chapitre :**

Dans ce chapitre, nous avons abordé les synthèses des trois oxydes qui ont été considérés dans ce travail de thèse. Les difficultés rencontrées indépendamment pour les trois systèmes nous ont forcé à faire des choix pour avancer dans la suite du projet.

Tout d'abord, les synthèses de cérine anisotropes dans les conditions utilisées ici nécessitent des précautions pour éviter l'oxydation en solution et la perte d'anisotropie qui sont incompatibles avec les procédés en flux continu et l'objectif ultime du projet. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour maîtriser la synthèse et envisager de poursuivre l'étude. Néanmoins, la richesse de la chimie du cérium a été démontrée ici et un certain nombre de points importants ont été mis en évidence par ce travail expérimental.

Ensuite, les synthèses de  $\text{TiO}_2$ , qui étaient à priori maîtrisées, ont également posé des difficultés de reproductibilité. La voie Ti(IV) a posé des difficultés de reproductibilité notamment suite au changement de fournisseur pour le précurseur. La voie Ti(III) était quant à elle un travail exploratoire qui a nécessité l'étude de nombreux paramètres. Nous nous sommes approchés de la maîtrise de cette voie de synthèse et elle a conduit à un nouvel échantillon d'anatase qui pourra être comparé à celui obtenu par la voie Ti(IV). De plus, des nano-bâtonnets de rutile ont également été obtenus par cette voie Ti(III) et ils seront directement comparés aux particules de rutilés synthétisées en étuve dans le Chapitre 4. Les synthèses assistées par micro-ondes en flux continu n'ont pas encore été réalisées à l'écriture du manuscrit mais il s'agit, de la prochaine étape des synthèses. Le matériel pour les réaliser sous pression est arrivé tout récemment au laboratoire. Pour notre approche d'étudier *in situ* les mécanismes de formation des nanoparticules,  $\text{TiO}_2$  aurait pu être un candidat idéal. Néanmoins, les méthodes spectroscopiques étaient inenvisageables à cause du seuil K trop faible en énergie du titane et nous avons choisi de débiter ces études en utilisant  $\text{SnO}_2$ .

Pour ce dernier, les synthèses développées sont simples et reproductibles que ce soit dans l'eau pure ou en milieu acide. Malgré leur simplicité, le mécanisme de la formation des nanoparticules n'est pas élucidé et il n'est pas (ou peu discuté) dans la littérature. Le seuil d'énergie K de l'étain étant à haute énergie, nous avons pu réaliser une étude par spectroscopie d'absorption X et c'est ce que nous allons aborder dans le chapitre suivant. En complément, des méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles, de résonance magnétique nucléaire et de Raman, qui seront également présentées dans le chapitre suivant, nous ont permis d'établir une meilleure compréhension des mécanismes. Pour terminer, nous avons réalisé dans ce travail, à ma connaissance, les premières synthèses assistées par micro-ondes en flux continu de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . Elles nécessitent des ajustements expérimentaux sur lesquels nous continuons à travailler à l'écriture de ce manuscrit.

## Références :

- (1) Li, Z.-X.; Feng, W.; Zhang, C.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Yan, C.-H. 2D and 3D Ceria-Based Nanoarchitectures. In *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Trovarelli, A.; Fornasiero, P., Eds.; Imperial college Press, 2013; pp. 295–359.
- (2) Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Sayle, D. C. Shape of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Simulated Amorphisation and Recrystallisation. *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 2438–2439.
- (3) Vantomme, A.; Yuan, Z.-Y.; Du, G.; Su, B.-L. Surfactant-Assisted Large-Scale Preparation of Crystalline CeO<sub>2</sub> Nanorods. *Langmuir* **2005**, *21*, 1132–1135.
- (4) Wang, S.; Zhao, L.; Wang, W.; Zhao, Y.; Zhang, G.; Ma, X.; Gong, J. Morphology Control of Ceria Nanocrystals for Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> with Methanol. *Nanoscale* **2013**, *5*, 5582.
- (5) Sun, C.; Li, H.; Chen, L. Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8475–8505.
- (6) Han, W. Q.; Wu, L.; Zhu, Y. Formation and Oxidation State of CeO<sub>2</sub>-X Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12814–12815.
- (7) TA, N.; LIU (Jimmy), J.; SHEN, W. Tuning the Shape of Ceria Nanomaterials for Catalytic Applications. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 838–850.
- (8) Araujo, V. D.; Avansi, W.; De Carvalho, H. B.; Moreira, M. L.; Longo, E.; Ribeiro, C.; Bernardi, M. I. B. CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method: Evolution from Nanospheres to Nanorods. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1150.
- (9) Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Effect of NaOH on Morphologies and Photocatalytic Activities of CeO<sub>2</sub> Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Mater. Lett.* **2017**, *193*, 161–164.
- (10) Guan, Y.; Hensen, E. J. M.; Liu, Y.; Zhang, H.; Feng, Z.; Li, C. Template-Free Synthesis of Sphere, Rod and Prism Morphologies of CeO<sub>2</sub> Oxidation Catalysts. *Catal. Letters* **2010**, *137*, 28–34.
- (11) Wu, Q.; Zhang, F.; Xiao, P.; Tao, H.; Wang, X.; Hu, Z.; Lü, Y. Great Influence of Anions for Controllable Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanostructures: From Nanorods to Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17076–17080.
- (12) Gao, F.; Lu, Q.; Komarneni, S. Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 3812–3819.
- (13) Hayes, S. A.; Yu, P.; O’Keefe, T. J.; O’Keefe, M. J.; Stoffer, J. O. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 623–630.
- (14) Ta, N.; LIU (Jimmy), J.; Shen, W. Tuning the Shape of Ceria Nanomaterials for Catalytic Applications. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 838–850.
- (15) Kim, H.; Kim, M.; Byeon, S.-H. Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> Redox-Controlled Luminescence ‘off/on’ Switching of Highly Oriented Ce(OH)<sub>2</sub>Cl and Tb-Doped Ce(OH)<sub>2</sub>Cl Films. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 444–451.
- (16) HE, L.; SU, Y.; Lanhong, J.; SHI, S. Recent Advances of Cerium Oxide Nanoparticles in Synthesis, Luminescence and Biomedical Studies: A Review. *J. Rare Earths* **2015**, *33*, 791–799.

- (17) Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- (18) Asahi, R.; Taga, Y.; Mannstadt, W.; Freeman, A. Electronic and Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 7459–7465.
- (19) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855–874.
- (20) Zhang, H.; Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481–3487.
- (21) Pottier, A.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Mazerolles, L.; Jolivet, J.-P. Synthesis of Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in Strongly Acidic Aqueous Media. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1116–1121.
- (22) Pigeot-Rémy, S.; Gregori, D.; Hazime, R.; Hérisson, A.; Guillard, C.; Ferronato, C.; Cassaignon, S.; Colbeau-Justin, C.; Durupthy, O. Size and Shape Effect on the Photocatalytic Efficiency of TiO<sub>2</sub> Brookite. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 1213–1225.
- (23) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (24) Gupta, S. M.; Tripathi, M. A Review on the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Solution Route. *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, *10*, 279–294.
- (25) Cargnello, M.; Gordon, T. R.; Murray, C. B. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9319–9345.
- (26) Sivakumar, S.; Pillai, P. K.; Mukundan, P.; Warriar, K. G. K. Sol-Gel Synthesis of Nanosized Anatase from Titanyl Sulfate. *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 330–335.
- (27) Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J. P. From TiCl<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> Nanoparticles (Anatase, Brookite and Rutile): Thermohydrolysis and Oxidation in Aqueous Medium. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 695–700.
- (28) Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47–154.
- (29) Baldassari, S.; Komarneni, S.; Mariani, E.; Villa, C. Rapid Microwave-Hydrothermal Synthesis of Anatase Form of Titanium Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 3238–3240.
- (30) Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C. Do TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2707–2715.
- (31) Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. Size Tailoring of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 877–882.
- (32) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO<sub>2</sub> Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 1554091–1554099.
- (33) Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Qiao, S. Z.; Cheng, H. M.; Yang, H. G.; Lu, G. Q.; Sun, C. H. Anatase TiO<sub>2</sub> Single Crystals with a Large Percentage of Reactive Facets.

- Nature* **2008**, *453*, 638–641.
- (34) Xu, H.; Ouyang, S.; Li, P.; Kako, T.; Ye, J. High-Active Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets Exposed with 95% {100} Facets toward Efficient H<sub>2</sub> Evolution and CO<sub>2</sub> Photoreduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1348–1354.
- (35) Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO<sub>2</sub> Crystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 2133–2137.
- (36) Li, J.; Yu, Y.; Chen, Q.; Li, J.; Xu, D. Controllable Synthesis of TiO<sub>2</sub> Single Crystals with Tunable Shapes Using Ammonium-Exchanged Titanate Nanowires as Precursors. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2111–2115.
- (37) Perego, C. De La Maîtrise Morphologique de Nanoparticules de TiO<sub>2</sub> Au Contrôle Du Frittage, Université Claude Bernard Lyon 1, 2009.
- (38) KOELSCH, M. Nanoparticules de TiO<sub>2</sub>: Contrôle Structural, Morphologique, Dimensionnel et Propriétés Electrochimiques, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- (39) Pecsok, R. L.; Fletcher, A. N. Hydrolysis of Titanium (III). *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 155–159.
- (40) Andersson, S.; Collén, B.; Kuylenstierna, U.; Magnéli, A. Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System. *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1641–1652.
- (41) Wan, D.; Li, S.; Wu, T.; Xue, J. M.; Li, Y.; Wei, N.; Shu, X.; Yang, Y.; Liu, Y.; Chen, J.; *et al.* From Titanium Sesquioxide to Titanium Dioxide: Oxidation-Induced Structural, Phase, and Property Evolution. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4383–4392.
- (42) Onoda, M. Phase Transitions of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 67–73.
- (43) Das, S.; Jayaraman, V. SnO<sub>2</sub>: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *66*, 112–255.
- (44) Chai, S.; Bai, X.; Li, J.; Liu, C.; Ding, T.; Tian, Y.; Liu, C.; Xian, H.; Mi, W.; Li, X. Effect of Phase Interaction on Catalytic CO Oxidation over the SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model Catalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *402*, 12–20.
- (45) Yu, J.; Zhao, D.; Xu, X.; Wang, X.; Zhang, N. Study on RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>: Novel and Active Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1122–1132.
- (46) Li, K.; Wang, Y.; Wang, S.; Zhu, B.; Zhang, S.; Huang, W.; Wu, S. A Comparative Study of CuO/TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub> and CuO/SnO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 449–452.
- (47) Qian, L. H.; Wang, K.; Fang, H. T.; Li, Y.; Ma, X. L. Au Nanoparticles Enhance CO Oxidation onto SnO<sub>2</sub> nanobelt. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 132–136.
- (48) Bae, J.; Kim, J.; Jeong, H.; Lee, H. CO Oxidation on SnO<sub>2</sub> Surfaces Enhanced by Metal Doping. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 782–789.
- (49) Wang, Y.; Tian, J.; Fei, C.; Lv, L.; Liu, X.; Zhao, Z.; Cao, G. Microwave-Assisted Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanosheets Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25931–25938.
- (50) Azam, A.; Habib, S. S.; Salah, N. A.; Ahmed, F. Microwave-Assisted Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanorods for Oxygen Gas Sensing at Room Temperature. **2013**, 3875–3882.
- (51) Liu, Y.; Zheng, C.; Wang, W.; Yin, C.; Wang, G. Synthesis and Characterization of Rutile SnO<sub>2</sub> Nanorods. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1883–1887.



- (52) Jouhannaud, J.; Rossignol, J.; Stuerge, D. Rapid Synthesis of Tin (IV) Oxide Nanoparticles by Microwave Induced Thermohydrolysis. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1439–1444.
- (53) Zhu, J.; Zhu, J.; Liao, X.; Fang, J.; Zhou, M. Rapid Synthesis of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Powders by Microwave Heating Method. *Mater. Lett.* **2002**, *53*, 12–19.
- (54) Oviedo, J.; Gillan, M. J. Energetics and Structure of Stoichiometric SnO<sub>2</sub> surfaces Studied by First-Principles Calculations. *Surf. Sci.* **2000**, *463*, 93–101.
- (55) Beltrán, A.; Andrés, J.; Longo, E.; Leite, E. R. Thermodynamic Argument about SnO<sub>2</sub> Nanoribbon Growth. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 635–637.
- (56) Birkel, A.; Logest, N.; Mugnaioli, E.; Branscheid, R.; Koll, D.; Frank, S.; Panthöfer, M.; Tremel, W. Interaction of Alkaline Metal Cations with Oxidic Surfaces: Effect on the Morphology of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26*, 3590–3595.
- (57) Das, S.; Kar, S.; Chaudhuri, S. Optical Properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and Nanorods Synthesized by Solvothermal Process. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*.
- (58) Wang, H.; Rogach, A. L. Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 123–133.
- (59) Hellstern, H. L.; Bremholm, M.; Mamakhel, A.; Becker, J.; Iversen, B. B. Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> Hybrid Nanoparticles in a Continuous-Flow Dual-Stage Reactor. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 532–539.
- (60) Krishna, M.; Komarneni, S. Conventional- vs Microwave-Hydrothermal Synthesis of Tin Oxide, SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3375–3379.
- (61) Société Chimique de France. L'élémentarium - étain <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/etain/> (accessed Apr 1, 2019).
- (62) Xi, G.; Ye, J. Ultrathin SnO<sub>2</sub> Nanorods: Template- and Surfactant-Free Solution Phase Synthesis, Growth Mechanism, Optical, Gas-Sensing, and Surface Adsorption Properties. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2302–2309.



# **Chapitre 3**

---

**Vers la compréhension des mécanismes  
de formation de nanoparticules de SnO<sub>2</sub>**

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>151</b>
<b>I- La chimie de l'étain en solution aqueuse.....</b>	<b>151</b>
1) Spéciation de l'étain en solution aqueuse .....	151
2) Mécanisme de formation de nanoparticules .....	153
<b>II- Spéciation de la solution initiale .....</b>	<b>154</b>
1) Spéciation des solutions sans acide chlorhydrique.....	154
1.1) Caractérisations ponctuelles .....	155
1.1.1- Caractérisation d'une solution fraîchement préparée .....	155
1.1.2- Vieillessement de la solution .....	156
1.1.3- Analyse par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission.....	157
1.2) Suivi cinétique par Résonance Magnétique Nucléaire et spectroscopie Raman .....	158
1.2.1- Résonance Magnétique Nucléaire.....	158
1.2.2- Spectroscopie Raman .....	160
1.3) Suivi cinétique par diffusion des rayons aux petits angles à température ambiante .....	163
1.3.1- Hypothèses de travail .....	163
1.3.2- Extraction des données physico-chimiques du système .....	164
1.4) Conclusions intermédiaires .....	169
2) Spéciation des solutions en présence d'acide chlorhydrique .....	170
2.1) Evolution du signal EXAFS avec la quantité initiale d'acide chlorhydrique .....	170
2.2) Spéciation des espèces par RMN et Raman .....	171
2.2.1- Spéciation par RMN .....	171
2.2.2- Spéciation par Raman.....	173
<b>III- Suivi cinétique de la formation des nanoparticules .....</b>	<b>175</b>
1) Formation de nanoparticules de SnO <sub>2</sub> dans l'eau.....	175
1.1) Caractérisation de l'état final .....	175
1.1.1- Comparaison avec les synthèses obtenues au laboratoire.....	175
1.1.2- Caractérisation des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> par EXAFS .....	176
1.2) Extraction des profils de concentration à partir des données EXAFS.....	177
1.2.1- Méthode et hypothèses de travail .....	177
1.2.2- Résultats .....	178
1.3) Corrélation avec les données SAXS .....	182
1.3.1- Hypothèses de travail .....	182
1.3.2- Résultats et confrontation avec les données EXAFS.....	183
2) Formation de nanoparticules de SnO <sub>2</sub> en présence d'acide chlorhydrique.....	185
2.1) Solution à 0,1 mol.L <sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique .....	185
2.2) Solution à 0,5 mol.L <sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique .....	187
2.3) Essais de combinaison linéaires à trois composantes .....	190
3) Bilan mécanistique .....	193
Conclusion générale du chapitre : .....	194
<b>Références : .....</b>	<b>195</b>

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé les synthèses de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> et nous avons obtenu des nanoparticules présentant des caractéristiques différentes en fonction des paramètres physico-chimiques du système.

En premier lieu, des synthèses dans l'eau pure, à partir du précurseur SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O ont permis de synthétiser des petites nanoparticules de 2 nm. La taille et la faible dispersité des particules obtenues est le témoignage d'une nucléation explosive lors du chauffage assisté par micro-ondes. D'un autre côté, l'utilisation de solutions plus acides change la cinétique de formation des nanoparticules et permet de produire des morphologies plus anisotropes.

Pour comprendre l'impact de ces différents paramètres sur le système, les techniques de suivi *in situ* sont parfaitement adaptées. Ainsi, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption X (ligne ROCK au synchrotron SOLEIL) et la diffusion des rayons X aux petits angles (ligne SWING), pour suivre un processus de synthèse réalisée dans un four à micro-ondes, ce qui constitue une première. Ces deux techniques apportent des informations complémentaires qui permettent de proposer une vision d'ensemble du mécanisme de formation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> dans les conditions décrites précédemment.

La spectroscopie d'absorption X, notamment dans la région EXAFS (de l'anglais Extended X-ray Absorption Fine Structure), permet d'extraire des informations à l'échelle locale autour de l'atome absorbant. Par cette technique, en mode Quick-EXAFS, nous avons cherché à établir la spéciation des précurseurs moléculaires d'étain à l'état initial et leur évolution au cours du traitement thermique par micro-ondes. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'obtenir des informations structurales quantitatives comme le volume, la forme ou le nombre de particules présentes en solution. La formation d'agrégats peut également être suivie par cette technique.

Ces deux techniques, réalisées au synchrotron, ont été combinées avec des suivis *in situ* réalisés au laboratoire, notamment par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et par spectroscopie Raman pour obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de formation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.

Ce chapitre s'articule autour de trois parties, la première étant un bref état de l'art sur la chimie de l'étain en solution aqueuse. La seconde est centrée sur la spéciation des espèces moléculaires à l'état initial et leurs évolutions à température ambiante. La dernière partie rassemble les résultats obtenus lors des suivis cinétiques.

## I- La chimie de l'étain en solution aqueuse

### 1) Spéciation de l'étain en solution aqueuse

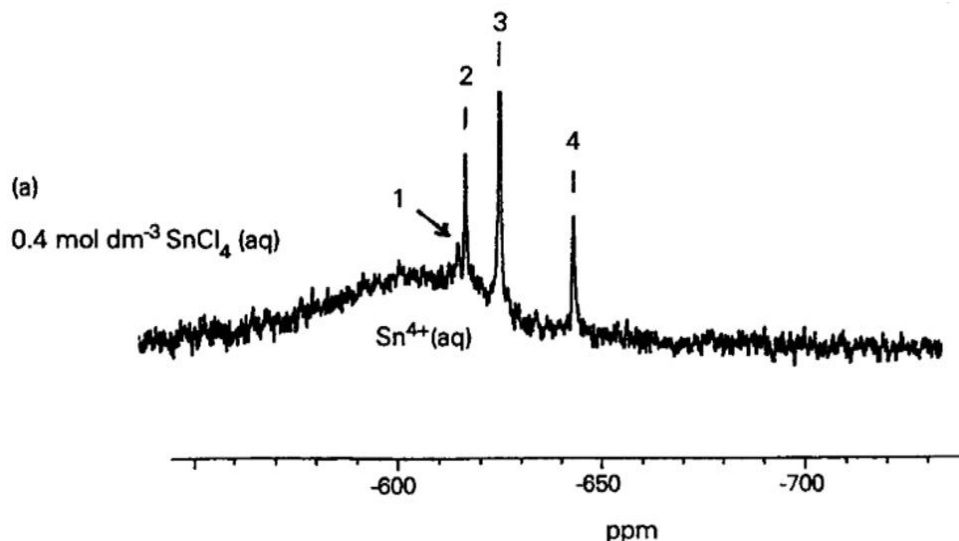
Dans le chapitre 2, nous avons vu que, dans les conditions de concentration utilisées, les ions Sn<sup>4+</sup> devraient précipiter à partir d'une valeur de pH = 0,25. Or, une solution limpide est obtenue systématiquement lors de la préparation des solutions. Les chlorures peuvent jouer le rôle de complexants de l'étain et augmenter sa solubilité.

Une étude de Gajda et al<sup>1</sup> a déterminé les constantes de complexation par UV-visible dans des solutions contenant de l'acide perchlorique et de l'acide chlorhydrique. Ils ont montré l'existence de complexes  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  avec x compris entre 0 et 6. Ces constantes de complexation (à force ionique nulle) sont données dans le Tableau 1. Elles sont particulièrement élevées ce qui indique une affinité importante des chlorures pour l'étain.

$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
3,19	5,95	-	9,57	10,93	9,83

**Tableau 1 :** Constante de complexation déterminée à partir de la spectroscopie UV-visible, à force ionique nulle. D'après Gajda et collaborateurs<sup>1</sup>. La constante de formation du complexe avec trois chlorures n'a pas pu être déterminée dans leur étude.

Des études de RMN  $^{119}\text{Sn}$  menées par Taylor<sup>2</sup>, dans des solutions aqueuses de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (entre  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{LiCl}$  (entre 0 et  $8 \text{ mol.L}^{-1}$ ), ont également montré la présence en solution des complexes chlorés. Ils constatent un signal large en RMN pour les solutions les moins concentrées en chlorures et les moins acides (Figure 1). Ce signal large est attribué à un complexe d'étain comportant six ligands aqua.



**Figure 1 :** Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  à 150 MHz pour une solution de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les indexations chiffrées correspondent à la valeur de x des complexes  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$ . D'après Taylor et Coddington<sup>2</sup>.

Pour rappel (voir Chapitre 2-partie III-2.1)), les solutions sont préparées à partir du précurseur  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  pour avoir une concentration en  $\text{Sn}^{4+}$  de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les solutions obtenues sont limpides avec un pH initial d'environ 0,5. En comparant ces deux études avec nos conditions, on peut constater que les complexes sont obtenus dans des solutions beaucoup plus concentrées en chlorure (donc avec des forces ioniques élevées) et des solutions beaucoup plus acides. Par exemple, le complexe  $[\text{Sn}(\text{Cl})_6]^{2-}$  est obtenu dans la première étude à partir d'un ratio  $\text{Cl}/\text{Sn}$  de 45 alors que la stœchiométrie est de 4 pour nos solutions préparées sans acide chlorhydrique. La valeur du pH est importante car il y a compétition entre la précipitation et la formation de ces complexes chlorés. Il est probable que nous n'observions pas exactement les mêmes distributions d'espèces.

Pour finir, un dimère d'étain  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  a été isolé par une équipe allemande<sup>3</sup>,



ce qui suggère que l'observation d'intermédiaires polymériques d'étain est possible lors des suivis *in situ*.

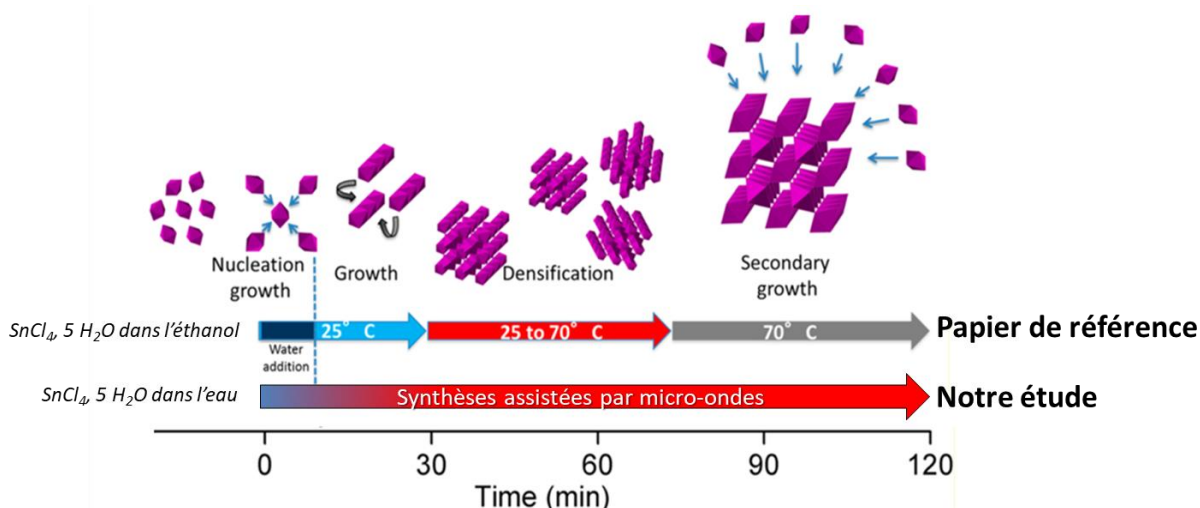
## 2) Mécanisme de formation de nanoparticules

Il existe deux articles dans la littérature, à notre connaissance, pour lesquels des suivis *in situ* sont réalisés pour comprendre les mécanismes de formation de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  dans des solutions aqueuses.

La première étude a été réalisée par le groupe d'Iversen aux Etats-Unis en 2012<sup>4</sup>. Il s'agit d'une étude par diffusion X totale, sur rayonnement synchrotron, à partir des fonctions de distribution de paires (PDF) de solutions aqueuses de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  (entre 1  $\text{mol.L}^{-1}$  et 4  $\text{mol.L}^{-1}$ ) chauffées entre 160 °C et 350 °C, sous pression (250 bar). Les conditions utilisées sont donc loin de nos conditions de synthèse. Néanmoins, deux conclusions tirées de leurs données peuvent être discutées. Tout d'abord, ils supposent la présence simultanée de complexes aqua/hydroxo et de complexes chlorés. En comparant l'évolution des contributions liées aux distances étain-chlore (Sn-Cl) et étain-étain (Sn-Sn) sur les PDF obtenues pour les temps courts de réactions, ils constatent que la contribution Sn-Sn augmente plus en intensité que la contribution Sn-Cl ne baisse. Ils en concluent que ce sont seulement les complexes aquo/hydroxo qui condensent et forment des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ .

Ils montrent également que le mécanisme de croissance est différent en fonction de la température. A plus basse température (160-180 °C), la croissance des particules est due aux complexes résiduels qui viennent condenser sur les particules présentes en solution. Par opposition, à 350 °C, la nucléation est plus importante et les particules croissent selon un mécanisme de type murissement d'Ostwald donnant lieu à des morphologies allongées.

Le deuxième article par Caetano *et al*<sup>5</sup> reporte un suivi par EXAFS, SAXS et Raman de solutions de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à 0,2  $\text{mol.L}^{-1}$  dans un mélange eau/éthanol. Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont donnés sur la Figure 2.



**Figure 2** : Conclusion principale de l'article de Valérie Briois et collaborateurs<sup>5</sup> : étude par SAXS et EXAFS de la formation de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  à partir d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange eau/éthanol. Une comparaison avec le cadre de notre étude est donnée sur la Figure.

Le mécanisme de formation est divisé en quatre régimes distincts :

- ✚ 0 < t < 10 min : De l'eau est ajouté au milieu réactionnel entraînant la nucléation au sein du système pendant les cinq premières minutes. Ensuite, dans une deuxième phase, le rayon de giration ( $R_g$ ) des objets diffusants augmente progressivement jusqu'à 8 Å ce qui est attribué à une condensation donnant lieu à la formation de trimères.
- ✚ 10 < t < 30 min : La solution évolue toujours à température ambiante où il y a une condensation entre les chaînes de trimères formées précédemment.
- ✚ 30 < t < 70 min : Il s'agit de la montée en température jusqu'à 70 °C. Dans cette étape, le rayon de giration observe une légère diminution et des chlorures sont libérés en solution ce qui est caractéristique d'une densification des particules.
- ✚ 70 < t < 120 min : dans ce dernier domaine, les complexes résiduels en solution viennent condenser sur les particules préexistantes.

Dans cette étude, la cinétique de formation des nanoparticules est suffisamment lente pour distinguer tous les intermédiaires qui mènent vers les particules de SnO<sub>2</sub>. On peut souligner que le système évolue dès la température ambiante et que la condensation n'est pas complète en 120 min (des complexes sont toujours détectés à l'état final).

A titre de comparaison, l'échelle de temps de notre étude a été ajoutée sur la Figure 2. L'utilisation de micro-ondes va changer les cinétiques de nucléation/croissance des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. Deux séries de données ont été collectées lors des synthèses réalisées au synchrotron : (i) la première permet d'évaluer l'impact des paramètres de chauffage sur la synthèse comme par exemple la rampe de température ou la température de palier, (ii) la deuxième permet de comparer les cinétiques lorsque les paramètres physico-chimiques sont modifiés (présence d'acide, d'urée, concentration, ...). Les données de cette deuxième série ont été traitées en priorité et nous avons spécifiquement mis l'accent sur la compréhension de l'impact de la présence d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel.

Dans ce chapitre, des données EXAFS et SAXS sont présentées. Les étapes de normalisation et les différents traitements réalisés sur ces dernières sont détaillés dans les annexes du manuscrit. Tous les paramètres de modélisation seront également reportés dans les annexes. L'Annexe 3 est relative à la spectroscopie d'absorption X et aux traitements des données associées. Le traitement des données de diffusion est détaillé dans l'Annexe 4.

## II- Spéciation de la solution initiale

### 1) Spéciation des solutions sans acide chlorhydrique

Comme discuté dans la partie introductive, les espèces présentes en solution dépendent fortement des conditions d'acidité et de la concentration en chlorures. Nous avons cherché à caractériser cette distribution à l'état initial. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons seulement aux solutions préparées sans acide.

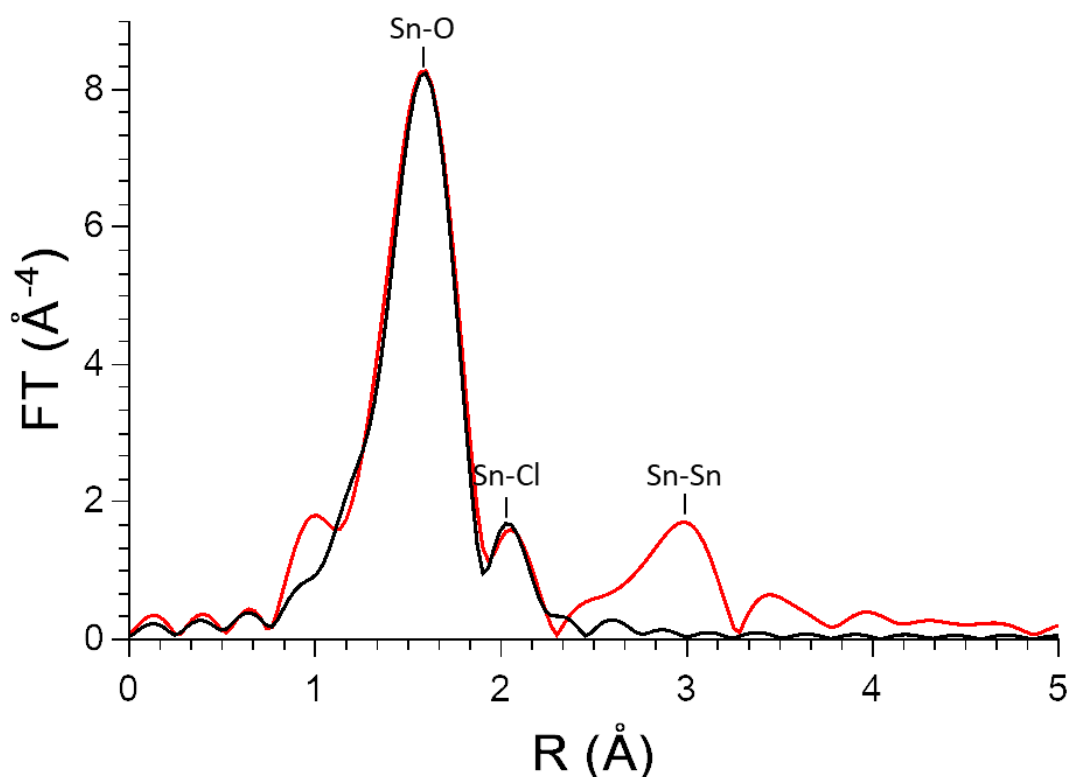
## 1.1) Caractérisations ponctuelles

### 1.1.1- Caractérisation d'une solution fraîchement préparée

La transformée de Fourier (TF) du spectre EXAFS, d'une solution fraîchement préparée de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (c'est-à-dire moins de 20 min après la dissolution du précurseur), est présentée sur la Figure 3.

Tout d'abord, trois contributions à  $1,6 \text{ \AA}$ ,  $2,0 \text{ \AA}$  et  $2,95 \text{ \AA}$  sont visibles sur le spectre EXAFS expérimental (en rouge). Les deux premières peuvent être modélisées de manière satisfaisante à partir des distances caractéristiques étain/oxygène (Sn-O) à  $2,04 \pm 0,04 \text{ \AA}$  et étain/chlore (Sn-Cl)  $2,39 \pm 0,04 \text{ \AA}$  (courbe noire de la Figure 3 – les paramètres obtenus par cet ajustement sont donnés dans l'Annexe 3 – section IV-1)).

La distance Sn-O est caractéristique d'une distance étain/oxygène que l'on peut retrouver dans des complexes de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  (entre  $2,11 \text{ \AA}$  et  $2,14 \text{ \AA}$ ) ou dans la structure cassitérite ( $2,04 \text{ \AA}$ )<sup>3,6</sup>. De manière générale, la discrimination de composés possédant des oxygènes dans la première sphère de coordination de l'étain par EXAFS est difficile. La seconde contribution est également caractéristique d'une distance étain/chlore dans les complexes aqua-chloro d'étain (IV). Il en résulte  $4,5 \pm 0,15$  atomes d'oxygène et  $1,5 \pm 0,15$  atomes de chlore dans la première sphère de coordination de l'étain. Le signal EXAFS est une moyenne sur tous les atomes d'étain sondés par la mesure. On peut donc conclure de cet ajustement que des complexes  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et  $[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  sont probablement présents dans la solution initiale.



**Figure 3** : Module de la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS d'une solution fraîchement préparée de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en rouge et modélisation de la première de la première sphère de coordination (entre 1 et  $2,5 \text{ \AA}$ ) en noir. Les paramètres obtenus à partir de la modélisation sont donnés dans l'Annexe 3 – section IV-2-a). Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS.

La troisième contribution correspond à une deuxième couche d'atomes autour de l'étain. Il n'y a pas de telles distances dans les complexes ne contenant qu'un seul atome d'étain. La présence de cette distance indique que des espèces condensées existent déjà à l'état initial alors que la solution est limpide et incolore. La première hypothèse que l'on peut formuler est que cette espèce correspond à un oligomère de même type que les trimères détectés dans l'article de Caetano *et al*<sup>5</sup>. Curieusement, cette distance peut être attribuée à une composante étain/étain (Sn-Sn) qui existe dans la structure cassitérite (à 2,95 Å). En comparaison, la distance Sn-Sn dans le dimère [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] est plus longue (3,36 Å) et elle peut difficilement correspondre à la contribution observée ici. Des atomes d'oxygène et de chlore dans la sphère de coordination de l'autre atome d'étain, situés à plus grande distance, ne peuvent pas non plus correspondre à cette distance.

La condensation du précurseur a lieu à température ambiante dès la préparation de la solution et on peut supposer que le système va évoluer au cours du temps.

### 1.1.2- Vieillessement de la solution

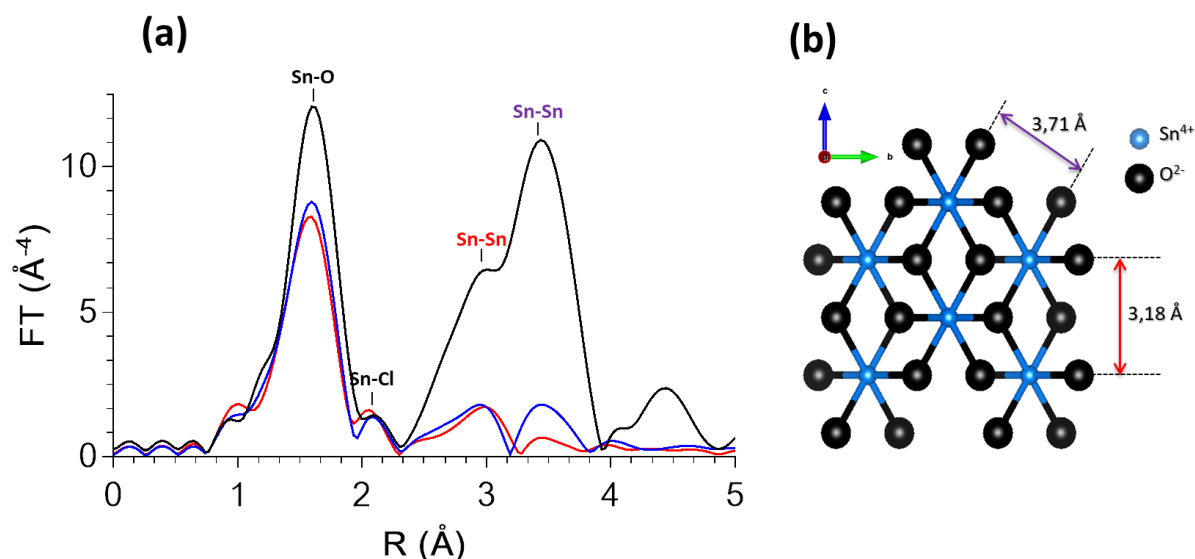
La Figure 4 compare les TF des spectres EXAFS d'une solution fraîchement préparée (t ~ 20 minutes - **en rouge**) et d'une solution laissée sous agitation 3 h à température ambiante (**en bleu**). Afin d'identifier la nature des espèces condensées, la TF d'un spectre de référence d'un solide massif de SnO<sub>2</sub> a été ajouté.

En premier lieu, en comparant les courbes rouge et bleue, il y a de légères différences. La TF de la solution vieillie, **en bleu**, présente une contribution Sn-O qui augmente légèrement en intensité tandis que la contribution Sn-Cl baisse par rapport à la courbe de la solution fraîche en rouge. La première sphère de coordination de la courbe bleue a été modélisée également (Annexe 3 – section IV-2-b). Cette fois, le nombre de voisins s'élève à  $4,8 \pm 0,2$  Å pour les atomes d'oxygène et  $1,2 \pm 0,2$  pour les atomes de chlore, c'est-à-dire une légère baisse du nombre de chlorures moyen dans la première sphère de coordination de l'étain par rapport à la solution fraîche, ce qui est caractéristique de la condensation. L'ajustement réalisé n'est pas parfait à cause de la faible intensité de la contribution Sn-Cl par rapport à Sn-O. Néanmoins, en essayant de modéliser seulement avec une contribution Sn-O, l'ajustement est moins bon.

La contribution Sn-Sn à 2,95 Å reste constante en intensité et se décale légèrement vers des distances plus courtes. Une quatrième contribution apparaît aux alentours de 3,45 Å. On peut constater qu'elle était déjà présente mais de faible intensité sur la courbe rouge. En comparant avec la courbe noire, caractéristique de la structure cassitérite, on retrouve les contributions à 1,6 Å et 2,95 Å caractéristiques des distances Sn-O et Sn-Sn respectivement. De plus, la même contribution que la courbe bleue, à 3,45 Å, est également présente. Elle est caractéristique d'une deuxième distance Sn-Sn selon les directions a et b de la structure cassitérite comme le représente la Figure 4-(b). La distance Sn-Sn plus courte selon l'axe c est caractéristique de la structure cassitérite où il y a des chaînes d'octaèdres partageant des arêtes formées selon cette direction. On peut noter que le rapport d'intensité entre les deux pics Sn-Sn est différent, de 1 pour la courbe bleue et 1,7 pour la courbe noire.

En résumé, l'espèce condensée présente dans la solution initiale comporte majoritairement des distances Sn-Sn qui correspondent à celles de la structure cassitérite selon l'axe c. Après

agitation à température ambiante, la deuxième contribution Sn-Sn selon les autres directions augmente en intensité. Dans les premiers instants, la condensation a donc lieu selon une direction préférentielle formant probablement des chaînes d'octaèdres avec des ponts hydroxo et quelques ligands chlorures dans la sphère de coordination de l'étain. Par la suite, ces chaînes peuvent condenser entre elles ou avec des complexes résiduels selon une croissance dans les autres directions lors du vieillissement. Cette seconde phase de condensation se caractérise par une légère consommation de chlorures ce qui pourrait suggérer la condensation des chaînes entre elles.



**Figure 4 :** (a) Comparaison entre les modules de la TF des spectres EXAFS d'une solution de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  fraîchement préparée (en rouge) et d'une solution vieillie de 3 h (en bleu) et d'un matériau massif (en noir). (b) Structure cassitérite illustrant les deux distances réelles étain-étain. Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS.

### 1.1.3- Analyse par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission

Pour confirmer les résultats trouvés par EXAFS, une solution a été laissée à vieillir, à température ambiante, sous agitation. Au départ, cette solution est limpide et une analyse en diffusion dynamique de la lumière (DLS) ne permet pas de détecter un signal.

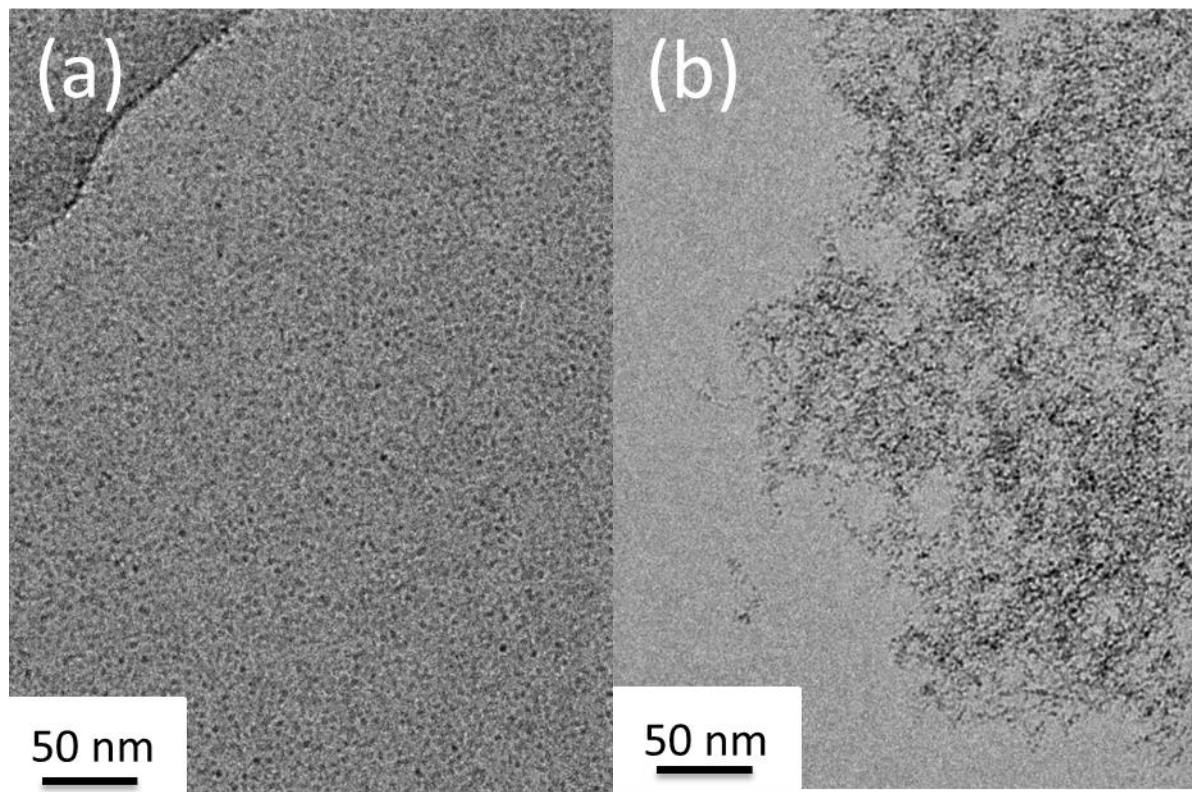
Au bout de 3 jours, la solution devient légèrement turbide et l'analyse par DLS montre cette fois, pour la distribution en volume, des signaux centrés sur 7 et 20 nm. Des particules peuvent être récupérées par centrifugation à partir d'une semaine et le diagramme DRX est sensiblement équivalent à ce qui a été présenté dans le Chapitre 2-III-2), c'est-à-dire caractéristique de petites nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ .

Pour compléter, nous avons réalisé une analyse par Cryo-Microscopie (principe Annexe 1) d'une solution après 3 h et 1 mois d'agitation à température ambiante (Figure 5). La Cryo-MET ne permet pas un agrandissement excessif sur l'échantillon sinon la glace fond sous le faisceau. Elle donne néanmoins une idée de l'état d'agrégation des nanoparticules qui peuvent être présentes en solution.

Le cliché (a) montre la présence de nombreuses très petites particules dont la taille moyenne a été estimée à 1,8 nm. Il est impossible de voir si ces particules sont allongées à ce grandissement. Globalement les nanoparticules semblent plus petites que celles obtenues



après traitement thermique. Après 1 mois, de gros agrégats sont visibles et la taille des particules unitaires n'évolue pas significativement. Ces résultats nous indiquent que de petites particules sont présentes dès 3 h de vieillissement. Le rapport d'intensité différent entre les pics Sn-Sn de la courbe bleue et de la courbe noire de la Figure 4 peut donc probablement s'expliquer par la petite taille des nanoparticules présentes en solution possédant de nombreux atomes d'étain sous coordonnés.



**Figure 5 :** Clichés de Cryo-MET pour (a) une solution limpide de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  0,1M dans l'eau après 3 h de vieillissement et (b) la même solution devenue turbide, après un mois d'agitation

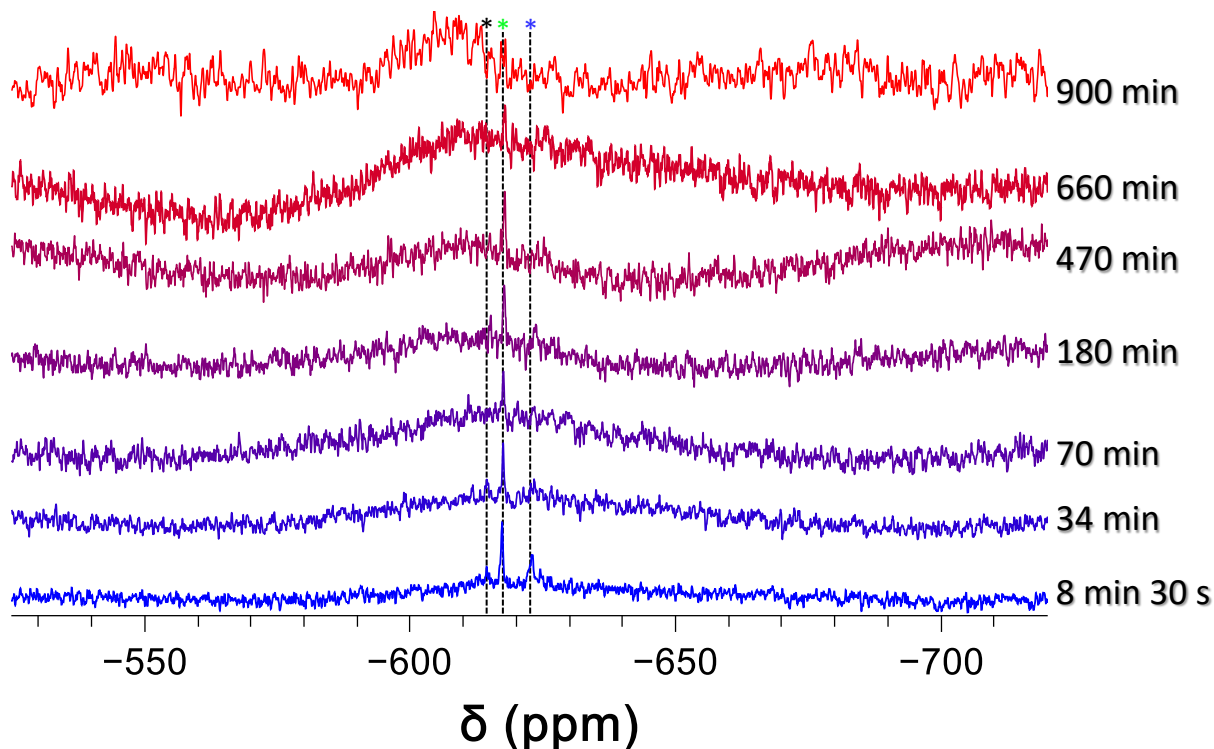
Les analyses montrées jusque-là sont des analyses ponctuelles à 20 min et 3 h de vieillissement, que nous avons complété avec des études cinétiques suivies par différentes techniques pour obtenir des informations complémentaires.

## **1.2) Suivi cinétique par Résonance Magnétique Nucléaire et spectroscopie Raman**

### 1.2.1- Résonance Magnétique Nucléaire

Un suivi cinétique par RMN  $^{119}\text{Sn}$  a d'abord été réalisé. L'abondance naturelle de cet isotope de l'étain est de 8,6 % et nous avons cherché à obtenir le meilleur rapport signal/bruit tout en gardant des durées d'acquisition les plus courtes possibles. Ainsi les quatre premiers spectres ont été moyennés sur 8 min 30 s et les suivants sur 34 min. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.





**Figure 6 :** Spectres RMN  $^{119}\text{Sn}$  à 186,5 MHz en fonction du temps d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante. Une sélection de spectres est présentée par souci de clarté. Les premiers spectres ont été moyennés sur 512 scans ( $t_{\text{total}} = 8 \text{ min } 30 \text{ s}$ ) puis les suivants sur 2048 scans. Aucune correction de phase n'a été appliquée.

Le premier spectre présente deux pics fins respectivement à  $-617 \text{ ppm}$  (pic indexé en vert) et à  $-623 \text{ ppm}$  (pic en bleu). En comparant avec l'article de Taylor<sup>2</sup>, ces deux pics peuvent être attribués aux complexes  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et  $[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  pour le premier pic et  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  pour le deuxième pic. Aucune contribution de complexes avec 4 ligands chlorures et plus ne semble être détectée sur le spectre RMN. Ensuite, un signal large centré environ à  $-625 \text{ ppm}$  est présent. Enfin, il est possible qu'il y ait une contribution à  $-614 \text{ ppm}$  (pic en noir).

Concernant l'évolution temporelle du signal, on constate que la contribution du complexe  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  disparaît rapidement puisqu'elle n'est plus visible à 34 min. Ensuite les complexes  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et  $[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  sont détectés pendant les onze premières heures (Spectre à 660 min). L'intensité du signal décroît lentement au cours du temps. En contrepartie, le signal large semble augmenter en intensité et il se décale vers des valeurs de déplacement chimique plus élevées (il est finalement centré à  $-608 \text{ ppm}$ ).

La détection des complexes moléculaires confirme les résultats obtenus par la modélisation de la TF du spectre EXAFS d'une solution fraîchement préparée qui avait permis de mettre en évidence un mélange de complexes avec des ligands chlorures dans la sphère de coordination de l'étain.

Les spectres RMN obtenus ici ne peuvent pas être intégrés à cause de la présence du signal large. Ce dernier est caractéristique d'atomes d'étain dans une multiplicité d'environnement. Un signal similaire a été reporté dans l'étude de Taylor pour les solutions les moins concentrées et les moins acides (Figure 1) et attribué à des complexes hexaaqua ce qui peut être un peu surprenant. Il n'y a pas vraiment de raison que le signal d'un complexe

hexaaqua soit si large en comparaison des autres complexes moléculaires. En prenant en compte les résultats obtenus en Cryo-MET, on peut supposer que ce signal peut être attribué aux espèces condensées d'étain, ce qui semble plus vraisemblable.

La contribution à -614 ppm pourrait correspondre à un complexe de type  $[\text{Sn}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{6-y}]^{-y+4}$  puisque une valeur de -590 ppm a été reportée pour le complexe  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  par Taylor et Coddington<sup>2</sup>. La présence de complexes aquo-hydroxo a été suggérée par Iversen<sup>4</sup>.

### 1.2.2- Spectroscopie Raman

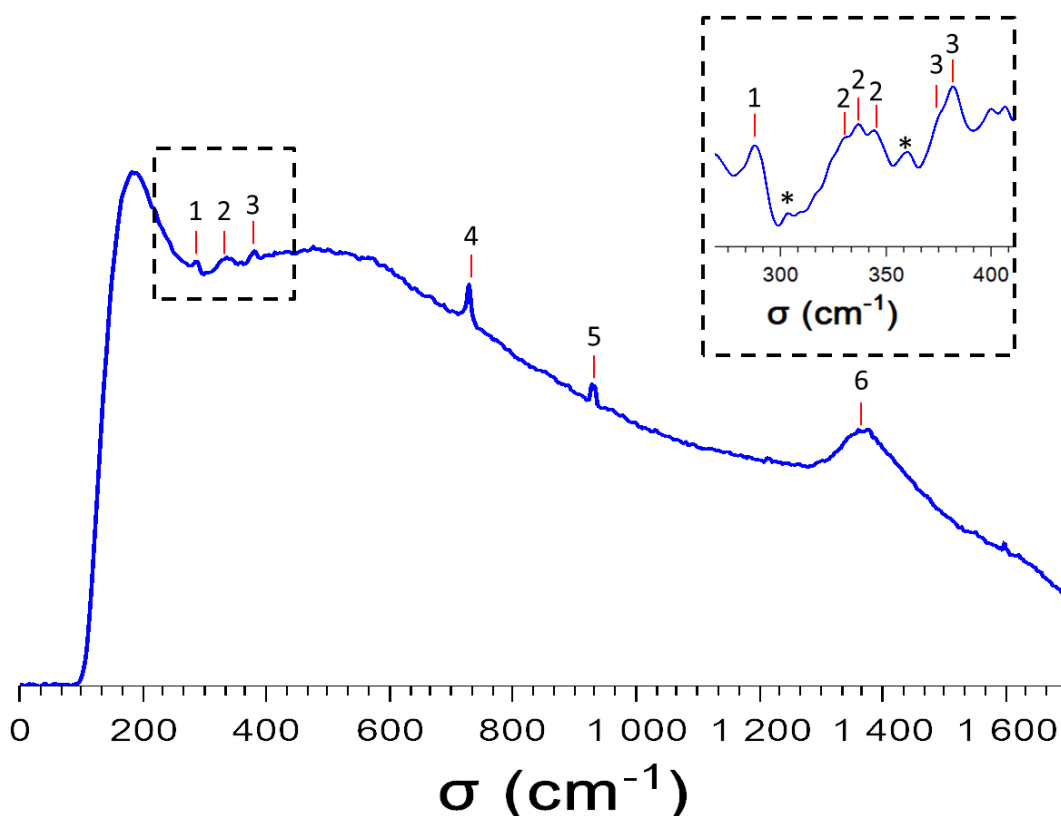
La spectroscopie Raman est une technique qui permet de discriminer les signaux liés aux complexes de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$ . La Figure 7 correspond au spectre Raman d'une solution fraîchement préparée de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Ce spectre a été obtenu à partir de la moyenne de cinq acquisitions de deux minutes. Ce spectre correspond donc à une solution vieille d'environ 20 min.

On peut constater la présence de six bandes sur ce spectre. Le zoom de la Figure 7 semble faire apparaître deux bandes supplémentaires (marquées par des astérisques noires). Il est difficile de savoir si ce sont des bandes qui peuvent être attribuées à des espèces ou s'il s'agit simplement du bruit. En effet, les bandes dans cette zone sont toutes très peu intenses.

La bande n°6 correspond au signal du verre. La bande n°5 est un artefact lors de la mesure et n'est pas présente lors d'autres mesures, elle n'a aucune signification chimique. Le domaine d'intérêt est donc entre 200 et 800 cm<sup>-1</sup>.

Pour attribuer les bandes 1, 2, 3 et 4, un examen attentif de la littérature a été réalisé et les données sont rassemblées dans le Tableau 3.

Des bandes pour les complexes comportant trois ligands chlorures et plus ont été reportées mais nous n'avons pas trouvé de données concernant les complexes mono et dichloré. Le pic n°2, centré à 336 cm<sup>-1</sup>, est très large et semble avoir 3 contributions différentes (voir le zoom de la Figure 7). Sur la base des études de la littérature, la première contribution (centrale) à 336 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au complexe  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ . La deuxième contribution à 342 cm<sup>-1</sup> est caractéristique du complexe  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Enfin, celle à 328 cm<sup>-1</sup>, pourrait correspondre à l'espèce possédant cinq ligands chlorures. Étonnamment, les complexes avec 4 et 5 chlorures n'avaient pas été détectés par le suivi cinétique par RMN présenté Figure 6 (contribution à -647 ppm et -678 ppm respectivement<sup>2</sup>). La RMN est une technique qui n'est pas très sensible et le temps d'acquisition est relativement court dans notre étude, c'est ce qui pourrait expliquer pourquoi nous ne les observons pas. De plus, le mode de vibration  $\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$  est un mode très intense en spectroscopie Raman donc une faible quantité pourrait tout de même être détectée. Dans l'étude de Taylor pour deux solutions à 0,4 mol.L<sup>-1</sup> (Figure 1), les complexes avec trois et quatre ligands chlorures étaient détectés dans des proportions plus importantes que ceux avec un et deux ligands chlorures. Par contre, celui avec 5 chlorures n'était détecté que pour des solutions deux fois plus concentrées ce qui ne permet pas d'affirmer la présence de l'espèce  $[\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  dans notre cas.



**Figure 7 :** Spectre Raman d'une solution fraîchement préparée de  $\text{SnCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le spectre est moyenné sur 10 min d'acquisition. L'insert en haut à droite est un zoom entre  $250$  et  $410 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande n°3 apparaît à  $381 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $374 \text{ cm}^{-1}$  (zoom Figure 7). Ces valeurs ne sont pas reportées dans la littérature. Le nombre d'onde de la vibration  $\nu(\text{Sn-Cl})$  augmente lorsque le nombre de ligands chlorures diminue. En se basant sur les résultats de la RMN, il est raisonnable d'attribuer ce pic aux espèces  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et  $[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  respectivement.

La bande n°1 est plus difficile à attribuer. Elle ne correspond pas à une espèce possédant des ligands chlorures car la valeur de  $288 \text{ cm}^{-1}$  est trop basse. Les études sur des particules de  $\text{SnO}_2$  n'ont pas permis de mettre en évidence des bandes à ces valeurs de nombre d'ondes. Très récemment, cette bande a été reportée pour des solutions aqueuses de  $\text{SnCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  entre  $0,3$  et  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'acide chlorhydrique et a été attribuée à une vibration  $\nu(\text{Sn(II)-Cl})$  ce qui semble peu probable car il n'y a pas d'agents réducteurs dans notre solution<sup>7</sup>. L'étude de Taylor reporte une valeur de  $290 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Ce complexe se retrouve généralement en milieu basique mais on peut supposer que ce pic soit représentatif d'un complexe aquo/hydroxo.

Enfin, la valeur bande n°4, à  $729 \text{ cm}^{-1}$ , ne correspond à rien de reporté dans la littérature. La valeur la plus proche correspond à un des modes de vibration de  $\text{SnO}_2$  reporté plusieurs fois autour de  $770 \text{ cm}^{-1}$ . Dieguez *et al*<sup>8</sup> ont montré que cette valeur se décale vers les bas nombres d'ondes lorsque la taille des nanoparticules diminue. Il y a tout de même une différence de  $40 \text{ cm}^{-1}$  donc c'est peu probable.

Le Tableau 3 résume les positions des différentes bandes du spectre de la Figure 7 et les attributions proposées.

Composé	Bandes Raman (cm <sup>-1</sup> )	Ref
v(Sn-Cl) [SnCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	342	Taylor <sup>2</sup>
v(Sn-Cl) [SnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	330, 337	Taylor <sup>2</sup> , Brune <sup>9</sup>
v(Sn-Cl) [SnCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup>	321	Taylor <sup>2</sup>
v(Sn-Cl) [SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	312	Taylor <sup>2</sup>
SnO <sub>2</sub>	300, 490, 574, 630, 780	Ocaña <sup>10</sup>
SnO <sub>2</sub> (NPs-3 nm)	358, 472 (large), 572, 632, 773	Zuo <sup>11</sup>
SnO <sub>2</sub> (NPs -3,5 nm)	479 (large), 541, 573 (large), 631, 768	Dieguez <sup>8</sup>
[Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	290, 425 et 552	Taylor <sup>2</sup>

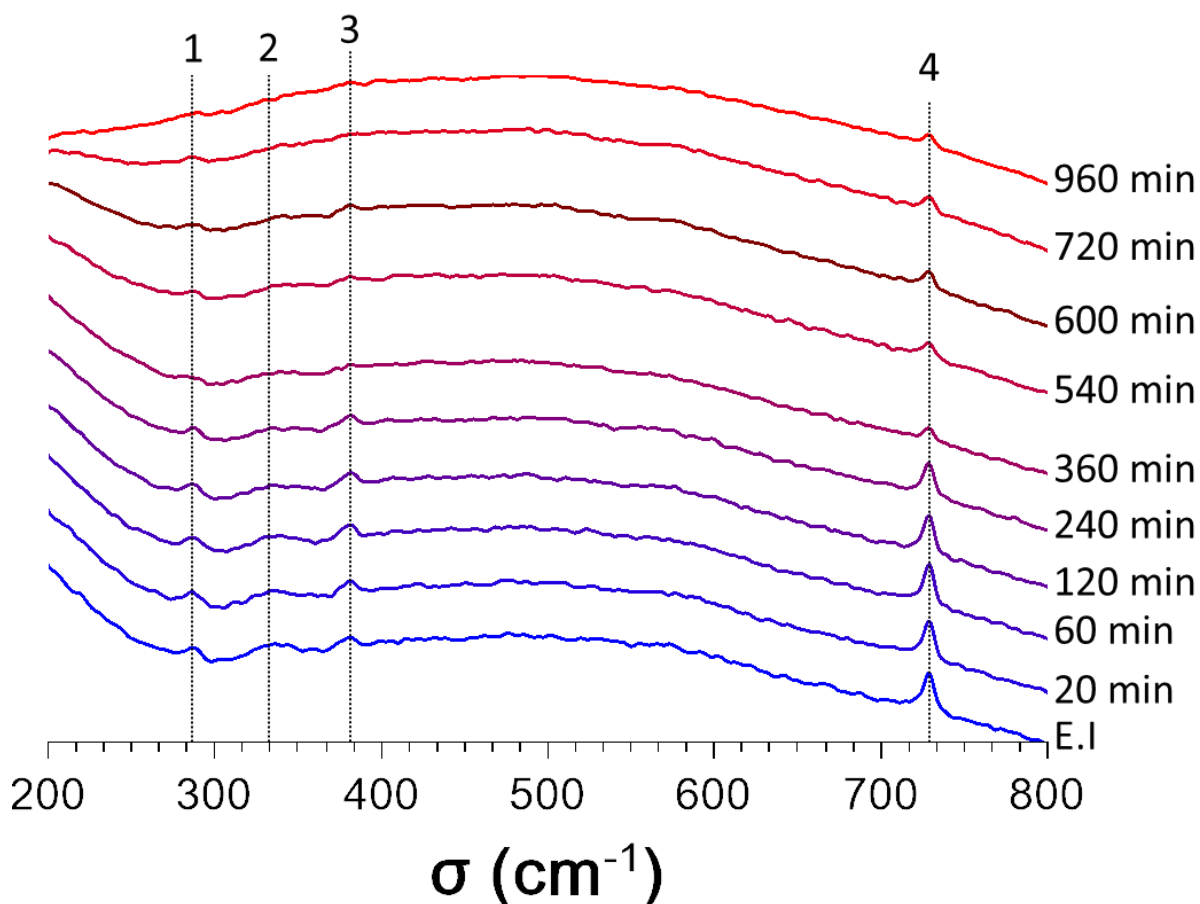
**Tableau 2 :** Sélection de données disponibles sur les principales bandes Raman des composés d'étain reportées dans la littérature.

	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Valeur (cm <sup>-1</sup> )	288	336	381	729	929	1370
Attribution	[Sn(OH) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6-y</sub> ] <sup>-y+4</sup> ?	<sup>v</sup> <sub>Sn-Cl</sub> [SnCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [SnCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	<sup>v</sup> <sub>Sn-Cl</sub> [SnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> ? [SnCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>	?	Fuite optique	Signal du verre

**Tableau 3 :** Récapitulatif des valeurs des différentes bandes du spectre Raman de la Figure 7 et attributions proposées.

Cette solution a ensuite été agitée à température ambiante et nous avons suivi l'évolution temporelle des spectres Raman. Une série de 5 mesures de 2 minutes a été réalisée toutes les 20 minutes pendant 16 h (Figure 8). Tout d'abord, l'allure globale des spectres évolue légèrement. En effet, un signal large apparaît au cours du temps autour de 470 cm<sup>-1</sup>. Il peut être attribué à un des signaux du SnO<sub>2</sub> détectés dans certaines publications (Tableau 2). Il est surprenant de ne détecter que celui-ci alors que de nombreux signaux sont généralement présents dans les articles de la littérature. Dieguez et collaborateurs<sup>8</sup> ont montré que l'intensité de certains pics diminue drastiquement lorsque la taille des nanoparticules diminue. Or l'estimation par la Cryo-MET indiquait 1,8 nm de taille moyenne pour nos particules.

En contrepartie, les trois contributions à 288 cm<sup>-1</sup>, 336 cm<sup>-1</sup> et 381 cm<sup>-1</sup> diminuent en intensité. Plus spécifiquement, la bande centrée à 336 cm<sup>-1</sup> correspondant aux complexes [SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] et [SnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> disparaît autour de 10 h tandis que celle à 381 cm<sup>-1</sup> devient difficile à distinguer à 12 h de vieillissement à température ambiante. En comparant avec la RMN, le signal correspondant au complexe avec un ligand chlorure est détecté jusqu'à 11 h. La dernière contribution à 288 cm<sup>-1</sup> est détectée jusqu'à la fin du suivi cinétique. Ces résultats confirment ceux de la RMN, c'est-à-dire que les espèces moléculaires sont consommées au cours du temps alors qu'un signal large, pouvant correspondre à SnO<sub>2</sub>, augmente en intensité.



**Figure 8** : Suivi cinétique par spectroscopie Raman d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante entre  $200$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Les pics indexés correspondent à ceux reportés dans le Tableau 3.

Toutefois, le signal à  $729 \text{ cm}^{-1}$  décroît également au cours du temps ce qui est incompatible avec un signal attribuable à  $\text{SnO}_2$ . Pour identifier l'origine de cette bande, des expériences complémentaires sont nécessaires.

Pour obtenir des informations structurales sur les objets en solution, nous avons combiné les informations obtenues précédemment avec le suivi cinétique par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

### 1.3) Suivi cinétique par diffusion des rayons aux petits angles à température ambiante

#### 1.3.1- Hypothèses de travail

Le détail sur le traitement des données, notamment les étapes d'extraction et de normalisation sont données en Annexe 4. Dans tout ce travail, nous avons travaillé en intensité absolue. Le traitement de ces données a été réalisé grâce à l'aide de David Carrière, chercheur au LIONS (CEA Saclay).

La fenêtre des données exploitable est limitée à cause de l'angle solide réduit lors des expériences réalisées au sein du micro-onde. Il en résulte un domaine de  $q$  très restreint  $0,01$ - $0,47 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui permet de détecter des tailles caractéristiques entre environ  $2,5 \text{ nm}$  et  $120 \text{ nm}$ .

Pour ajuster l'intensité diffusée expérimentale, nous avons choisi un modèle généraliste qui est le modèle de Beaucage (détailé en Annexe 4) qui est une combinaison entre une loi de type Guinier (en exponentielle décroissante) et une loi de Porod (une loi de puissance en  $q^{-p}$ ). Ce modèle permet habituellement d'extrapoler les données jusqu'à  $q \rightarrow +\infty$ , ce qui est nécessaire au calcul de la fraction volumique par intégration de la courbe (théorème de l'invariant) :

$$q = \int_0^{\infty} I(q) * q^2 * dq = 2\pi * (\Delta\rho)^2 * \phi * (1 - \phi) \quad (3.1)$$

Avec  $\Delta\rho$  le contraste de la densité de longueur de diffusion électronique entre le solvant et les structures diffusantes,  $\phi$  la fraction volumique des structures diffusantes.

Mais, à cause de la limitation sur le domaine de  $q$ , cette approche usuelle donne des valeurs aberrantes et/ou de fortes incertitudes. En particulier, le comportement de  $I$  n'étant pas suffisamment bien mesuré aux grands vecteurs d'ondes, les courbes modélisées décroissent fréquemment plus lentement que  $q^{-3}$ , et l'intégrale diverge à  $q \rightarrow +\infty$ . Pour pallier à ce manque de données, une valeur de  $q$  a été considérée comme étant la valeur critique ( $q_c$ ) à partir de laquelle le modèle de Beaucage n'est plus valable. Pour  $q > q_c$ , une loi de Porod a été appliquée ( $I = Bq^{-4}$ ), ce qui revient à dire qu'en dessous d'une certaine taille (*e.g.* la taille de l'objet unitaire), les structures diffusantes sont denses. Le choix de cette valeur  $q_c$  et les conséquences sur les données extraites sont également détaillées dans l'Annexe 4. Pour tout le manuscrit les courbes présentées seront celles pour une valeur de  $q_c$  de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le modèle de Beaucage permet d'obtenir le rayon de giration des particules, leur volume ainsi que leur concentration numérique (le nombre de particules par unité de volume).

Des hypothèses ont été considérées pour le traitement des données :

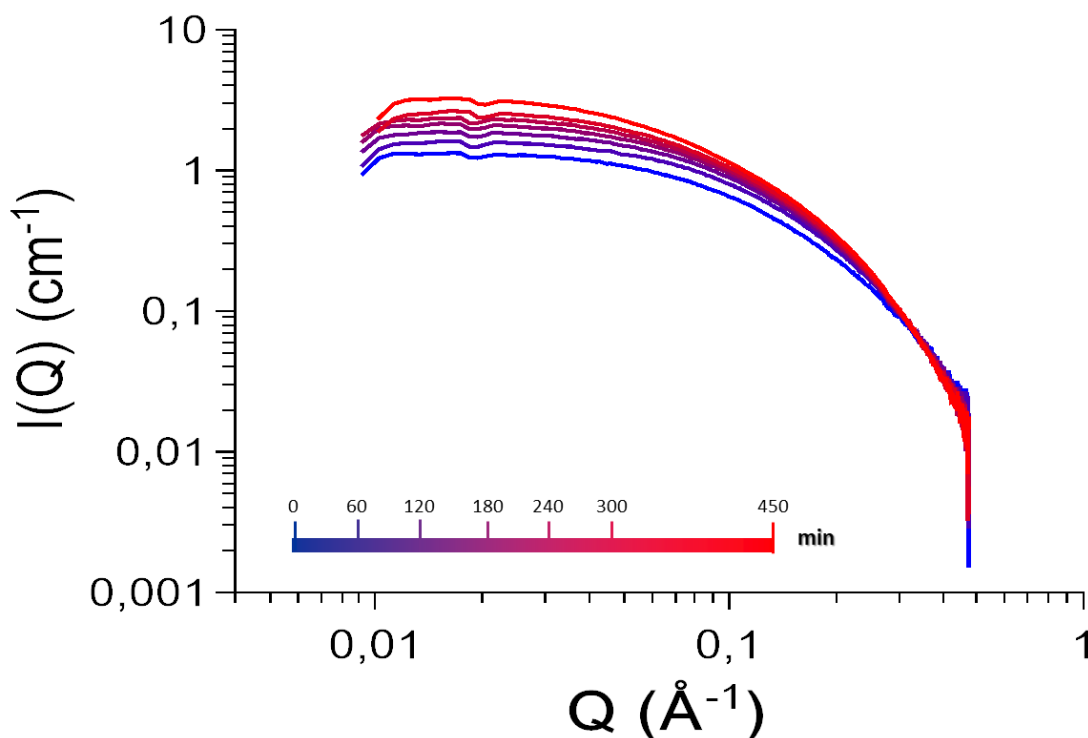
- ✚ Les objets diffusant ne subissent pas d'interactions électrostatiques ou de type Van der Waals. Cette hypothèse a été vérifiée et le détail est présenté Annexe 4-section IV-2).
- ✚ La densité électronique des objets est supposée constante et égale à celle du cristal de  $\text{SnO}_2$ . A partir des informations extraites des autres techniques, cette hypothèse n'est pas déraisonnable dans la mesure où des espèces condensées qui semblent précurseurs de  $\text{SnO}_2$  sont présentes dès les premiers instants à température ambiante. Nous y reviendrons dans la suite du travail.

### 1.3.2- Extraction des données physico-chimiques du système

Le suivi cinétique de la solution à température ambiante est donné sur la Figure 9. Une mesure de 30 s a été réalisée toutes les dix minutes.

Tout d'abord, à l'état initial (courbe bleue, préparée environ 20 min auparavant), l'intensité collectée est élevée ce qui signifie qu'il y a déjà la présence d'objets diffusants. Ces objets diffusants sont forcément dans la fenêtre  $D = 2,5-120 \text{ nm}$  ce qui exclut la détection de certaines espèces oligomériques ( $D \sim 2 * \frac{2\pi}{Q}$ ). Ensuite, l'intensité collectée augmente au cours du temps jusqu'à la fin du suivi (7 h 30 de suivi cinétique).





**Figure 9 :** Evolution temporelle des diagrammes de diffusion X aux petits angles pour une solution de  $\text{SnCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante.

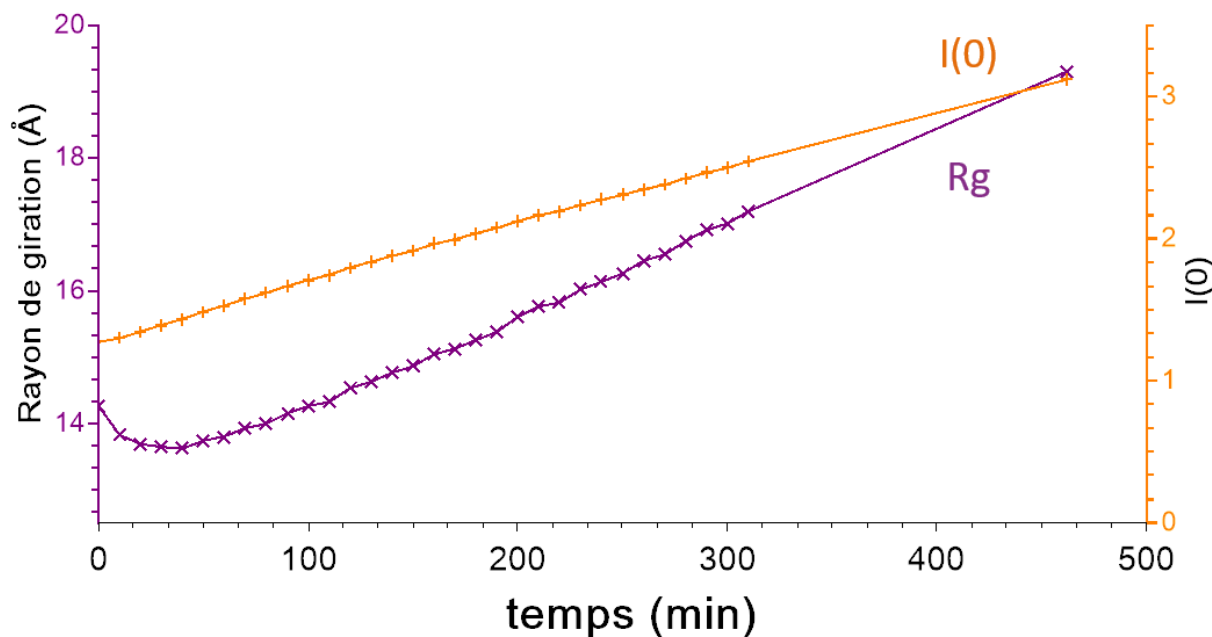
#### a) Rayon de giration

Grâce à l'ajustement de l'intensité diffusée par le modèle de Beaucage, nous avons extrait le rayon de giration des objets diffusants primaires et l'intensité  $I$  à  $q = 0$ . Ces deux grandeurs sont présentées sur la Figure 10. Ces courbes sont obtenues sans aucune hypothèse sur la densité électronique.

Tout d'abord, il y a une diminution du rayon de giration des particules qui passe de  $14,3 \text{ \AA}$  à l'état initial à un minimum de  $13,6 \text{ \AA}$  autour de 40 min. Il ré-augmente ensuite de manière linéaire jusqu'à la fin de suivi jusqu'à une valeur de  $19,3 \text{ \AA}$ . Si ces objets étaient des sphères de densité électronique uniforme, ces valeurs correspondraient à des rayons de  $18,5 \text{ \AA}$  et  $25,0 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire des particules au-delà de  $3,5 \text{ nm}$ . En comparant avec les données de Cryo-MET (Figure 5), on se rend compte que les données obtenues sont incompatibles avec la taille par microscopie. Ensuite, pour une solution vieillie 20 min, l'EXAFS montre une direction préférentielle de croissance qui correspond plutôt à des oligomères en solution ce qui serait incompatible avec cette gamme de taille. L'erreur sur les valeurs des rayons de giration obtenus a été estimée à  $0,1 \text{ \AA}$ . Il est possible néanmoins que l'ajustement par le modèle de Beaucage, à cause de la fenêtre limitée de données, soit sujet à certaines erreurs. Les diagrammes de diffusion montrent que les objets diffusants sont bien dispersés donc nous ne considérons pas ici un agrégat de particules. De plus, la cryo-MET semble également montrer que les particules ne sont pas agrégées. Le désaccord entre les  $R_g$  obtenus et les autres données expérimentales peut être lié à : (i) une morphologie de particules qui n'est pas sphérique, (ii) des objets diffusants hétérogènes (au sens électronique du terme, par exemple un cortège ionique autour de l'objet physique) et (iii) une polydispersité des objets que nous regardons. Nous reviendrons sur ces points dans la suite du travail.

Dans un deuxième temps, il est surprenant que le rayon de giration diminue dans les premiers instants. Plusieurs hypothèses sont possibles :

- ✚ Le rayon physique de l'objet diffusant diminue.
- ✚ La diminution du rayon de giration est induite par un changement de morphologie. En effet, le rayon physique est lié au rayon de giration par une expression qui dépend de la morphologie de la particule.
- ✚ Il y a une densification des particules au sens structural du terme (et donc au niveau de la densité électronique aussi).



**Figure 10 :** Evolution temporelle du rayon de giration des objets diffusants (en violet) et l'intensité extrapolée à  $q = 0$  (en orange).

La première hypothèse impliquerait donc une re-dissolution partielle des objets ce qui est une possibilité étant donné que nous sommes dans des conditions relativement proches de la solubilité de l'étain. Néanmoins, les données RMN montrent une diminution du signal des espèces moléculaires au cours du temps, c'est-à-dire une condensation continue ce qui donc semble aller à l'encontre d'une re-dissolution.

Nous avons vu par EXAFS qu'aux premiers instants, la solution à température ambiante présente majoritairement une distance étain-étain courte, caractéristique de chaînes d'octaèdres partageant une arête (Figure 3). Par opposition, une solution vieille présentait les deux types de distance étain-étain caractéristiques de la structure cassitérite. Il est donc raisonnable de postuler l'existence de chaînes d'octaèdres allongées dans les premiers temps de réaction qui s'agrègent entre elles pour former des objets plus gros. C'est d'ailleurs ce qui avait été observé par Caetano *et al*<sup>5</sup> dans le deuxième régime à température ambiante ( $10 \text{ min} < t < 30 \text{ min}$ ).

En supposant une agrégation liée à une condensation entre les chaînes, le rayon de giration ne peut qu'augmenter (on forme un objet plus gros). Autrement dit, tout changement de morphologie doit se faire à un degré de condensation constant. Cela signifie donc que les chaînes d'octaèdres formées se réarrangent par rupture des liaisons étain-oxygène. Les

réactions de condensation en solution aqueuse sont en effet des phénomènes dynamiques réversibles.

Enfin, l'hypothèse sur la densification nécessite d'examiner l'évolution de  $I(q=0)$ . Cette grandeur augmente de manière linéaire tout du long du suivi cinétique.  $I(q=0)$  est donné par :

$$I(q=0) = n * V^2 * \Delta\rho^2 \quad (3.2)$$

Avec  $n$  le nombre d'objets diffusants par  $\text{cm}^3$ ,  $V$  le volume des objets et  $\Delta\rho^2$  le contraste de la densité de longueur de diffusion électronique. Si cette densité électronique n'est pas constante et qu'elle augmente alors la diminution du  $R_g$  peut être due à une densification des particules donc cette hypothèse n'est pas à exclure. Ceci est d'autant plus vrai qu'un phénomène de densification avait été montré par l'étude de Caetano *et al*<sup>5</sup>.

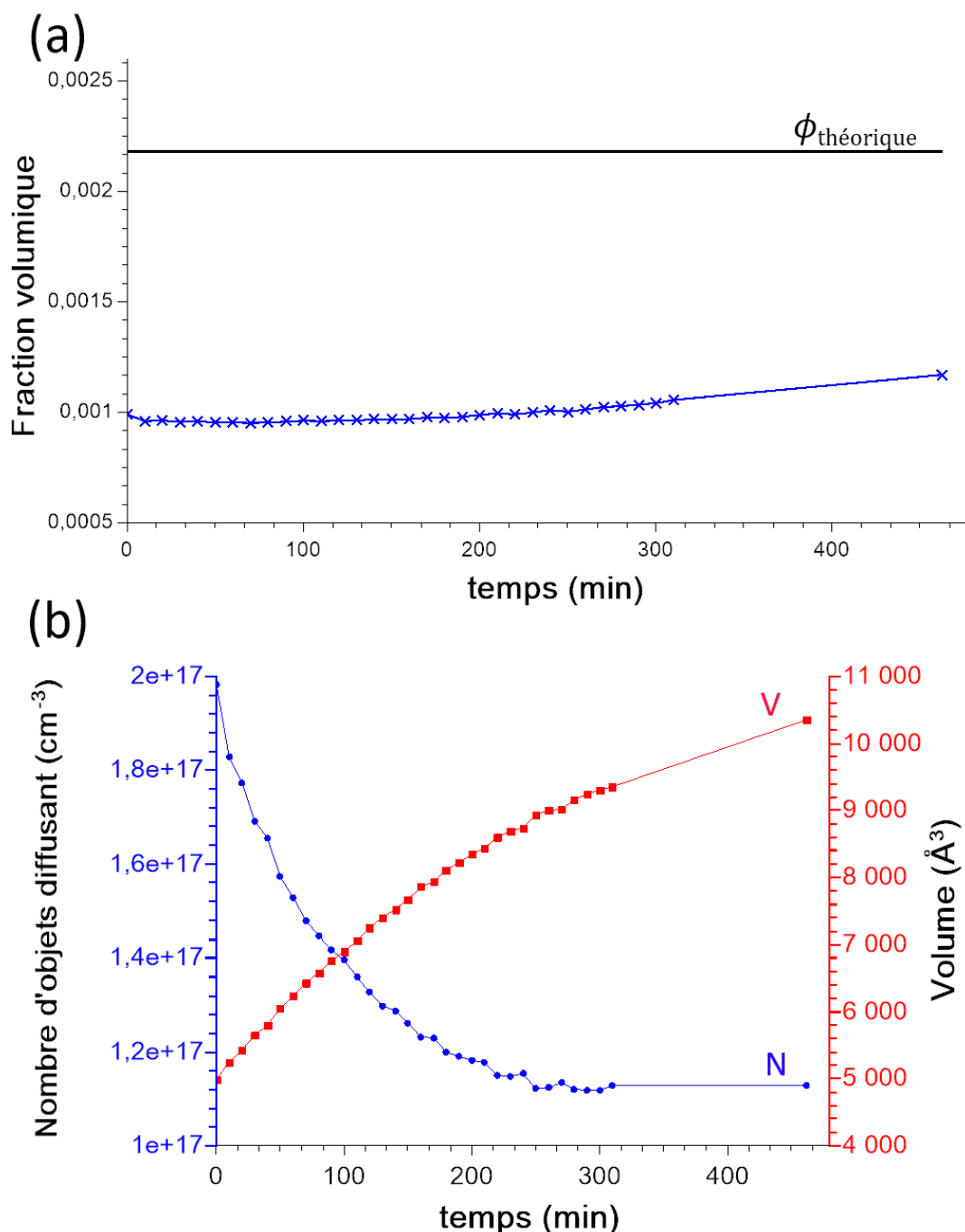
Si la densité électronique est bien constante, cela signifie que le nombre d'objets diffusant et/ou le volume de la particule augmentent au cours du temps. Ces deux paramètres sont issus directement du modèle de Beaucage et nous allons maintenant les corrélérer avec ceux extraits de la fraction volumique, calculée par le théorème de l'invariant.

### b) Nombre et volume des objets

La fraction volumique d'espèce condensée augmente légèrement au cours du temps (Figure 11-(a)), passant de 0,098 % à 0,117 % en 460 min, soit une augmentation de 19 %. La fraction volumique maximale théorique est de 0,218 % et nous sommes relativement loin de cette valeur. En considérant les données de RMN et de Raman, il est logique de trouver que la fraction d'espèce condensée est plus faible que la valeur théorique. De plus, certains objets condensés sont en dehors de la fenêtre de détection. La valeur absolue de la fraction volumique calculée ici dépend fortement de la valeur du  $q_c$  choisie pour calculer l'intégrale donc il est difficile de discuter de la valeur absolue (voir Annexe 4) mais l'évolution temporelle reste valable.

A partir des données précédentes ( $I(q=0)$  et  $R_g$ ) et de la fraction volumique, nous avons calculé le volume moyen des structures diffusantes et le nombre d'objets diffusant par unité de volume (Figure 11-(b)). Il est important de noter que le volume est indépendant de l'hypothèse sur la densité électronique (ce qui n'est pas le cas du nombre d'objets – cf Annexe 4 - partie II). On constate que le nombre d'objets diminue au cours du temps jusqu'à 250 min environ où il atteint quasiment un plateau. En parallèle le volume des objets augmente lui au cours du temps. Ces courbes sont caractéristiques d'objets qui s'agrègent au cours du temps et pourrait conforter l'hypothèse d'une agrégation entre les espèces condensées oligomériques donnée dans la sous partie précédente ou bien d'un phénomène de type mûrissement d'Ostwald.

Le fait d'observer un plateau pour le nombre d'objets tandis que le volume continue d'augmenter permet d'affirmer que des complexes résiduels en solution viennent condenser sur des particules préexistantes et qu'il n'y a plus d'agrégation entre objets diffusants. Ce fait est cohérent avec les données RMN et Raman qui détectent des espèces moléculaires jusqu'à 10-12 h de vieillissement à température ambiante. La condensation des espèces moléculaires a également lieu lors de la phase d'agrégation entre chaînes.



**Figure 11 :** (a) Evolution temporelle de la fraction volumique calculée à partir du théorème de l'invariant. (b) Evolution temporelle du nombre d'objets diffusants par unité de volume (en bleu) et du volume moyen des particules (en rouge)

Le volume final des particules obtenues est autour de 10 000 Å<sup>3</sup> ce qui correspond à une sphère d'environ 2 nm ce qui est cette fois cohérent avec l'ordre de grandeur estimée par Cryo-MET (Figure 5). Il y a donc une incompatibilité entre le volume calculé et les rayons de giration et soit le volume est sous-estimé, soit le rayon de giration est surestimé comme discuté précédemment. En comparant le volume obtenu et le rayon de giration de la Figure 10, nous avons essayé d'estimer la taille que feraient les particules si leur morphologie était ellipsoïdale. Une nouvelle fois, les grandes longueurs obtenus par le calcul s'échelonnent entre 4 nm et 6 nm et ne sont pas cohérentes avec la microscopie (Annexe 4 – section III-3)).

Nous pouvons donc exclure le fait que le désaccord des valeurs de  $R_g$  et les données de microscopie soit seulement dû à une morphologie des particules autre que sphérique. Autrement dit, cela traduit qu'un mélange d'espèces condensées est présent en solution et qu'ils sont probablement inhomogènes. Nous travaillons encore, à l'écriture du manuscrit, sur les origines de ce désaccord.

En rassemblant l'intégralité des données, nous pouvons maintenant faire un bilan sur le vieillissement des solutions d'étain à température ambiante.

#### 1.4) Conclusions intermédiaires

En conclusion de cette partie, nous avons utilisé de nombreuses techniques complémentaires qui permettent de proposer un scénario.

Les temps de vie de solution en dessous de 10 min n'ont pas pu être sondés à cause du temps nécessaire pour préparer les expériences. Néanmoins, lors de la dissolution du précurseur, il y a formation de complexes moléculaires de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$ . Ces complexes avec  $x = 1$  et  $2$  sont détectés par RMN et Raman dès le début des suivis cinétiques. Le spectre Raman montre également la présence des complexes avec  $x = 3$  et  $4$ . Une contribution supplémentaire est détectée par Raman ( $228 \text{ cm}^{-1}$ ) et par RMN ( $-614 \text{ ppm}$ ) qui ne correspond pas à un complexe chloré d'étain. On peut supposer qu'il s'agit de la détection de complexes aquo-hydroxo.

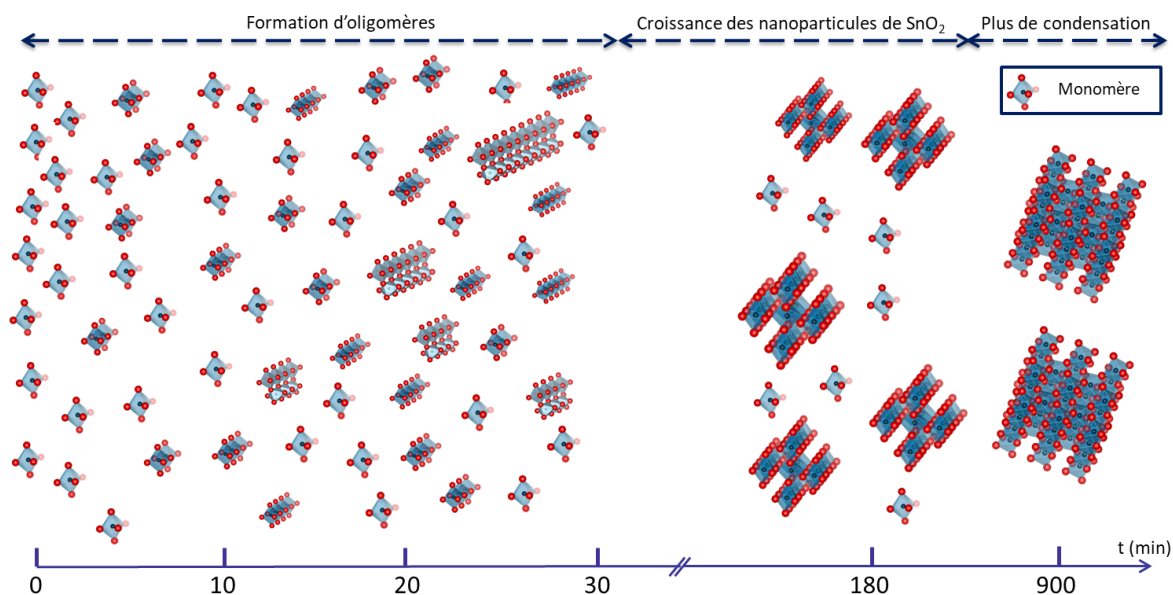
Un groupement OH est nécessaire pour la condensation et on peut supposer que ce sont ces complexes qui vont condenser rapidement entre eux. La condensation s'effectue selon une direction préférentielle, qui correspond à une distance étain-étain que l'on retrouve classiquement selon l'axe  $c$  de la structure cassitérite, (obtenue par EXAFS à 20 min de vieillissement). Les données RMN confirment cela puisqu'une diminution des contributions liées aux espèces moléculaires notamment celle de  $[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ainsi que celle à  $-614 \text{ ppm}$  (spectre à 34 min). On peut noter néanmoins qu'une faible contribution d'une seconde distance étain-étain est également détecté par EXAFS ce qui signifie qu'une partie au moins des étains ont commencé à s'arranger de façon tridimensionnelle. Caetano *et al*<sup>5</sup> avait suggéré qu'à partir d'une chaîne de six octaèdres, la condensation entre chaînes commençait.

Pour des temps entre 0 et 30 min, le suivi par SAXS montre une diminution du nombre d'objets et une augmentation de leurs volumes. Ceci est caractéristique d'un phénomène d'agrégation ou de mûrissement d'Ostwald. Les valeurs élevées des  $R_g$  indiquent l'hétérogénéité électronique des structures diffusantes et qu'un mélange d'espèces est présent en solution. Il est important de rappeler ici que les analyses par diffusion donnent un poids plus important aux objets volumineux ce qui peut fausser certaines interprétations. Néanmoins, mêmes si les valeurs absolues ne sont pas exactes, on peut supposer que la tendance donnée par les courbes est bonne.

Les spectroscopies RMN et le Raman montrent une diminution de la proportion d'espèces moléculaires et un signal large caractéristique d'une multiplicité d'environnement pour l'étain. En parallèle, l'EXAFS d'une solution vieillie 3 h permet d'affirmer que l'arrangement tridimensionnel a lieu entre 20 min et 3 h. Le SAXS indique une diminution du nombre d'objets jusqu'à un plateau autour de 3 h.

On peut donc conclure que les nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  se forment entre 20 min et 3 h

par agrégation des chaînes d'oligomères formées dans les premiers instants (et probablement par une consommation de complexes en parallèle). Ensuite, il y a croissance des particules par condensation des complexes moléculaires résiduels qui donnent finalement des particules isotropes de SnO<sub>2</sub> d'environ 2 nm. Un schéma bilan est présenté sur la Figure 12.



**Figure 12 :** Bilan de la formation de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> suite au vieillissement à température ambiante d'une solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O 0,1 mol.L<sup>-1</sup> à température ambiante.

Dans le chapitre 2, nous avons vu que la solubilité de l'étain peut être augmentée par l'utilisation d'acide chlorhydrique, ce qui pourrait permettre d'empêcher la formation d'espèces condensées aux premiers instants. Nous allons maintenant étudier l'effet de l'ajout d'acide chlorhydrique sur cette distribution d'espèces initiales.

## 2) Spéciation des solutions en présence d'acide chlorhydrique

### 2.1) Evolution du signal EXAFS avec la quantité initiale d'acide chlorhydrique

Des solutions de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O ont été préparées dans de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 0,5 mol.L<sup>-1</sup> et analysées en EXAFS (Figure 13). Concernant la première sphère de coordination (1 Å < R < 3 Å), le signal de la distance étain-oxygène diminue avec la quantité de HCl et en contrepartie, celui de la distance étain-chlore augmente. Les sphères de coordination des deux solutions ont été modélisées (les spectres et les ajustements associés sont montrés en Annexe 3) :

- ✚ Pour la solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, des distances Sn-O à  $2,04 \pm 0,03$  Å et Sn-Cl à  $2,39 \pm 0,05$  Å ont permis de modéliser de manière satisfaisante le spectre expérimental. Il en résulte une moyenne de  $4,0 \pm 0,2$  ligands oxygène et  $2,0 \pm 0,2$  ligands chlorures dans la sphère de coordination de l'étain.
- ✚ Pour la solution à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, le résultat de l'ajustement donne  $1,9 \pm 0,6$  ligands oxygénés à  $2,11 \pm 0,04$  Å et  $4,1 \pm 0,6$  ligands chlorures à  $2,39 \pm 0,01$  Å.

La deuxième sphère de coordination est également modifiée. La courbe rouge montre la présence de la distance courte étain-étain mais avec une plus faible intensité que la solution



sans acide et aucune contribution liée à la deuxième distance étain-étain.

La courbe violette ne présente pas, elle, de signal lié à la distance courte étain-étain. En contrepartie, des distances autour de 3,7 et 4,0 Å semblent apparaître. Ces distances n'ont probablement aucune signification réelle et peuvent être liées à des artefacts.

La condensation est donc bien limitée par l'ajout d'une certaine concentration d'acide chlorhydrique. Elle semble avoir débuté pour la solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en HCl (avec 20 minutes de vieillissement) mais la cinétique est plus lente.

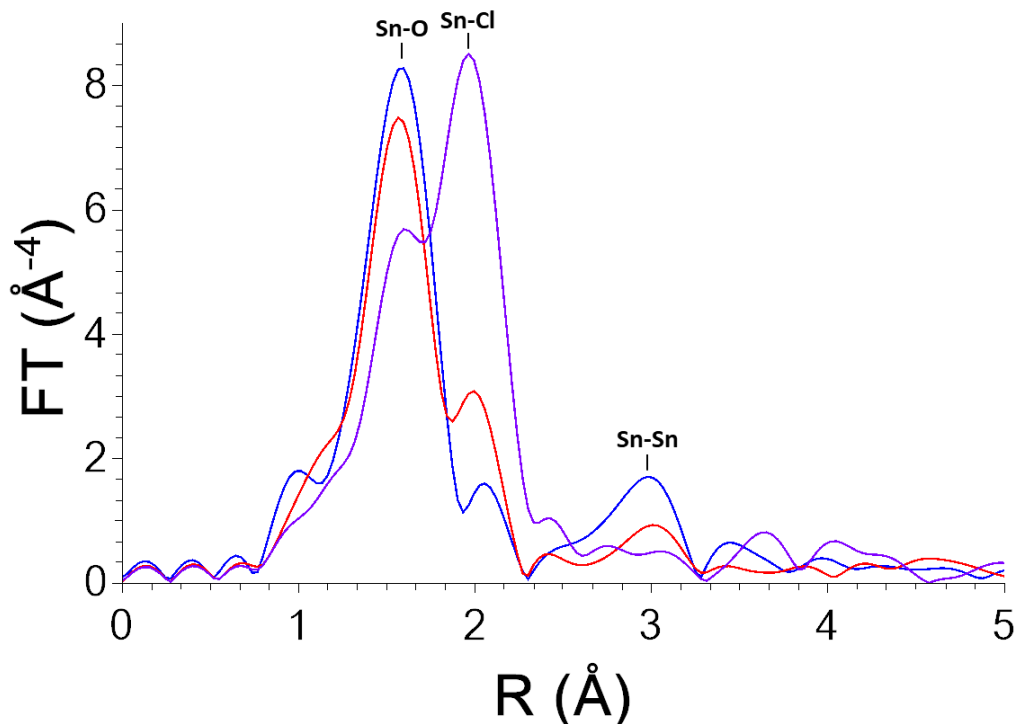


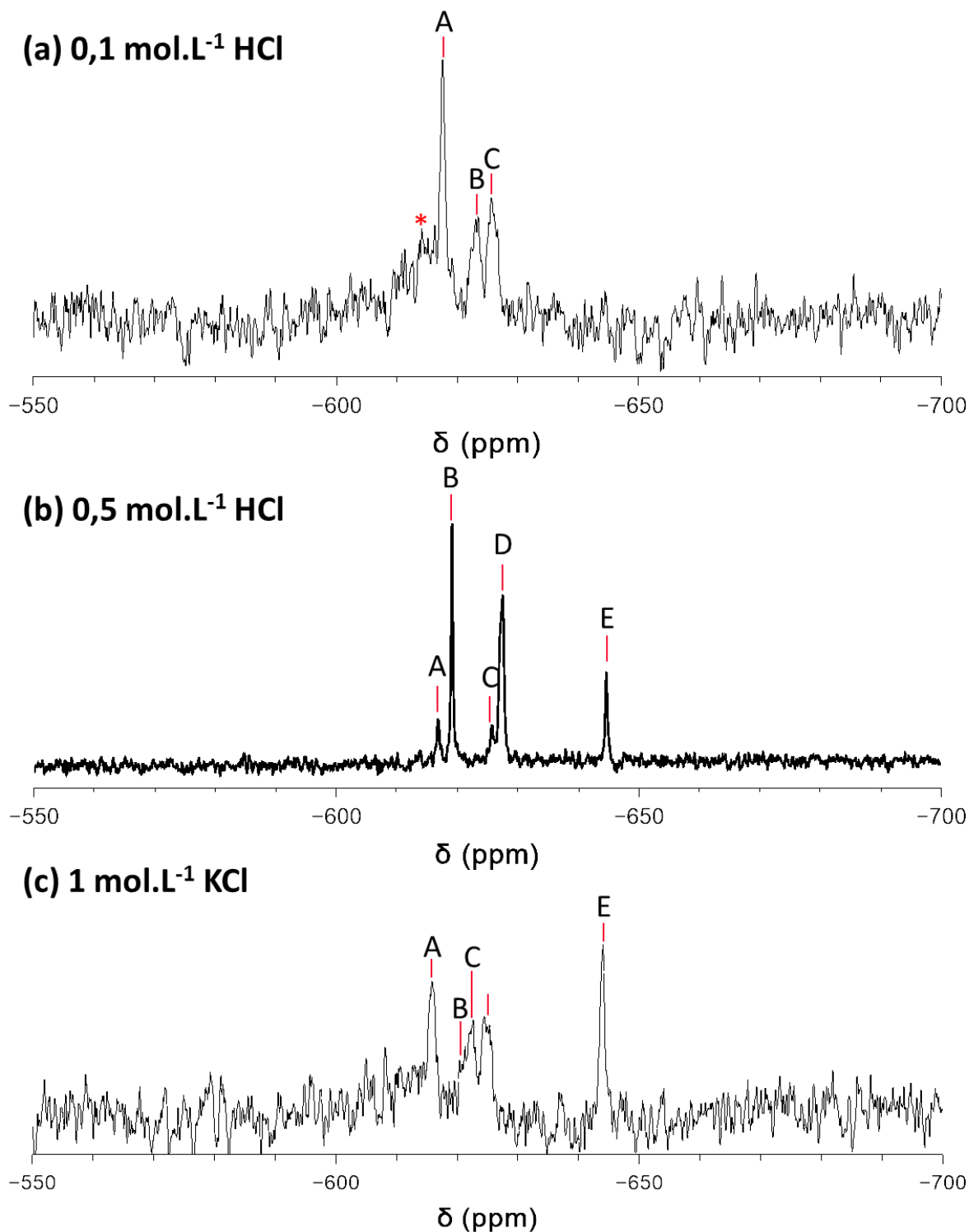
Figure 13 : Evolution du module de la TF du signal EXAFS en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique. La solution sans acide est en **bleue**, celle à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en **rouge** et celle à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en **HCl en violet**. Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS.

## 2.2) Spéciation des espèces par RMN et Raman

### 2.2.1- Spéciation par RMN

Tout d'abord, le spectre RMN de la solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en HCl est présenté sur la Figure 14-(a), 3 pics sont observés à -617 ppm, -623 ppm et -625 ppm qui peuvent être attribués, en comparant avec les données précédentes, à l'espèce  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et aux isomères de l'espèce  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Le signal à -614 ppm semble une nouvelle fois présent (marqué par une astérisque rouge) même s'il est difficile de l'affirmer. Un signal large est également présent, qui ressemble à celui qui était détecté dans les solutions sans acide chlorhydrique, ce qui indique qu'il y a présence d'espèces condensées à température ambiante.

Il est relativement étonnant de ne pas détecter le complexe avec deux ligands chlorures donc il est possible que le pic à -617 ppm soit attribuable à ce complexe ce qui permettrait d'attribuer le signal à -614 ppm au complexe avec un seul ligand chlorure. Des légers décalages sont susceptibles d'intervenir dans les déplacements chimiques puisque nous n'utilisons pas de solvants deutérés.



Pic	Déplacement chimique (ppm)	Attribution
A	-617	$[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
B	-619	$[\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
C	-625	$[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
D	-627	$[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
E	-645	$[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$

**Figure 14 :** Spectre RMN <sup>119</sup>Sn à 112 MHz de solutions de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> avec : (a) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl ; (b) 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de HCl and (c) 1 mol.L<sup>-1</sup> KCl. Le nombre total de scans est de 512 pour les spectres (a) et (c) et 2048 pour le spectre (b).

La solution à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide chlorhydrique présente un spectre RMN avec des pics fins et bien définis (Figure 14-(b)). Aucune modification du signal RMN n'est observée sur 24 h.

Les pics ont des déplacements chimiques qui correspondent parfaitement aux complexes de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  avec  $x$  entre 1 et 4. Les attributions sont données dans le tableau de la Figure 14. On peut souligner le fait que l'espèce avec ligands chlorures est observée en plus par rapport à la solution dans HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'absence du signal large indique qu'il n'y a pas d'espèces condensées et elle permet d'intégrer les pics pour obtenir les proportions relatives des complexes.

La présence d'acide chlorhydrique à une concentration suffisante permet d'augmenter la solubilité de l'étain et d'empêcher la condensation des espèces. Il y a ici à la fois un effet de la présence de chlorures dans la solution et de l'acidité de la solution. Nous avons fait un essai en présence de chlorures seulement en préparant la solution dans du chlorure de potassium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le spectre RMN obtenu à partir de cette solution est donné sur la Figure 14-(c).

On retrouve une nouvelle fois la présence des pics associés aux complexes chlorés et les attributions sont données dans le tableau sous la Figure 14. On constate qu'un signal large est également présent, attribué à des espèces condensées, ce qui signifie que la présence d'acide est nécessaire pour empêcher la condensation.

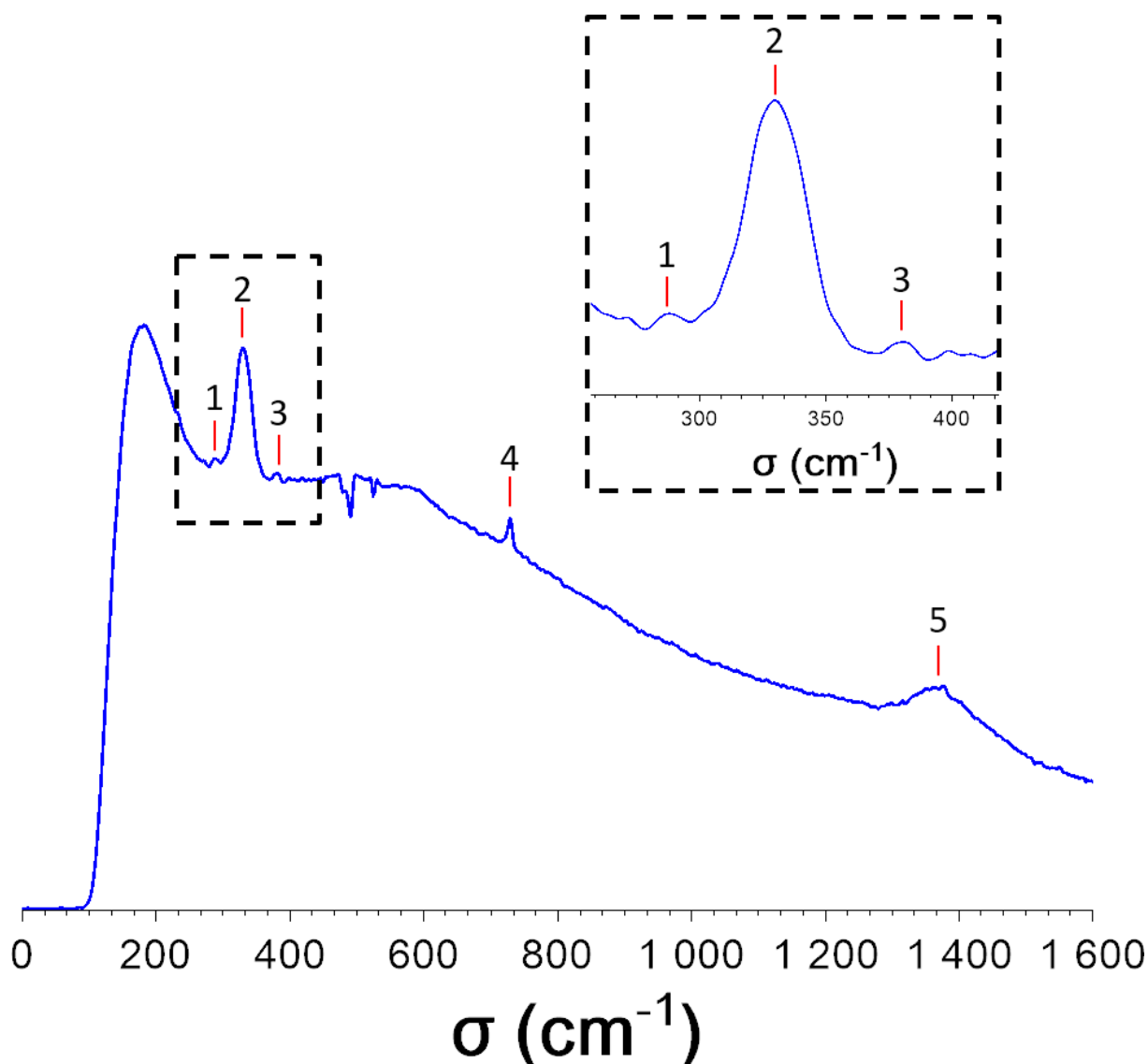
Nous avons également préparé une solution dans HCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à laquelle une solution d' $\text{AgNO}_3$  a été ajoutée pour précipiter tous les chlorures. Après centrifugation, la solution devient turbide au bout de 10 min. C'est donc bien l'effet combiné des chlorures et de l'acide qui joue sur la solubilité de l'étain et l'absence de condensation.

Pour finir, nous avons corrélé les données RMN avec une analyse de l'état initial par spectroscopie Raman.

### 2.2.2- Spéciation par Raman

Le spectre Raman d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans HCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a été obtenu en moyennant sur dix minutes pour améliorer le rapport signal sur bruit. Cinq bandes sont présentes sur ce spectre Raman. Comme dans le cas de la Figure 7, la bande 5 correspond au signal du verre.

Les bandes 2 et 3, respectivement centrées à  $330 \text{ cm}^{-1}$  et  $382 \text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées dans la partie précédente. La bande n°2, reportée dans la littérature, contient plusieurs composantes qui peuvent être attribuées aux complexes  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  et  $[\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Le complexe avec 5 chlorures semblait être détecté dans la solution sans acide donc il est possible qu'il soit présent également ici. La bande n°3 avait été attribuée aux complexes avec 1 ou 2 chlorures. D'après la RMN, ces complexes représentent 43,7 % de la proportion des espèces moléculaires donc il est étonnant de voir un pic Raman associé possédant une si faible intensité. Néanmoins, nous regardons ici les vibrations de liaisons Sn-Cl or justement ces complexes ont peu de ligands chlorures par rapport aux autres ce qui pourrait être une piste d'explication. La bande n°2 s'échelonne de  $300 \text{ cm}^{-1}$  à  $350 \text{ cm}^{-1}$  donc il est également possible que le complexe di-chloré soit présent dans cette bande et que seule la contribution du complexe  $[\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  soit présente à  $382 \text{ cm}^{-1}$  ce qui serait plus vraisemblable puisque ce complexe représente seulement 9,1% de la fraction totale avec un seul ligand chlorure.



**Figure 15 :** Spectre Raman d'une solution fraîchement préparée de  $\text{SnCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le spectre est moyenné sur dix minutes d'acquisition. L'insert en haut à droite est un zoom entre  $250$  et  $410 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande n°1 à  $288 \text{ cm}^{-1}$  était également présente dans les solutions sans acide et nous avons proposé un complexe aquo-hydroxo comme attribution. Il n'y a pas de signal correspondant en RMN  $^{119}\text{Sn}$  mais cela n'exclue pas leur présence puisque le Raman peut être plus sensible.

Enfin, la bande n°4 est toujours présente ce qui signifie qu'elle n'est définitivement pas attribuable à une espèce condensée et son origine reste toujours inconnue.

Dans toute cette partie, nous avons caractérisé l'état initial des solutions avec ou sans acide. Nous allons maintenant aborder les synthèses de  $\text{SnO}_2$  assistées par micro-ondes réalisées à partir de ces mêmes solutions.

### III- Suivi cinétique de la formation des nanoparticules

#### 1) Formation de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> dans l'eau

##### 1.1) Caractérisation de l'état final

##### 1.1.1- Comparaison avec les synthèses obtenues au laboratoire

Dans toute cette partie, nous avons utilisé les protocoles qui correspondent à ceux décrits dans le Chapitre 2. Les paramètres des synthèses qui seront discutées ici sont donnés dans le Tableau 4, en comparaison avec les synthèses réalisées au laboratoire. Les suivis par SAXS ont été réalisés sur une durée de 30 min seulement. De plus, la synthèse dans 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl n'a pas été reproduite au laboratoire.

Synthèse	[H <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	pH initial	Rampe de température	Temps de chauffage	pH surnageant	Rendement (%)
Sn(IV)-Batch-B	0	0,62	30 °C/min (2 min)	1 h	0,62	100
Synchrotron sans acide	0	0,58	17 °C/min (3 min 20 s)	2 h	0,67	92
Synchrotron avec 0,1 mol.L <sup>-1</sup> en HCl	0,1	0,39	11 °C/min (4 min 50 s)	2 h	0,30	92
Sn(IV)-Batch-HCl-C	0,5	0,02	30 °C/min (2 min)	2 h	0,47	13
Synchrotron avec 0,5 mol.L <sup>-1</sup> en HCl	0,5	0,21	14 °C/min (4 min)	2 h	0,27	13,2

**Tableau 4 :** Récapitulatif des conditions des synthèses assistées par micro-ondes à partir de solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> chauffées à 80 °C.

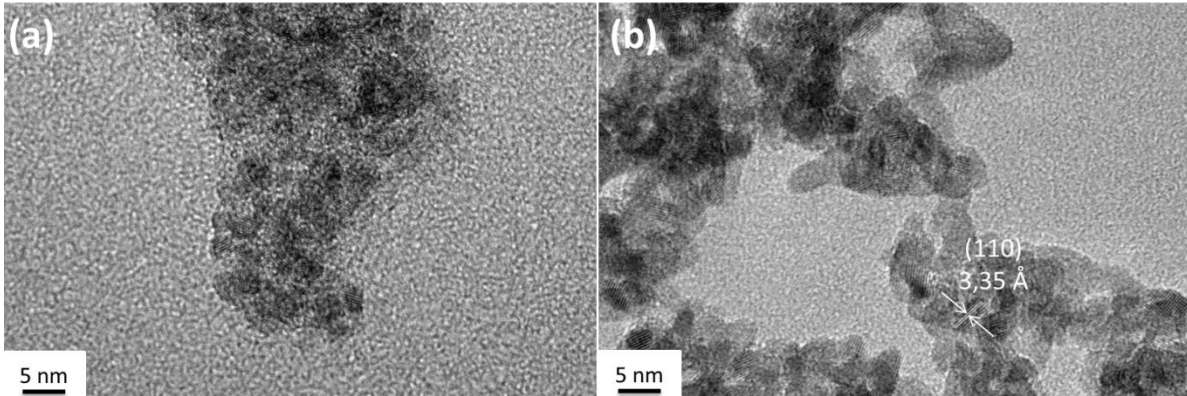
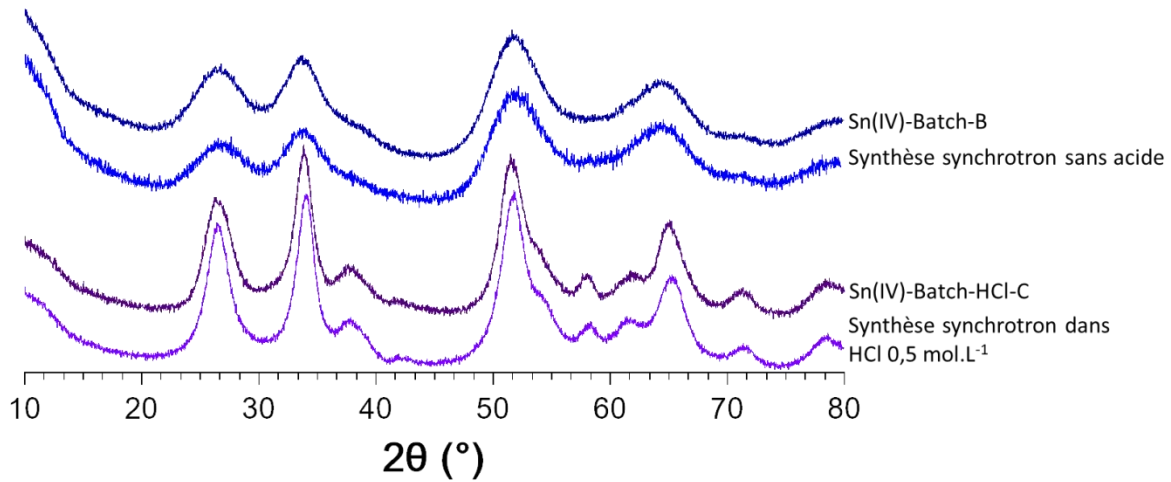
Un commentaire tout d'abord sur les rampes de températures. Les synthèses au synchrotron ont été réalisées dans le même four à micro-ondes que celui utilisé pour les synthèses en flux de SnO<sub>2</sub>. Ce dernier n'a pas de boucle de rétrocontrôle permettant de contrôler précisément la vitesse de montée en température. Cette dernière dépend donc de la puissance envoyée par le four et de la fraction de cette puissance qui est absorbée. Nous avons fait une calibration mais celle-ci n'est pas assez précise pour contrôler finement cette rampe de température.

Les valeurs de pH avant et après synthèses sont tout à fait comparables à celles obtenues au laboratoire. Il en est de même pour les rendements de synthèses.

Les caractérisations par DRX et MET des solides récupérés en fin de synthèse sont données sur la Figure 16. Les diffractogrammes des matériaux obtenus à partir des synthèses synchrotron sont superposables avec ceux des reproductions réalisées au laboratoire et correspondent donc à des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> (fiche JCPDS 00-041-1445).

En microscopie, les nanoparticules obtenues par les synthèses sans acide (Figure 11-(a)) se caractérisent par une taille moyenne de 2,1 nm ( $\sigma = 0,6$  nm, sur 100 particules). Une taille moyenne de 2,0 nm était obtenue pour les synthèses en laboratoire. De la même façon, des particules allongées exposant des faces latérales de type {110} sont synthétisées en présence

d'acide chlorhydrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . En conclusion, l'utilisation du faisceau synchrotron n'a aucun impact sur la synthèse de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ .



**Figure 16 :** En haut, diffractogrammes X des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  obtenues par les synthèses réalisées au synchrotron en comparaison avec des synthèses réalisées au laboratoire avec **en bleu** les synthèses sans acide et **en violet** les synthèses avec  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl à l'état initial. En bas, clichés MET représentatifs des échantillons obtenus au synchrotron : (a) synthèse sans acide et (b) synthèse dans HCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

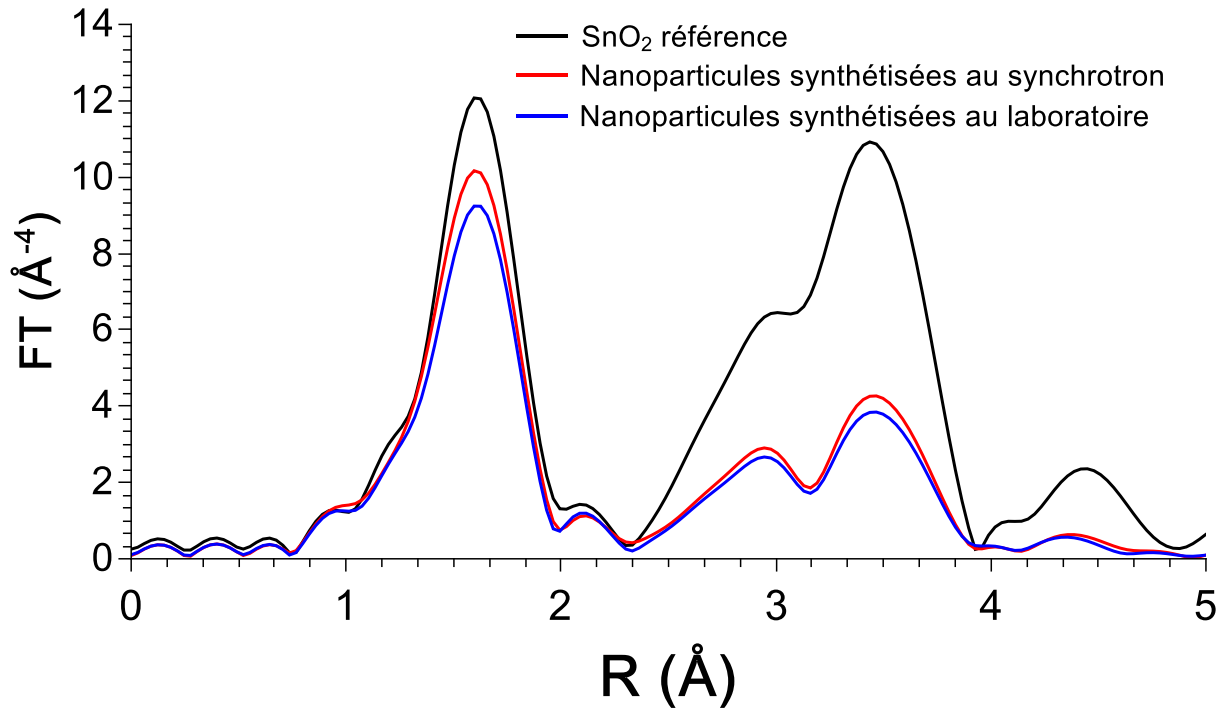
### 1.1.2- Caractérisation des nanoparticules de $\text{SnO}_2$ par EXAFS

Certains matériaux obtenus sur la ligne ROCK ont été analysés en pastille solide. Les échantillons synthétisés en milieu HCl n'ont pas pu être analysés par manque de temps. Les modules de la TF pour les synthèses *in situ* et *ex situ* (Sn(IV)-Batch-B) sont présentés sur la Figure 17.

La comparaison avec le  $\text{SnO}_2$  massif de référence permet de s'assurer que nous obtenons bien des nanoparticules de cassitérite. On retrouve les distances caractéristiques étain-oxygène et les deux distances étain-étain. On peut constater que le ratio d'intensité entre les nanoparticules et le solide massif n'est pas identique. Les nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  sont de  $2,0 \text{ nm}$  ce qui signifie que la proportion d'atomes sous coordonnés est importante et cela change le ratio. De la même façon, les contributions pour  $R > 4 \text{ Å}$  sont très faibles en intensité.

Une nouvelle fois, les particules obtenues en synchrotron sont très similaires à celles préparées en laboratoire.





**Figure 17 :** Module de la (TF) du signal EXAFS d'une référence de  $\text{SnO}_2$  (en noir), de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  synthétisées à partir des solutions de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  au synchrotron (en rouge) ou au laboratoire (Sn(IV)-Batch-B en bleu). Les données ont été moyennées à partir de 500 spectres EXAFS.

Nous allons maintenant essayer de décrire la cinétique d'évolution entre l'état initial décrit dans la partie II et l'état final. Nous allons d'abord commencer par les solutions sans acide puis nous verrons ensuite les cinétiques réalisées en présence de  $\text{HCl}$ . Une comparaison entre les résultats obtenus sera finalement donnée.

## 1.2) Extraction des profils de concentration à partir des données EXAFS

### 1.2.1- Méthode et hypothèses de travail

A partir des données EXAFS, il est possible de réaliser une analyse par combinaison linéaire (en anglais Multivariate Curve Resolution développé par le groupe de Tauler<sup>12,13</sup>). Le principe est expliqué brièvement ci-dessous. Toutes les hypothèses présentées dans cette sous-partie seront valables pour le reste du chapitre. Les données obtenues dans cette partie ont été moyennées sur 60 spectres EXAFS ce qui représente une durée de 30 s.

Lors du suivi cinétique par spectroscopie d'absorption X, nous obtenons une grande quantité de spectres. Ces spectres forment une matrice de données  $D$  qui peut être décomposée comme suit :

$$D = CS + B \quad (3.3)$$

Avec  $C$  une matrice de concentration,  $S$  une matrice de spectres et  $B$  une matrice qui représente le bruit de la matrice de données. Autrement dit, chaque état du système peut être décrit comme une combinaison linéaire de  $n$  états, qui ont chacun une signature spectrale caractéristique. Dans une première étape, une matrice de concentration est choisie et on calcule une première matrice de spectres. Cette matrice est ensuite utilisée pour calculer une nouvelle matrice de concentration et le processus est itératif jusqu'à la minimisation de  $D-CS$ .

On obtient ainsi l'évolution de la concentration des espèces au cours du temps. Cette approche est adaptée aux réactions chimiques qui évoluent de réactifs vers des produits en passant par des intermédiaires qui peuvent avoir une durée de vie non nulle.

La détermination du nombre d'espèces qui interviennent au cours de la réaction est cruciale. Pour cela, nous avons eu recours à une analyse en composantes principales (Principal component analysis PCA)<sup>14</sup> qui permet de condenser l'information contenue dans une matrice de données en trouvant les corrélations entre les variables du système. Cela se traduit mathématiquement par transformer un ensemble de  $N$  variables en  $n$  nouvelles variables décorréliées avec  $n < N$ .

Nous avons vu lors du vieillissement à température ambiante que nous avons un mélange de complexes d'étain, d'espèces condensées avec une élongation selon un axe préférentiel et de particules de cassitérite évoluant au cours du temps. Théoriquement, nous devrions donc utiliser 3 composantes pour notre système. La PCA n'encourage pas l'utilisation de 3 composantes et nos essais n'ont pas mené à des résultats cohérents. Cela est lié à la difficulté pour l'analyse mathématique de différencier une espèce condensée oligomérique et une particule de  $\text{SnO}_2$ .

Les résultats présentés ici seront donc obtenus avec seulement deux composantes pour décrire le système et nous verrons dans la suite quels sont les spectres extraits de cette analyse par combinaison linéaire.

D'autres contraintes peuvent être appliquées lors de la combinaison linéaire :

- ✚ La somme des concentrations est égale à 1
- ✚ L'unimodalité : imposer un seul maximum pour chaque composante. Cela n'améliore pas forcément les résultats et nous ne l'avons pas appliqué systématiquement.

Pour aider l'analyse, nous avons introduit le spectre de la pastille de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ , préparées au synchrotron, dont la TF est présentée sur la Figure 17. Cela permet de fixer l'état final et d'extraire plus facilement les profils de concentration.

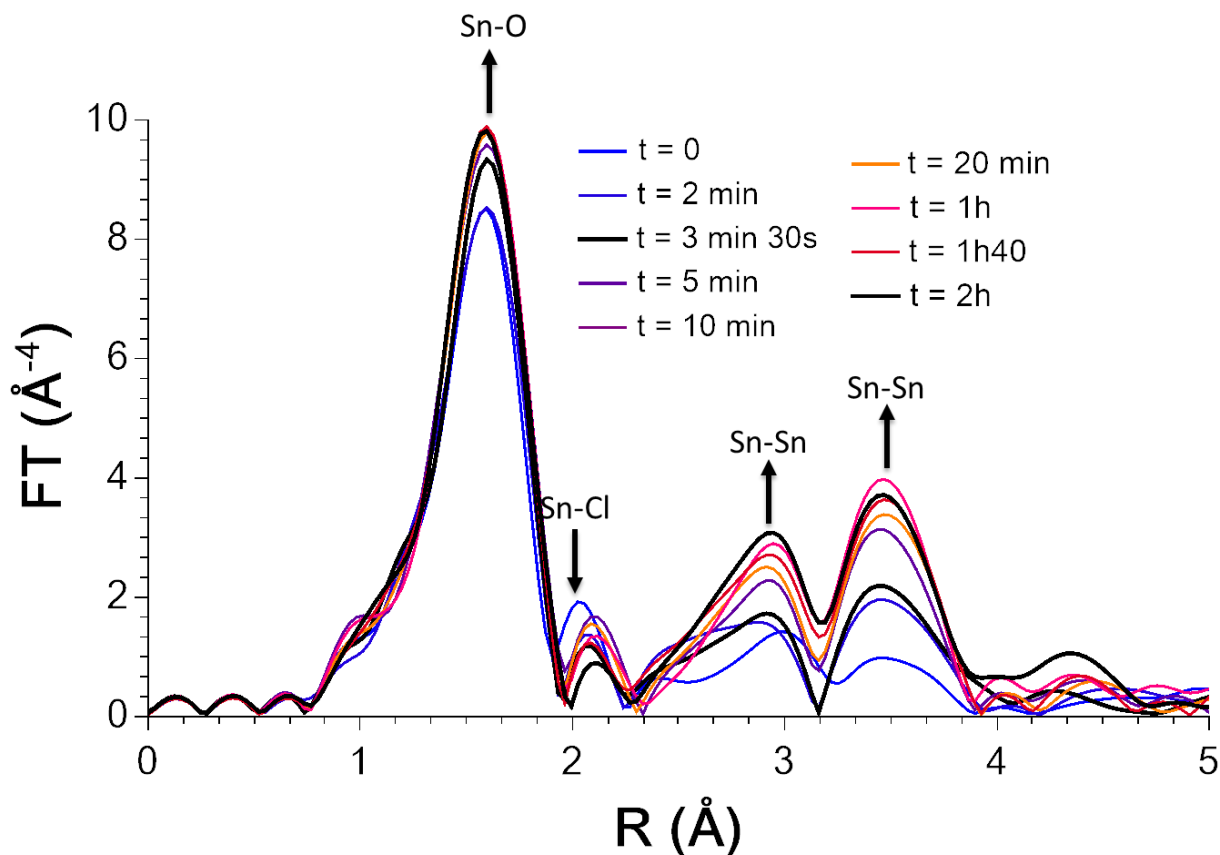
Enfin, les données en  $k$  (Cf Annexe 3), ont été extraites jusqu'à  $14 \text{ \AA}^{-1}$  car la présence d'un signal bruité peut engendrer des difficultés lors de l'analyse par combinaison linéaire.

### 1.2.2- Résultats

Le suivi cinétique de la TF du signal EXAFS est donné sur la Figure 18. L'état initial est représenté par la courbe bleue. La première courbe noire montre la fin de la rampe de température à 3 minutes et 30 secondes tandis que la seconde marque la fin des deux heures de synthèse.

On constate lors de cette cinétique que les contributions Sn-O et Sn-Sn augmentent au cours du temps. En parallèle, la contribution Sn-Cl diminue avec le temps. La cinétique de formation des nanoparticules est beaucoup plus rapide qu'à température ambiante. En effet, dès 2 min, la contribution Sn-Sn de la distance la plus longue devient plus intense que celle à courte distance alors qu'une solution vieillie de 3 h présentait un ratio d'intensité entre les deux contributions Sn-Sn proche de 1 à température ambiante. Ensuite, à 5 min (courbe violette), l'allure du signal se rapproche de celle obtenue à l'état final ce qui signifie que la

majorité de la condensation a déjà eu lieu. Enfin, il semble que le signal soit quasiment identique à 1 h et 2 h ce qui signifierait que les particules formées n'évoluent plus.

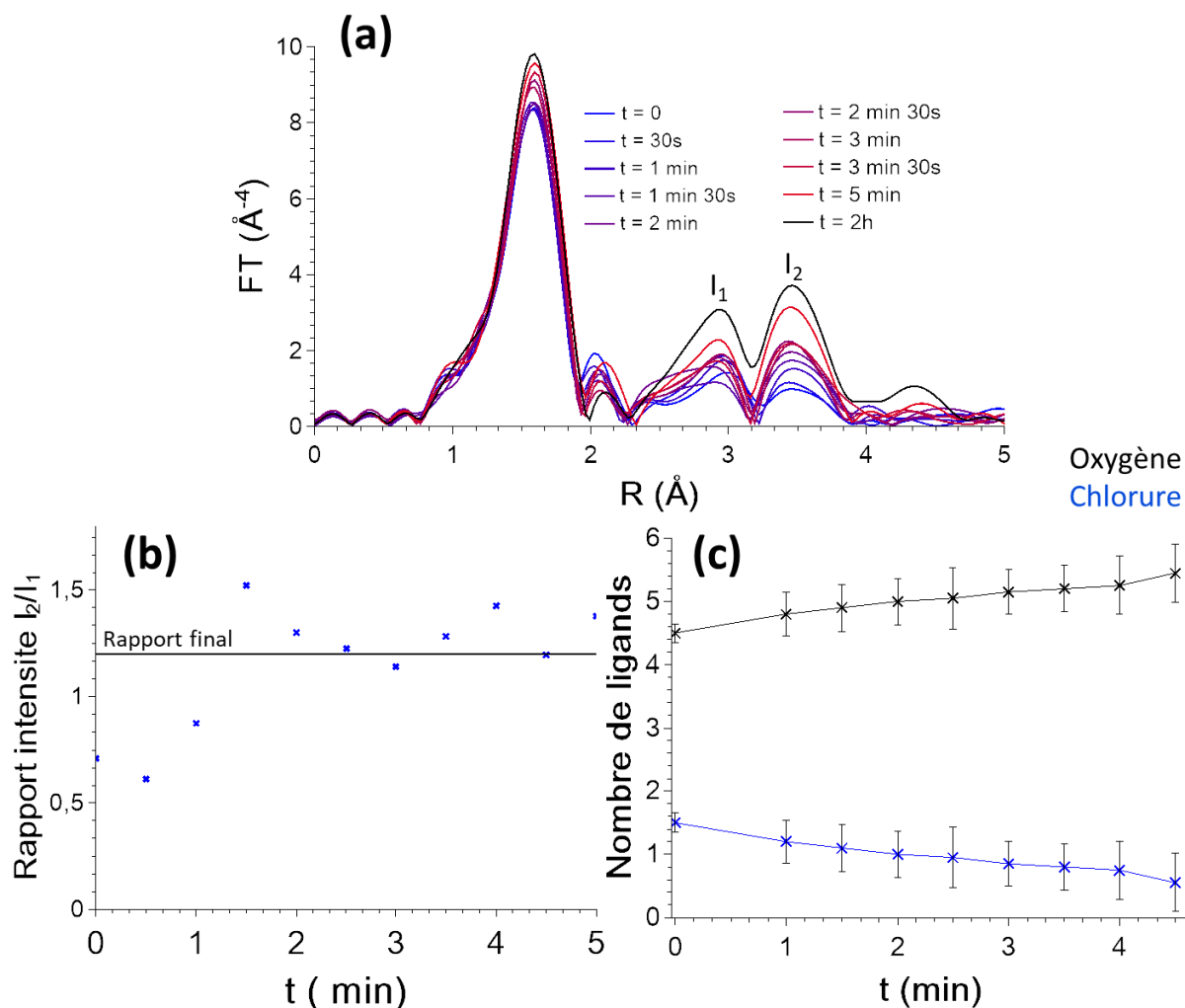


**Figure 18 :** Evolution temporelle du module de la TF du spectre EXAFS d'une solution de  $\text{SnCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une sélection de courbes est présentée par souci de clarté. La première courbe noire représente la fin de la rampe de température et la seconde la fin de la synthèse. Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS (soit 30 s de durée).

Nous nous sommes donc intéressés spécifiquement aux spectres EXAFS enregistrés pendant les cinq premières minutes (avec un point toutes les 30 s). Les résultats sont présentés sur la Figure 19.

Tout d'abord, nous avons calculé le rapport d'intensité  $I_2/I_1$  des deux contributions étain-étain. Il est à noter que le rapport initial est déjà de 0,5-0,6 parce que la solution a évolué légèrement entre l'analyse de l'état initial et le début de la synthèse par micro-ondes. Par la suite, ce rapport évolue vers le rapport final en une minute et trente secondes environ (Figure 19-(b)). Les valeurs du rapport oscillent ensuite autour d'une valeur moyenne de 1,2 jusqu'à la fin du suivi cinétique. Le fait que ce ratio n'évolue plus à partir de 2 min signifie que la forme finale des particules est obtenue dès 2 min (puisque ce ratio dépend de la morphologie des particules) et que seule la taille évolue ensuite par condensation des espèces moléculaires résiduelles.

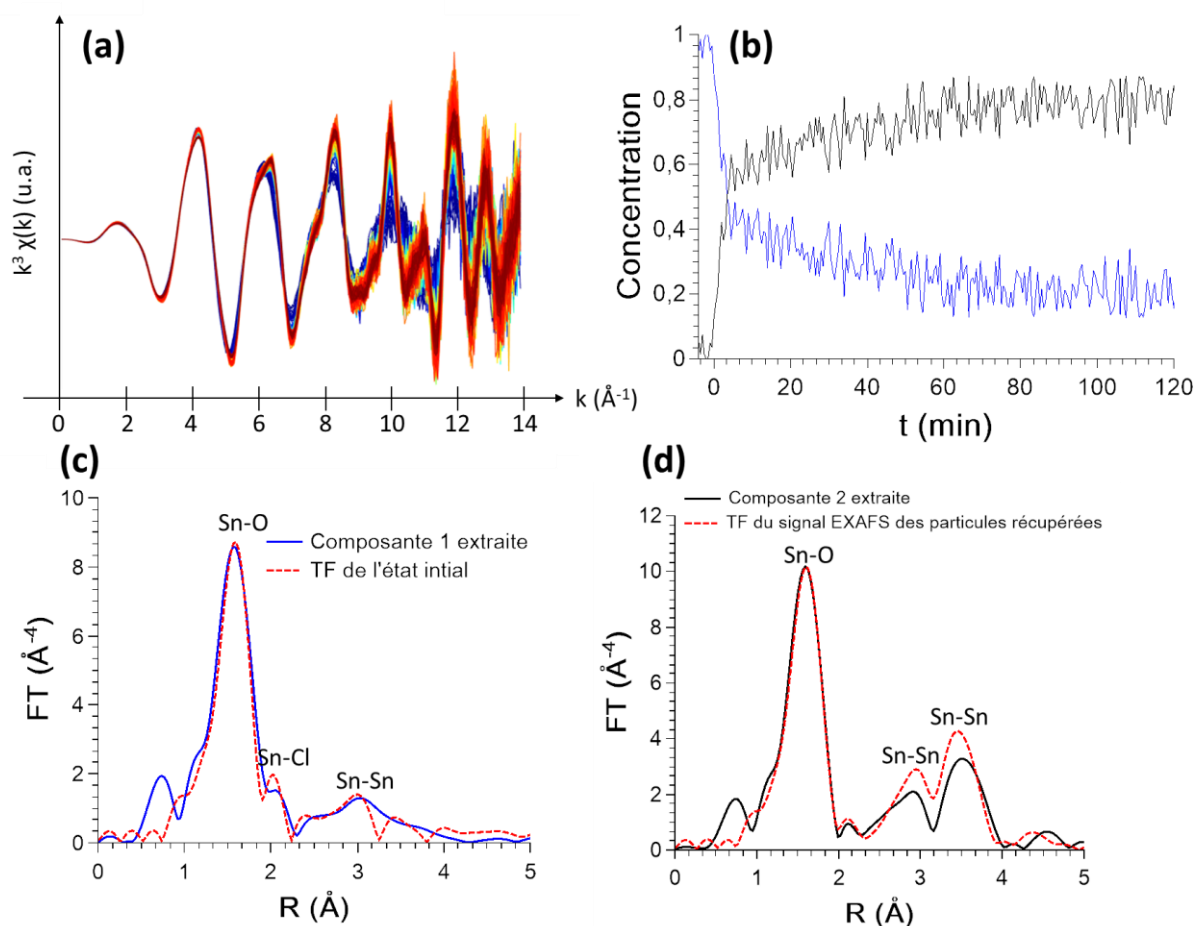
Ce scénario serait cohérent puisque des germes sont déjà présents en solution à température ambiante et s'agrègent au cours du temps comme nous l'avons montré dans la partie II. L'évolution rapide en température lors du traitement micro-ondes pourrait donc correspondre à une accélération du phénomène.



**Figure 19 :** (a) Evolution temporelle du module de la TF du spectre EXAFS d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant les cinq premières minutes. Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS (soit 30 s de durée) ; (b) Rapport d'intensité  $I_2/I_1$  en fonction du temps ; (c) Nombre de ligands oxygénés et chlorures obtenus par l'ajustement des données expérimentales en fonction du temps.

La première sphère de coordination a été modélisée pour chaque spectre entre  $t = 0$  et  $t = 4 \text{ min } 30 \text{ s}$  à partir de contributions Sn-O et Sn-Cl à  $2,05 \text{ \AA}$  et  $2,37 \text{ \AA}$  respectivement (Figure 19-(c)). L'intégralité des paramètres de fit est donnée en Annexe 3-section IV-2)-e). Le nombre de chlorures diminue lentement au cours du temps passant de 1,5 ligands en moyenne à 0,5. A titre de comparaison, une solution vieillie de 3 h était correctement modélisée avec 1,2 ligands chlorure en moyenne (Cf II-1.1.2-) ce qui correspond ici à 1 min de réaction. La TF du spectre EXAFS à 5 min n'a pas pu être modélisée de manière satisfaisante avec une contribution de chlorures. Un ajustement avec seulement une distance Sn-O n'est pas très bon non plus. Cela signifie donc que la présence de chlorures résiduels ne peut pas être exclue (et elle est d'ailleurs probablement présente) mais la contribution est trop faible pour être modélisée correctement. Ces résultats confirment que la majorité de la condensation a lieu dans les cinq premières minutes de la réaction. Nous sommes ainsi limités par la résolution temporelle de l'EXAFS.

Nous avons ensuite réalisé l'analyse par combinaison linéaire de la matrice de données EXAFS. L'intégralité des spectres EXAFS est présentée sur la Figure 20-(a). L'évolution temporelle va de la couleur bleue vers la couleur rouge. On voit ici que le signal EXAFS évolue relativement peu entre l'état initial et l'état final et c'est pour cette raison que l'analyse mathématique différencie difficilement les espèces moléculaires, les premières espèces condensées et les particules finales de  $\text{SnO}_2$ . Le résultat de l'analyse par combinaison linéaire est donné sur le graphique (b). On constate que la concentration de la composante 1 diminue brutalement dans les cinq premières minutes. A 3 min 30 s, la quantité calculée de l'espèce 2 est égale à celle de l'espèce 1. Un deuxième régime au bout de 4-5 min apparaît où la quantité d'espèces finales augmente lentement, passant de 60 % du total à 80% jusqu'à 1 h. A partir d'une heure de réaction, le signal semble stable et n'évolue plus. On peut remarquer que les concentrations calculées oscillent légèrement ce qui nous renseigne approximativement sur l'erreur sur le calcul, c'est-à-dire plus ou moins 10 %.



**Figure 20 :** (a) Ensemble des données de  $\chi(k)$  utilisés pour la combinaison linéaire (extraites jusqu'à  $14 \text{\AA}^{-1}$ ) (en fonction du temps : de bleu à rouge) ; (b) Evolution temporelle des profils des concentrations des deux composantes considérées ; (c, d) TF des signaux EXAFS des espèces extraites (traits pleins) par cette analyse par combinaison linéaire en comparaison avec les TF expérimentales (en traits pointillés).

Les TF des spectres EXAFS, extraits par cette combinaison linéaire, des deux composantes sont présentées sur la Figure 20-(c-d). Tout d'abord, l'état final (Figure 20-d) présente un signal qui correspond parfaitement à celui des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  obtenues (traits en pointillés rouge). L'état initial quant à lui présente des contributions des distances

Sn-O, Sn-Cl et la plus courte distance Sn-Sn. Ce spectre calculé représente bien celui de l'état initial. Une modélisation de la TF du spectre extrait a été réalisée donnant lieu à  $0,85 \pm 0,5$  ligands chlorure ce qui est en dessous de ce que nous avons trouvé pour l'état initial ( $1,5 \pm 0,15$ ). Néanmoins, l'analyse par combinaison linéaire semble pertinente.

Pour essayer d'obtenir une description complète du système, nous avons analysé les données SAXS de cette cinétique et c'est l'objet de la sous partie suivante.

### 1.3) *Corrélation avec les données SAXS*

Les synthèses assistées par micro-ondes ont été réalisées sur 30 min au lieu de 2 h sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

#### 1.3.1- Hypothèses de travail

Pour le vieillissement à température ambiante, nous avons choisi de modéliser le signal par un modèle de Beaucage qui avait donné des résultats satisfaisants. Nous avons donc essayé de repartir sur la même méthode de fonctionnement en modélisant les données pour tous les temps et de calculer les données structurales par le théorème de l'invariant. Malheureusement, cette fois, les ajustements par ce modèle n'étaient pas satisfaisants notamment pour les données expérimentales obtenues pendant la rampe de température où le système évolue trop vite. Des exemples de modélisation sont donnés dans l'Annexe 4-section IV-1). Les temps initiaux et les temps longs sont par contre bien décrits par ces ajustements.

Ainsi, nous avons essayé une autre approche en essayant de reproduire les courbes pendant la rampe de température par une combinaison linéaire entre deux états de référence, le premier correspondant à l'état initial où le système n'a pas encore évolué et le second un état final choisi le plus proche de l'état intermédiaire.

L'intensité du signal peut alors s'écrire comme suit :

$$I(Q) = a * I(t = 0) + b * I(t = \infty) \quad (3.4)$$

Au départ des essais ont été menés en supposant que la fraction volumique est constante tout au long de la réaction. Autrement dit, seules les espèces condensées initialement donneront les particules finales. Cette hypothèse a été invalidée (voir Annexe 4-IV-2) et nous a permis de montrer que la fraction volumique augmente pendant la réaction.

Nous avons donc défini la fraction volumique comme suit :

$$\phi = \alpha\phi_0 + \beta\phi_\infty \quad (3.5)$$

En écrivant la fraction volumique de cette façon, cela signifie que la fraction d'espèces initiales peut varier au cours du temps. Autrement dit, la formation d'espèces initiales est permise au cours de la réaction.

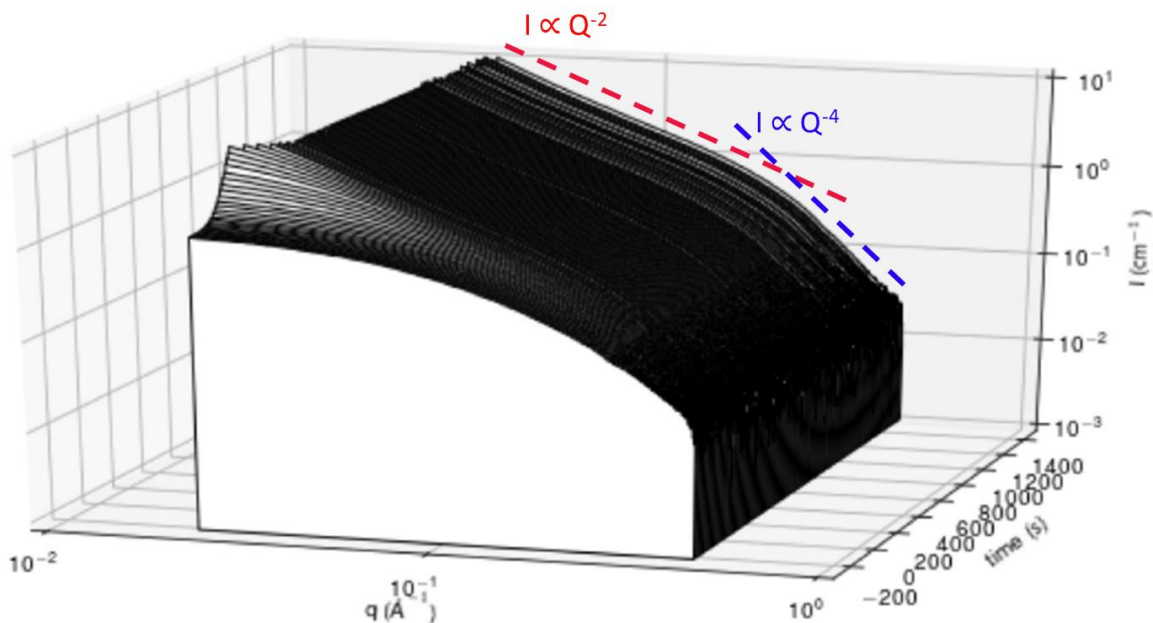
Les résultats de cette méthode ont permis de décrire le système à tout temps de la réaction. Une grande quantité de courbes a été générée par cette analyse par combinaison linéaire. La manière dont nous avons sélectionné les courbes est également détaillée en Annexe 4-section IV-3).



En analysant les ajustements des courbes aux temps courts et aux temps longs, nous pouvons également obtenir des données comme le rayon de giration, le volume des objets diffusant en utilisant le théorème de l'invariant comme dans la partie précédente (et en supposant donc que la densité électronique des espèces condensées reste constante au cours du temps).

### 1.3.2- Résultats et confrontation avec les données EXAFS

Nous avons réalisé une mesure de 150 ms toutes les 10 s lors de la synthèse aux micro-ondes pendant un temps total de 10 min. Tout d'abord, procédons à une analyse qualitative des données obtenues (Figure 21). A l'état initial, le signal ressemble fortement aux courbes du vieillissement à température ambiante. Il y a très peu d'évolution jusqu'à environ 2 min 30 s puis le signal évolue fortement jusqu'à 5 min.



**Figure 21 :** Evolution temporelle des diagrammes de diffusion X aux petits angles pour une solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le temps de  $t = 0 \text{ s}$  correspond à la fin de la rampe de température.

Une fois la suspension arrivée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , le système n'évolue plus beaucoup dans la fenêtre de détection que nous avons. La courbe finale est caractérisée par :

- ✚ Une loi en  $Q^{-4}$  aux grandes valeurs de  $Q$  qui est caractéristique d'objets denses. Le point d'inflexion est à  $0,25 \text{ } \text{Å}^{-1}$  et correspond à des objets de  $D \sim 5,0 \text{ nm}$ . Une nouvelle fois, les tailles semblent plus grandes que ce qui est obtenu par MET
- ✚ Une loi en  $Q^{-2}$  aux petites valeurs de  $Q$  avec une remontée vers une bosse de corrélation. C'est le témoignage d'une agrégation des objets denses en structure poreuse. La distance caractéristique est en dehors de la fenêtre de détection et elle ne peut être obtenue que par extrapolation.

Pour réaliser les combinaisons linéaires, nous avons pris deux états de référence à  $t = 0 \text{ s}$  et à  $t = 700 \text{ s}$ . L'état initial est caractérisé par un rayon de giration de  $14,6 \text{ } \text{Å}$ , c'est-à-dire le même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour des temps de vieillissement faibles

dans la partie précédente (II-1.3.2-). L'état final est quant à lui caractérisé par un rayon de giration de 9,0 Å. Cette valeur est surprenante étant donné que le rayon de giration diminue fortement alors que nous avons chauffé. Si les particules étaient des sphères de densité électronique uniforme, cela correspondrait à un rayon de particule de 1,2 nm ce qui est plus en accord avec les analyses en microscopie. Ces analyses nous indiquent que l'hypothèse sur la densité électronique est probablement trop forte et doit être remise en question. En effet, en considérant que le nombre d'étain engagé dans les espèces condensées est constant ou augmente, cela signifierait que la densité électronique augmenterait d'au moins 40 % et jusqu'à 80 %. Nous sommes actuellement en train d'affiner la description de ce système, notamment en supposant une densité électronique variable au cours de la synthèse.

La fraction volumique obtenue par ces combinaisons linéaires est donnée sur la Figure 22. Le temps  $t = 0$  s correspond à la fin de la rampe de température, c'est-à-dire cinq minutes de réaction. Le rendement expérimental de 84 % est indiqué par la droite en rouge, il a servi de repère pour sélectionner les courbes raisonnables en prenant une marge de 10 % autour de cette valeur de rendement. Une série de courbes a été obtenue et une seule est présentée ici. La valeur absolue obtenue est donc soumise à une incertitude et il est difficile de raisonner dessus mais l'évolution de la fraction volumique est réelle. La fraction volumique augmente de 15 à 30 % au cours du chauffage.

La majorité des espèces condensées existent après les cinq premières minutes de réaction. C'est également ce qui avait été observé par EXAFS dans la sous partie précédente. Néanmoins, l'EXAFS semblait montrer une évolution plus lente à partir de cinq minutes se traduisant par une augmentation de 20 % de la fraction d'espèces condensées. Il est possible que cette évolution lente soit masquée sur les données SAXS par le phénomène d'agrégation.

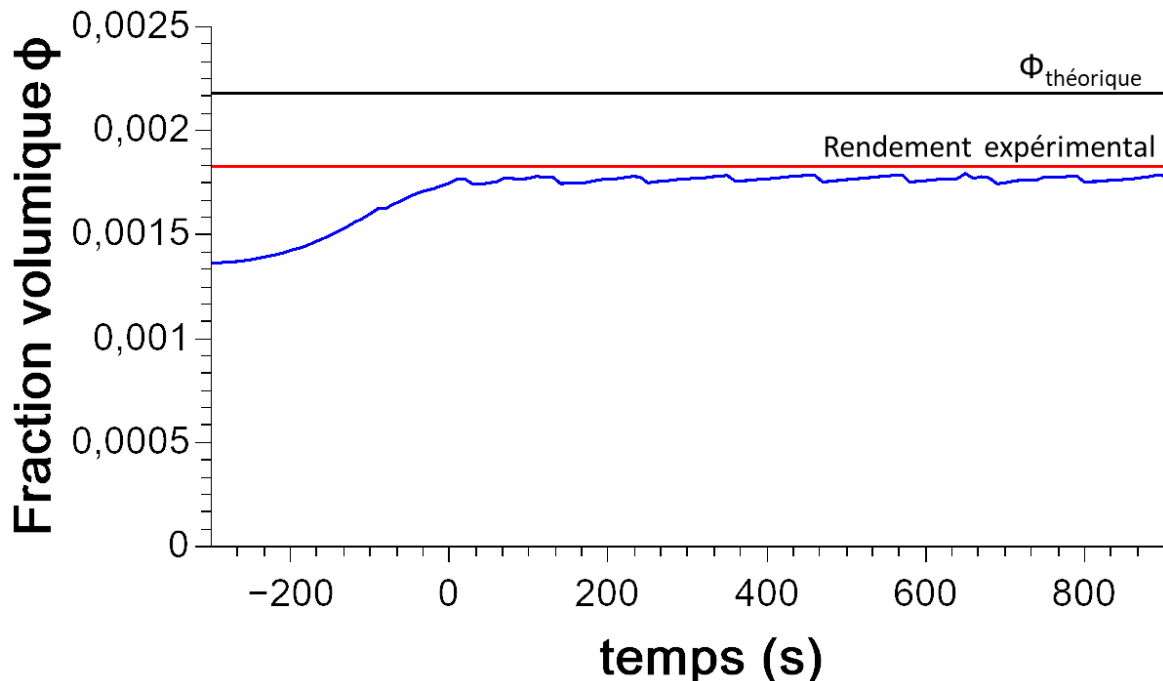


Figure 22 : Evolution de la fraction volumique d'espèce condensée en fonction du temps.

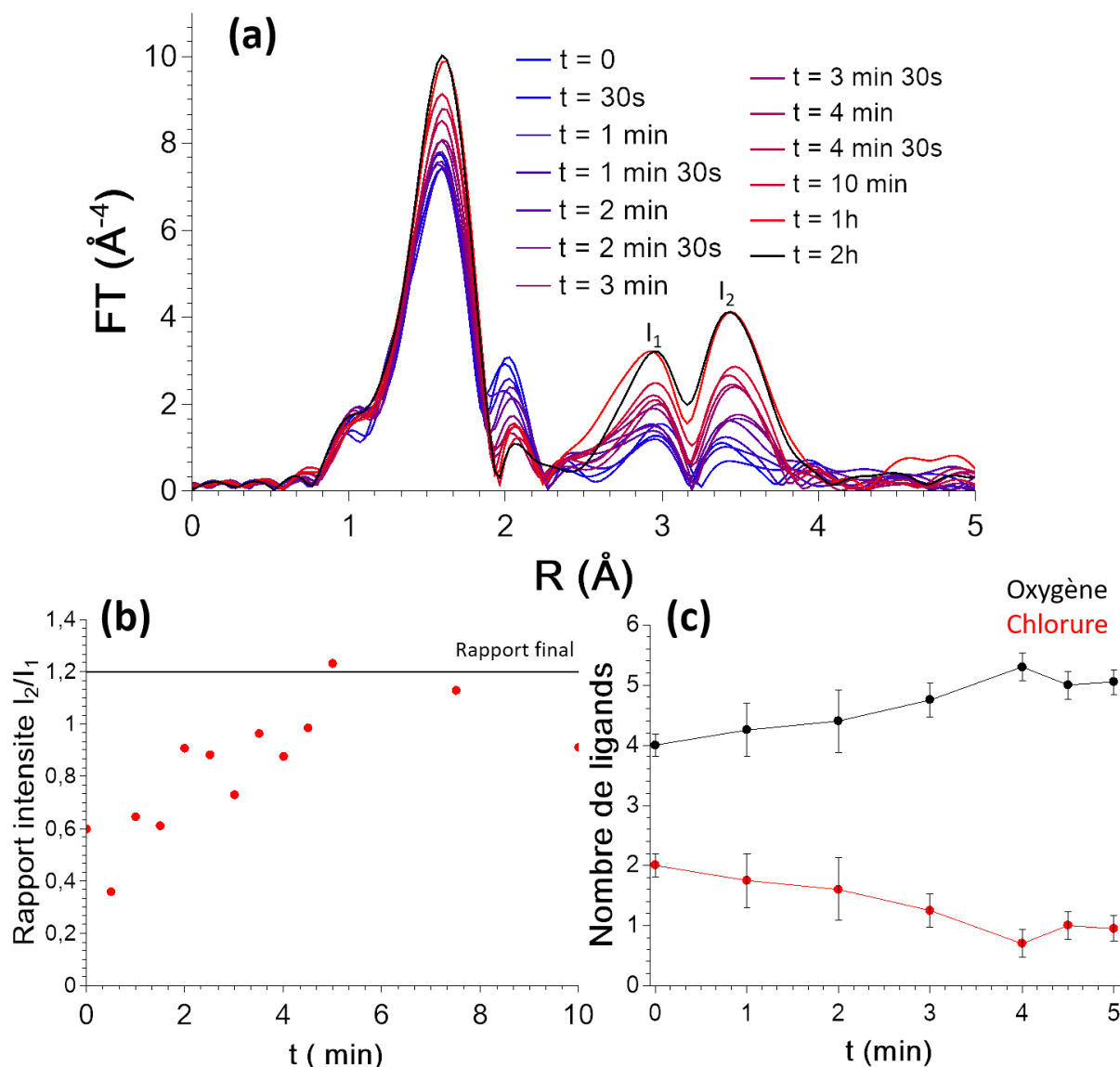
En conclusion de cette partie, l'étude combinée par spectroscopie d'absorption X et diffusion des rayons X aux petits angles a permis de dresser un tableau presque complet sur la formation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. A l'état initial, une partie des espèces est déjà condensée, probablement sous forme d'oligomères. Lors de la montée en température, ces oligomères s'agrègent entre eux pour former des particules isotropes de l'ordre de 2 nm. Les analyses SAXS montrent que la fraction volumique d'espèces condensées augmente de 15 à 30 % ce qui peut être caractéristique de nucléations supplémentaires. Une fois à 80 °C, un deuxième régime s'amorce où les complexes résiduels présents en solution viennent se condenser sur les particules préexistantes. Au bout d'une heure de réaction, le système n'évolue quasiment plus. Ce mécanisme ressemble fortement à ce qui a été mis en évidence par l'étude de Caetano et collaborateurs<sup>5</sup> dans un mélange eau/éthanol. La différence réside dans la rampe de température beaucoup plus lente de leurs synthèses qui se traduit par une cinétique plus lente.

Les analyses de l'état initial de la partie II ont permis de mettre en évidence que la distribution des espèces est modifiée par la présence d'acide. De plus, les caractérisations par MET montrent la présence de particules allongées à l'état final après synthèse en milieu HCl. Nous allons maintenant nous intéresser à ces synthèses en présence d'une quantité croissante d'acide chlorhydrique pour conclure ce chapitre.

## 2) Formation de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> en présence d'acide chlorhydrique

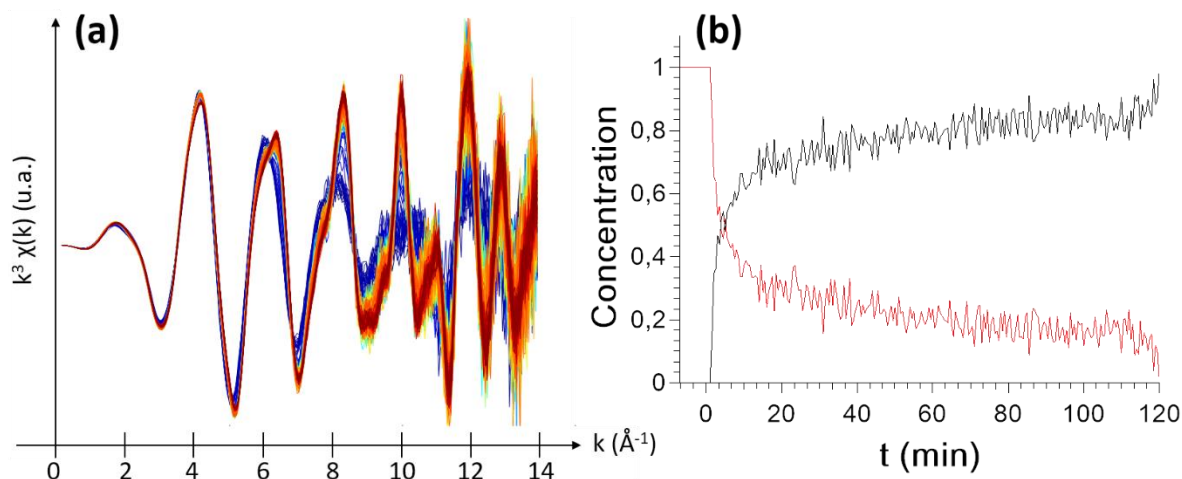
### 2.1) Solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique

Nous avons vu dans la partie II que l'utilisation d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> change la distribution des espèces moléculaires d'étain à l'état initial mais ne permet pas d'empêcher totalement la précipitation de l'étain puisqu'un signal large est présent en RMN <sup>119</sup>Sn (Figure 14). Une évolution similaire à celle des solutions sans acide a été observée. En effet, le système évolue fortement dans les dix premières minutes et il ne semble plus évoluer à partir d'une heure de réaction (Figure 23-(a)). Le rapport d'intensité I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> des contributions Sn-Sn révèle que le rapport final est atteint à partir de 4 min 30 s de réaction alors qu'il était atteint au bout de 2 min dans le cas des solutions sans acide. La cinétique de formation des particules semblent donc être légèrement plus lente. Les courbes ont également été modélisées par les mêmes contributions Sn-O et Sn-Cl, à 2,05 Å et 2,37 Å respectivement, que pour les solutions sans acide (Figure 23-(c) - l'intégralité des paramètres est donnée dans l'Annexe 3-section IV-f). Le nombre de ligands chlorures moyen par atome d'étain évolue de 2 à l'état initial à 0,95. Par contre, à 10 min de réaction, les spectres ne peuvent plus être modélisés de façon satisfaisante par une contribution Sn-Cl.



**Figure 23 :** (a) Evolution temporelle du module de la TF du spectre EXAFS d'une solution de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant les cinq premières minutes. Les données ont été moyennées à partir de 60 spectres EXAFS (soit 30 s de durée) ; (b) Rapport d'intensité  $I_2/I_1$  en fonction du temps ; (c) Nombre de ligands oxygénés et chlorures obtenus par l'ajustement des données expérimentales en fonction du temps.

Une analyse par combinaison linéaire a également été réalisée dont les résultats sont donnés sur la Figure 24. Une nouvelle fois, la variabilité des données dans l'espace des  $k$  est faible ce qui est la signature des espèces condensées. Le profil de concentration ressemble beaucoup à celui des solutions sans acide puisque dès le début de la rampe de température, le système évolue brutalement. Autour de 12 min, la cinétique de formation rentre dans un deuxième régime, probablement celui où les complexes résiduels en solution viennent condenser. En conclusion l'évolution est très similaire à celle des solutions sans acide, les phénomènes étant simplement légèrement retardés.



**Figure 24 :** (a) Ensemble des données de  $\chi(k)$  utilisés pour la combinaison linéaire (extraites jusqu'à  $14 \text{ \AA}^{-1}$ ) (en fonction du temps : de bleu à rouge) ; (b) Evolution temporelle des profils des concentrations des deux composantes considérées lors de la synthèse assistée par micro-ondes.

## 2.2) Solution à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique

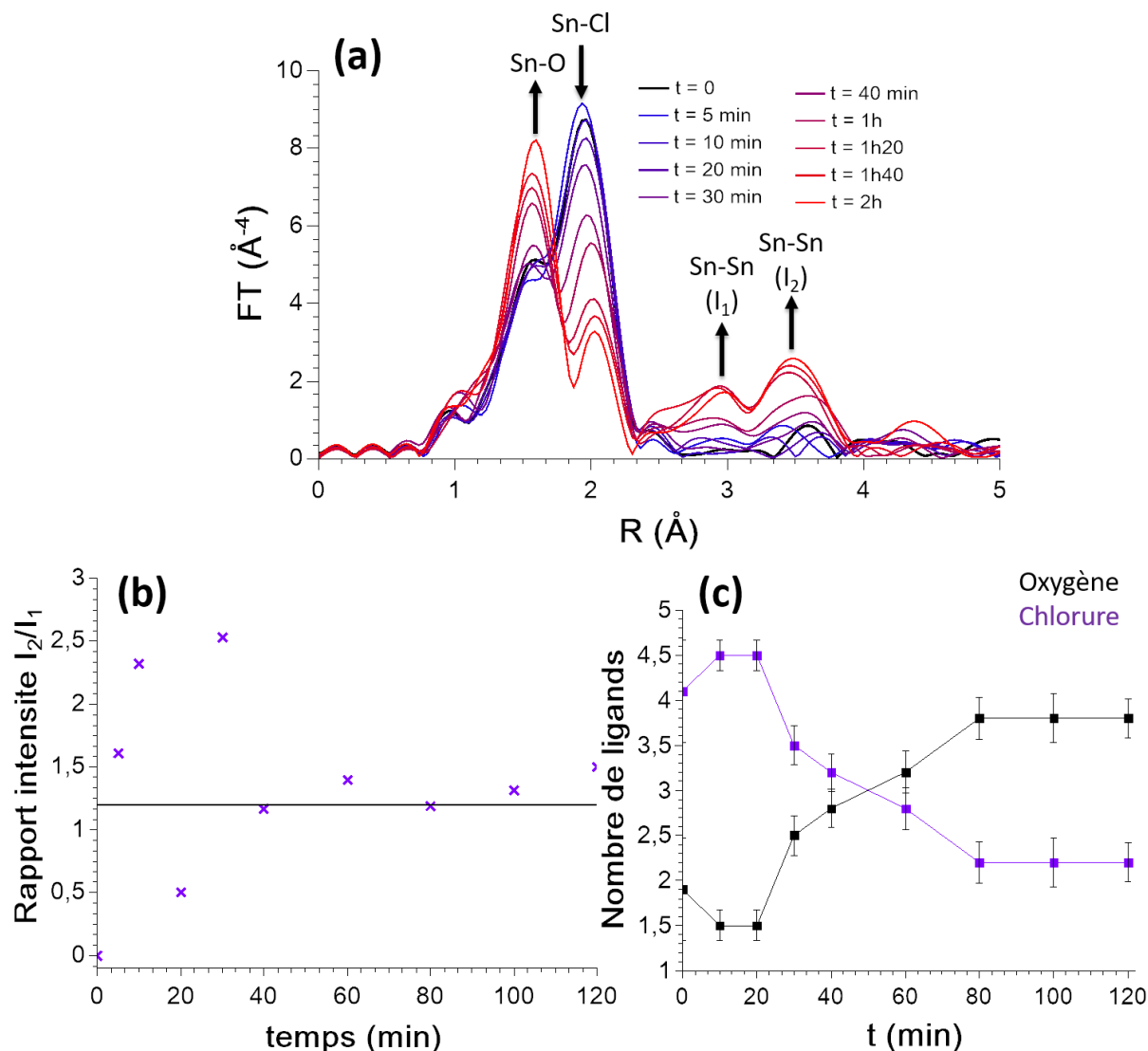
Les solutions de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  préparées dans  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{HCl}$  permettent d'empêcher la précipitation de l'étain avant l'étape de traitement thermique. On peut donc s'attendre à un comportement différent des solutions présentant des espèces condensées initialement.

La cinétique de formation des nanoparticules sur les deux heures de réaction est présentée sur la Figure 25-(a). Cette fois, les résultats obtenus sont très différents des deux cas précédents. Tout d'abord, un certain temps d'induction est nécessaire pour que la réaction s'amorce. En se basant sur la contribution Sn-Cl et les contributions Sn-Sn, les quinze premières minutes de réaction sont caractérisées par une très faible évolution. Néanmoins, des distances étain-étain semblent présentes ce qui est caractéristique d'une première nucléation. A partir de 15-20 min, l'évolution est cette fois beaucoup plus rapide et de nombreuses particules sont formées. A la fin des deux heures, des distances Sn-Cl sont toujours présentes, la réaction est donc loin d'être totale ce qui est cohérent avec les rendements de réaction obtenus.

Le rapport d'intensité  $I_2/I_1$  donne une information intéressante (Figure 25-(b)). En effet, dès le départ, le ratio des deux distances Sn-Sn est proche du rapport final. L'intensité de la distance Sn-Sn la plus longue est supérieure à celle de la plus courte. Cela signifie probablement que cette fois nous ne passons pas par la formation d'oligomères ou que leur temps de vie est très court et que des particules plutôt isotropes sont formées par une nucléation homogène.

Enfin, la première sphère de coordination de l'étain a été modélisée (Figure 25-(c), les paramètres issus de ces modélisations sont également donnés dans l'Annexe). Cette fois une distance Sn-O à  $2,11 \text{ \AA}$  est plus adaptée pour décrire la première sphère de coordination dans les premiers instants de la réaction et c'est une distance qui se retrouve dans les complexes de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  (mais il est possible d'ajuster avec une contribution Sn-O à  $2,06 \text{ \AA}$  typique de la cassitérite). Au départ, le nombre de chlorures moyen par étain semble augmenter légèrement. Je pense que cette remontée n'est pas significative et provient d'une sous-estimation du nombre de ligands chlorures au temps  $t = 0$ . L'évolution semble

commencer seulement entre 20 et 30 minutes. A partir de 80 minutes de réaction, le nombre de ligands moyen est stable alors que la contribution de la distance Sn-Cl semble continuer à diminuer.

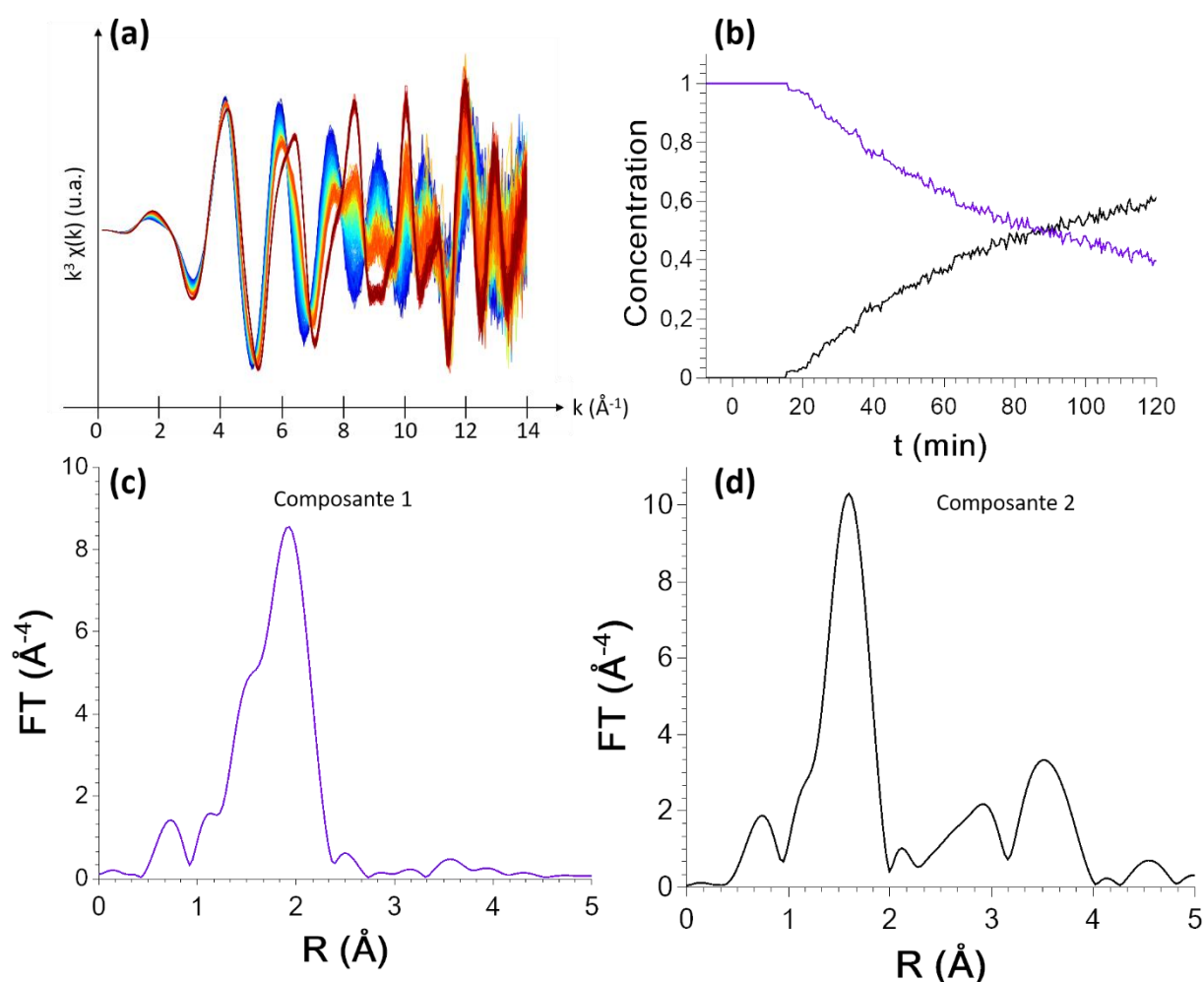


**Figure 25 :** (a) Evolution temporelle du module de la TF du spectre EXAFS d'une solution de  $\text{SnCl}_4$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant deux heures. Une sélection de données est présentée par souci de clarté ; (b) Rapport d'intensité  $I_2/I_1$  en fonction du temps ; (c) Nombre de ligands oxygénés et chlorures obtenus par l'ajustement des données expérimentales en fonction du temps.

L'analyse par combinaison linéaire a également été réalisée sur ce suivi cinétique. Tout d'abord, la variabilité du système est nettement plus importante que dans les deux cas précédents comme le montre la Figure 26-(a). On pourrait donc s'attendre à pouvoir utiliser 3 composantes qui correspondraient aux complexes moléculaires, aux premières espèces condensées et aux particules finales de  $\text{SnO}_2$ . Cependant, nous avons vu que le passage par une espèce condensée avec une direction préférentielle de croissance ne se traduit pas dans les observations expérimentales du ratio  $I_2/I_1$ . Du coup, l'analyse en composante principale invite une nouvelle fois à ne prendre en compte que deux composantes ce qui pourrait correspondre à la réalité chimique du système.



Le graphe (b) donne l'évolution des profils de concentration des complexes moléculaires et des particules de SnO<sub>2</sub> au cours du temps. Cette analyse confirme qu'il y a un temps d'induction d'environ 15 min avant que le système n'évolue significativement. L'évolution des concentrations est beaucoup plus progressive. Vers la fin de la réaction, la cinétique semble ralentir comme nous l'avons observé lors de la modélisation de la première sphère de coordination. Il est possible que dans la première partie de la réaction ( $t < 60-80$  min), des étapes de nucléation et de croissance aient lieu tandis que seule la croissance intervient dans la seconde partie. Les composantes extraites de l'analyse sont données Figure 26-(c,d). La contribution Sn-Cl ressort très bien dans l'espèce 1 et la TF du signal EXAFS est tout à fait attribuable à un complexe moléculaire de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$ . Le signal est modélisé par  $2,2 \pm 0,5$  ligands oxygène (à 2,06 Å) et  $3,8 \pm 0,5$  ligands Cl. L'espèce 2 ressemble à la TF du spectre des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.



**Figure 26 :** (a) Ensemble des données de  $\chi(k)$  utilisées pour la combinaison linéaire (extraites jusqu'à 14  $\text{\AA}^{-1}$ ) (en fonction du temps : de bleu à rouge) ; (b) Evolution temporelle des profils des concentrations des deux composantes considérées (moléculaires en violet et nanoparticules en noir) ; (c, d) TF des signaux EXAFS des espèces extraites par l'analyse par combinaison linéaire.

Pour améliorer la compréhension du système, des tentatives de suivis cinétiques par RMN  $^{119}\text{Sn}$  et spectroscopie Raman ont été réalisés. Concernant la RMN, le fait de monter en température dans le spectromètre élargit les pics et les données obtenues sont inexploitable. Les suivis cinétiques par spectroscopie Raman sont quant à eux impossibles pour les solutions

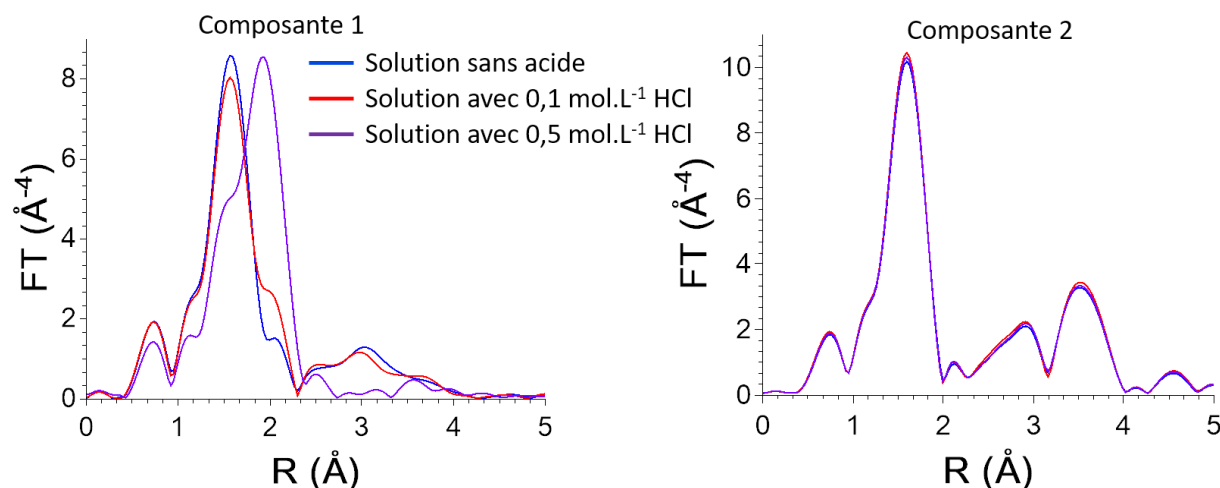
sans acide et dans HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  car les milieux réactionnels deviennent turbides très rapidement ce qui ne permet pas de collecter assez de signal. Pour la solution dans HCl à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , le suivi cinétique n'apporte pas d'informations supplémentaires. Les données SAXS pour les synthèses en milieu acide sont en cours d'analyse et permettront de compléter la description faite ici.

Nous allons maintenant comparer les trois cinétiques de formation de nanoparticules obtenues par EXAFS et essayer d'affiner la description des deux premiers systèmes (solutions sans acide et avec HCl  $0,1 \text{ M}$ ).

### 2.3) Essais de combinaison linéaires à trois composantes

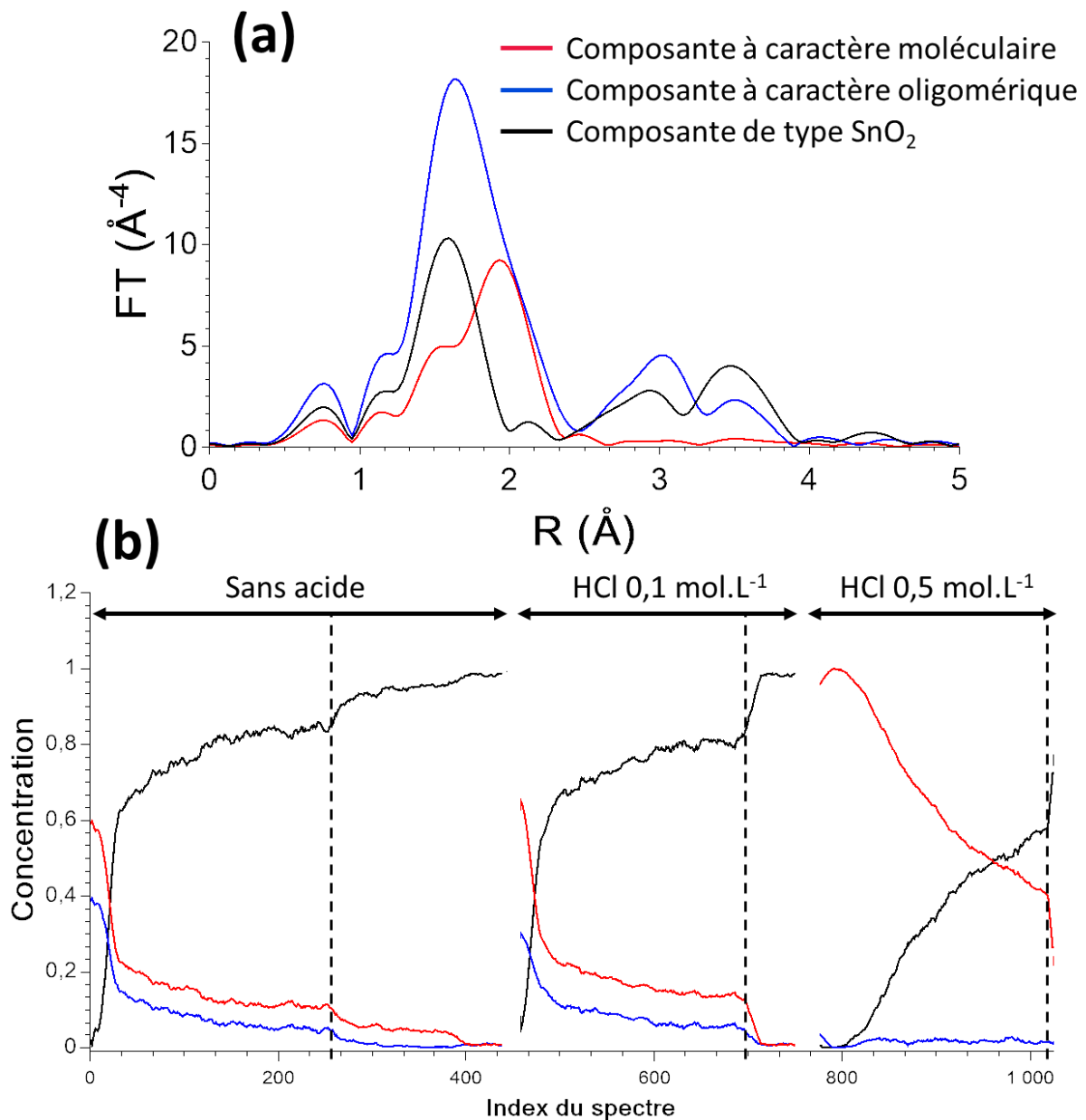
Les profils de concentrations montrent bien la nette différence entre la cinétique de la solution à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl et les deux autres. Le comportement des solutions sans acide et à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est d'ailleurs quasiment identique. En comparant les TF des spectres extraits par ces analyses, il en ressort 3 spectres différents (Figure 27) :

- ✚ Les composantes 1 des synthèses sans acide et dans HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  possédant une première sphère de coordination marquée par un fort caractère oxygéné et des distances étain-étain courte (caractère oligomérique).
- ✚ La composante 1 de la synthèse dans HCl à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  caractéristique des complexes moléculaires de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  (caractère moléculaire).
- ✚ Les composantes 2 de toutes les synthèses qui sont caractéristiques des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ .



**Figure 27 :** Comparaison des spectres extraits à partir des combinaisons linéaires avec les solutions sans acide (en bleu), dans HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (en rouge) et dans HCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (en violet).

Pour décrire au mieux la synthèse par combinaison linéaire, il faut augmenter la variabilité du jeu de données. Pour cela, nous avons donc rassemblé toutes les données dans la matrice D et réalisé une analyse dont les résultats sont présentés sur la Figure 28. Dans ce cas, le système permet de modéliser le signal à partir de 3 composantes. Les 3 TF des spectres correspondent justement à ce qui a été décrit un peu plus haut, autrement dit un caractère moléculaire, un caractère oligomérique et un spectre caractéristique de  $\text{SnO}_2$ . L'analyse reste à affiner puisque l'intensité de la TF du spectre à caractère oligomérique semble surestimée.



**Figure 28 :** (a) Comparaison des spectres extraits de l'analyse par combinaison de l'ensemble des données des trois synthèses avec **en bleu** la composante avec un caractère oligomérique, **en rouge** la composante moléculaire et en noir la composante de type SnO<sub>2</sub>. (b) Profils de concentration calculés de ces trois synthèses. Les traits en pointillés indiquent la fin des synthèses de deux heures dans chacun des cas.

Les résultats obtenus par la combinaison linéaire sont très intéressants. Ils peuvent être décrits comme suit :

- La synthèse sans acide est caractérisée par un mélange à l'état initial entre des complexes moléculaires (56%), des espèces oligomériques (37%) et un peu de SnO<sub>2</sub> (7%, dans l'incertitude du calcul). Ces valeurs absolues ne sont probablement pas correctes mais les proportions relatives apparaissent fiables. On constate que les espèces moléculaires et pré-condensées semblent évoluer de la même façon aux premiers instants de la réaction. Le calcul fait également

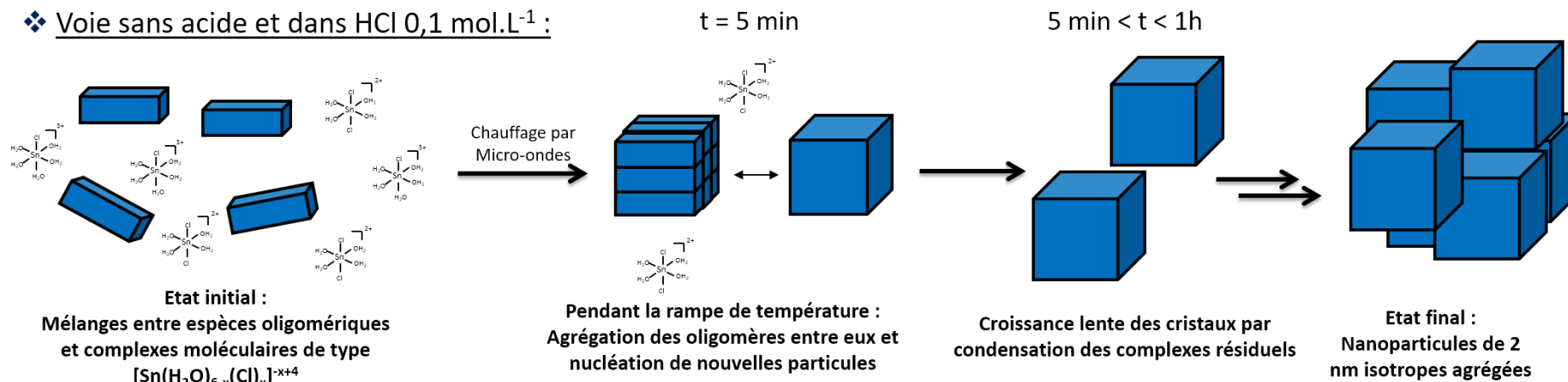
apparaître qu'il reste des complexes résiduels à la fin de la réaction ce qui est cohérent avec l'ensemble des données.

- ✚ La synthèse dans  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl est caractérisée par une proportion plus élevée de complexes (64 %) que d'espèces oligomériques (28 %). Une nouvelle fois, un peu de  $\text{SnO}_2$  est trouvé dans les premiers instants (toujours dans l'incertitude du calcul). Ceci est cohérent avec les spectres RMN  $^{119}\text{Sn}$  de l'état initial qui semblait montrer une présence plus importante de complexes moléculaires.
- ✚ La dernière synthèse dans  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl n'est modélisée que par deux composantes puisque le calcul montre que l'espèce oligomérique n'intervient pas dans la réaction. Cela signifie que nous confirmons par cette analyse que le mécanisme de formation des nanoparticules est différent et passe par des germes isotropes plutôt que par des germes oligomériques. Il est possible également que les germes oligomériques aient une durée de vie trop courte.

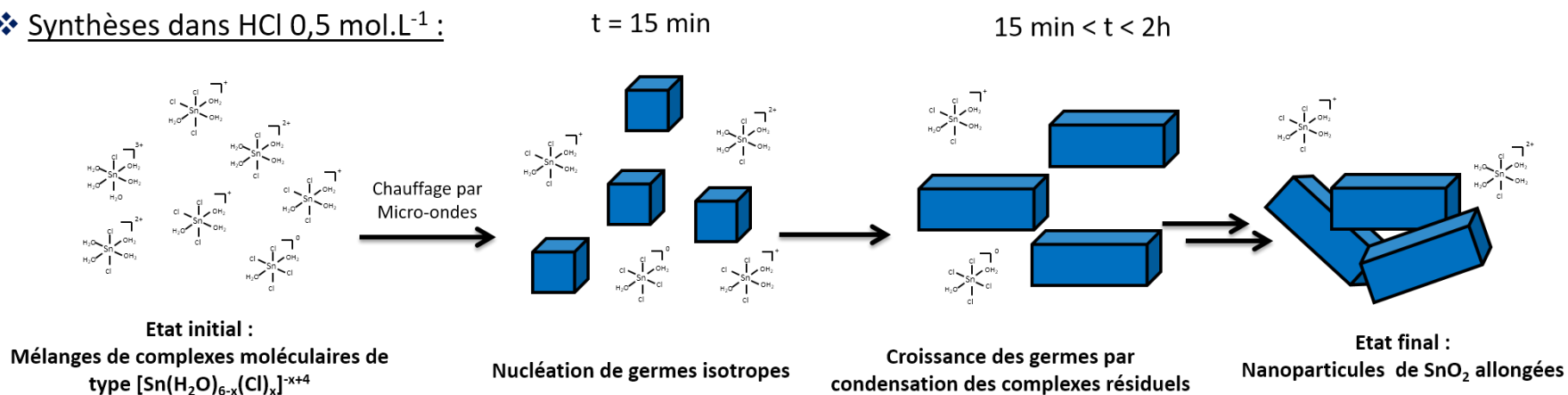
Ces résultats restent à affiner mais ils montrent qu'il est possible de décrire le système à l'aide de ces trois composantes. Un bilan mécanistique de ce qui a été présenté dans ce chapitre est donné dans la sous partie suivante.

### 3) Bilan mécanistique

#### ❖ Voie sans acide et dans HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> :



#### ❖ Synthèses dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> :



## **Conclusion générale du chapitre :**

La versatilité des techniques de suivi *in-situ* a été mise à profit dans cette étude pour examiner les mécanismes de formation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> cassitérite pour la première fois lors d'une synthèse assistée par micro-ondes. Nous avons pu montrer qu'une différence marquée intervient entre les synthèses réalisées en solution native ou en présence d'acide (HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>). Dans le premier cas, des espèces condensées oligomériques sont présentes à l'état initial et la quasi-totalité de la condensation intervient lors de la montée en température, ce qui explique pourquoi la synthèse de SnO<sub>2</sub> assistée par micro-ondes en flux continu est facilement réalisable. Dans le second cas, la nucléation a lieu après avoir atteint la température de 80 °C ce qui entraîne le passage par des objets isotropes qui croissent ensuite par condensation avec les complexes résiduels présents en solution et aboutit à la formation d'objets légèrement anisotropes.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives pour la suite de la compréhension des mécanismes de formation de SnO<sub>2</sub>. En premier lieu, il manque encore des informations concernant l'évolution à température ambiante entre la dissolution du précurseur et vingt minutes de vieillissement car nous n'avons pas pu sonder ces temps de vieillissement très courts. Ensuite, l'analyse des données SAXS des synthèses en présence d'acide est une priorité. Notamment, l'EXAFS ne nous a pas donné d'information sur l'anisotropie des particules finales et le SAXS pourrait apporter certaines réponses.

De nombreuses données n'ont pas été présentées dans ce chapitre car elles n'ont pas encore été traitées. Nous avons par exemple fait varier les paramètres de chauffage, comme la vitesse de montée en température, qui pourrait être intéressant à explorer, notamment les rampes plus longues, pour essayer d'obtenir des informations sur le passage oligomères vers particules isotropes. D'un point de vue chimique, des synthèses en présence simultanée d'urée et d'acide ont également été réalisées. La distribution des espèces initiales est modifiée par la présence d'urée par rapport à l'acide seul et le mécanisme de nucléation/croissance pourrait être différent.

Enfin, d'autres expériences peuvent être envisagées par exemple en explorant la gamme de concentrations intermédiaires entre 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en HCl pour essayer de déterminer à quel moment une transition entre les deux types de mécanismes s'opère. L'étude de l'effet des chlorures seuls pourrait également être envisagée.

La valorisation de ces nanoparticules de SnO<sub>2</sub> par l'étude des propriétés catalytiques d'hétérostructures Au/SnO<sub>2</sub> et Pd/SnO<sub>2</sub> est à l'heure actuelle à ses débuts et elle ne sera pas présentée dans ce travail. En effet, nous avons choisi de mettre la priorité sur cette étude *in situ*. Le dernier chapitre de ce travail expose les travaux réalisés sur les photo-dépôts d'or sur TiO<sub>2</sub> et leur utilisation en catalyse pour la réaction d'oxydation de CO.



## Références :

- (1) Gajda, T.; Sipos, P.; Gamsjäger, H. The Standard Electrode Potential of the Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup> Couple Revisited. *Monatshefte für Chemie* **2009**, *140*, 1293–1303.
- (2) Taylor, M. J.; Coddington, J. M. The Constitution of Aqueous Tin(IV) Chloride and Bromide Solutions and Solvent Extracts Studied by <sup>119</sup>Sn NMR and Vibrational Spectroscopy. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1531–1544.
- (3) Shihada, A.-F.; Abushamleh, A. S.; Weller, F. Crystal Structures and Raman Spectra Of cis-[SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O, Cis-[SnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O, [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O, and [HL][SnCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)].2.5H<sub>2</sub>O (L=3-Acetyl-5-Benzyl-1-Phenyl-4, 5-Dihydro-1, 2, 4-Triazine-6-One Oxime, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2004**, *630*, 841–847.
- (4) Jensen, K. M. Ø.; Christensen, M.; Juhas, P.; Tyrsted, C.; Bøjesen, E. D.; Lock, N.; Billinge, S. J. L.; Iversen, B. B. Revealing the Mechanisms behind SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Formation and Growth during Hydrothermal Synthesis: An in Situ Total Scattering Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6785–6792.
- (5) Caetano, B. L.; Meneau, F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Magnani, M.; Briois, V. Mechanisms of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman-XAS Time-Resolved Studies. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6777–6785.
- (6) Baur, W. H. Über Die Verfeinerung Der Kristallstrukturbestimmung Einiger Vertreter Des Rutiltyps: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> Und MgF<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 515–520.
- (7) Schmidt, C. Formation of Hydrothermal Tin Deposits: Raman Spectroscopic Evidence for an Important Role of Aqueous Sn(IV) Species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *220*, 499–511.
- (8) Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Vilà, A.; Morante, J. R. The Complete Raman Spectrum of Nanometric SnO<sub>2</sub> Particles. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 1550–1557.
- (9) Brune, H. A.; Zeil, W. RAMAN-Spektroskopische Untersuchungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge* **1962**, *32*, 384–400.
- (10) Ocaña, M.; Serna, C. J.; García-Ramos, J. V.; Matijević, E. A Vibrational Study of Uniform SnO<sub>2</sub> powders of Various Morphologies. *Solid State Ionics* **1993**, *63–65*, 170–177.
- (11) Zuo, J.; Xu, C.; Liu, X.; Wang, C.; Wang, C.; Hu, Y.; Qian, Y. Study of the Raman Spectrum of Nanometer SnO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1835–1836.
- (12) De Juan, A.; Jaumot, J.; Tauler, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the Mixture Analysis Problem. *Anal. Methods* **2014**, *6*, 4964–4976.
- (13) Jaumot, J.; de Juan, A.; Tauler, R. MCR-ALS GUI 2.0: New Features and Applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2015**, *140*, 1–12.
- (14) Shlens, J. A Tutorial on Principal Component Analysis. **2014**.



# **Chapitre 4**

---

## **Les hétérostructures et la catalyse**

# Sommaire

<b>I- Dépôt précipitation à l'urée : la méthode de référence.....</b>	<b>199</b>
<b>1) Protocole expérimental .....</b>	<b>199</b>
<b>2) Préparation &amp; caractérisation des catalyseurs.....</b>	<b>199</b>
2.1) Particules de TiO <sub>2</sub> commerciales .....	199
2.2) Taille et dispersion des nanoparticules d'or .....	201
<b>3) Test catalytique.....</b>	<b>204</b>
3.1) Comparaison des échantillons obtenus.....	204
3.2) Tests de stabilités .....	208
3.2.1- Généralités.....	208
3.2.2- Analyses après réaction .....	209
<b>4) Bilan .....</b>	<b>211</b>
<b>II- Photo-dépôt d'or sur des nanoparticules préformées de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>212</b>
<b>1) Mise en œuvre expérimentale .....</b>	<b>212</b>
<b>2) Optimisation du procédé de photo-dépôt d'or sur des particules de TiO<sub>2</sub> P25.....</b>	<b>213</b>
2.1) Influence de l'irradiance .....	213
2.1.1- Caractérisation des catalyseurs .....	213
2.1.2- Test catalytique .....	216
<b>3) Influence de quelques paramètres .....</b>	<b>217</b>
3.1) Reproductibilité .....	217
3.2) Influence du temps d'irradiation .....	219
3.3) Autres paramètres étudiés .....	227
3.3.1- Photo-réduction d'un dépôt chimique .....	227
3.3.2- Essai en présence de méthanol .....	228
3.4) Bilan sur le P25 .....	231
<b>4) Photo-dépôt sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> synthétisées.....</b>	<b>233</b>
<b>Conclusion générale du chapitre :.....</b>	<b>239</b>
<b>Références :.....</b>	<b>240</b>

Ce chapitre est consacré à la préparation de catalyseurs métalliques supportés par photo-dépôt d'or sur support  $\text{TiO}_2$  et à sa comparaison avec la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) à travers la réaction d'oxydation de CO. L'objectif ici est de comprendre les paramètres clés nécessaires à la préparation de catalyseurs par photo-dépôt d'activités comparables à celles obtenues par la méthode DPU. De plus, la compréhension de ces paramètres pourra permettre d'envisager le développement de synthèses en flux continu de catalyseurs  $\text{Au/TiO}_2$ . Cette étude catalytique a été effectuée en utilisant des matériaux de  $\text{TiO}_2$  obtenus dans le Chapitre 2 que nous avons comparé avec des échantillons de  $\text{TiO}_2$  disponibles commercialement.

## I- Dépôt précipitation à l'urée : la méthode de référence

### 1) Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour cette méthode de dépôt a été étudié et optimisé au Laboratoire de Réactivité de Surface depuis de nombreuses années :

*Une masse de 1 g de  $\text{TiO}_2$  calciné est redispersée dans 100 mL d'eau distillée dans un réacteur double paroi. La suspension est portée à 80 °C à l'aide d'un bain thermostaté. Une fois cette température atteinte, 0,01 g d'or est ajouté à partir d'une solution de  $\text{HAuCl}_4$  (les solutions de précurseurs sont conservées à l'abri de la lumière et au réfrigérateur). Finalement, une masse de 0,31 g d'urée est ajoutée au milieu réactionnel qui est agité pendant 1 nuit à l'abri de la lumière (pH initial  $\sim 2,5$ ).*

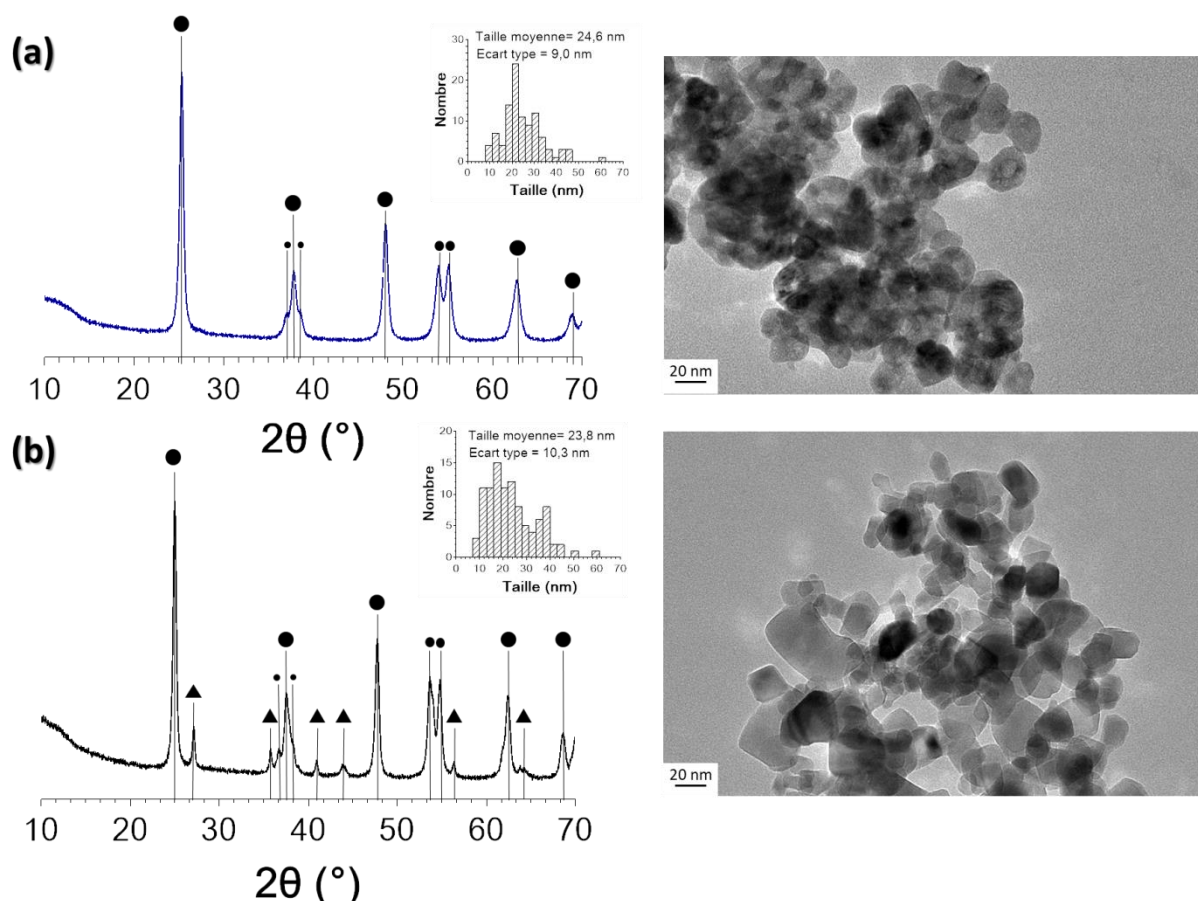
*Après la nuit, la suspension est centrifugée (surnageant incolore, pH final  $\sim 7,5$ ) et 3 lavages à l'eau sont réalisés. Finalement, la poudre est mise à sécher sous vide à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 1 nuit. Le solide obtenu est conservé au réfrigérateur. Pour caractériser l'échantillon, une étape de réduction sous flux de  $\text{H}_2$  à 200 °C pendant 2 h (rampe de température de 120 °C.h<sup>-1</sup>) est réalisée. Typiquement, des portions de 200 mg de catalyseurs sont réduites sous 200 mL.min<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2$ .*

Le mécanisme de ce dépôt-précipitation à l'urée a déjà été discuté dans le **Erreur ! source du renvoi introuvable.** L'ajout d'urée permet de basifier progressivement le milieu en se décomposant et de précipiter un composé d' $\text{Au(III)}$ . Nous avons utilisé la même solution mère de  $\text{HAuCl}_4$  pour tous les dépôts au cours de ce travail. Il est important de préciser que les catalyseurs doivent être récupérés rapidement après la fin de l'agitation et doivent être conservés à l'abri de la lumière afin d'éviter le risque d'une photo-réduction incontrôlée de l'or. De plus, les catalyseurs sont conservés sans étape de réduction car il a été montré que les échantillons sont moins stables à l'état réduit, l'or métallique pouvant diffuser sur la surface<sup>1</sup>.

### 2) Préparation & caractérisation des catalyseurs

#### 2.1) Particules de $\text{TiO}_2$ commerciales

Pour comparer avec nos échantillons de  $\text{TiO}_2$  synthétisés au laboratoire, nous avons utilisé deux  $\text{TiO}_2$  commerciaux pour la préparation de catalyseurs  $\text{Au/TiO}_2$  par DPU: le P25 Evonik<sup>®</sup> et de l'anatase commerciale fourni par Sigma-Aldrich.



**Figure 1 :** Caractérisations des particules de  $\text{TiO}_2$  commerciales (DRX + MET) avec (a) les particules d'anatase commerciales et (b) le P25 Evonik<sup>®</sup>. Les distributions de tailles ont été réalisées sur 100 particules. Sur le diagramme DRX, les symboles (●) indiquent les pics caractéristiques de l'anatase et les symboles (▲) ceux de la phase rutile.

Les caractérisations de ces matériaux sont données sur la Figure 1. Pour l'anatase commerciale, aucune phase secondaire n'a été détectée sur le diagramme DRX. Ce sont des particules polydisperses de morphologies sphériques, qui n'exposent pas de faces préférentielles.

Pour le P25, un mélange d'anatase et de rutile est détecté par DRX. Nous n'avons pas réalisé une évaluation précise des proportions de chacune des phases mais l'excès d'anatase est ce qui est classiquement observé dans ce produit commercial. Les particules présentent différentes morphologies et sont très polydisperses. Différents lots de P25 ont été analysés, montrant des proportions différentes des phases anatase et rutile. Nous avons donc veillé à utiliser strictement le même lot pour la préparation de tous les catalyseurs à base de P25 présentés dans ce chapitre.

Le résumé des caractéristiques morphologiques et structurales des différents supports utilisés pour l'étude catalytique, commerciaux ou synthétisés, est donné dans le Tableau 1.



Echantillon	Taille moyenne (nm) (Ecart type $\sigma$ )	Faces exposées	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
<b>P25</b>	23,8 (10,3)	-	55
<b>Anatase commerciale</b>	24,6 (9,0)	-	78
<b>Anatase-Micro-onde voie Ti(IV)</b>	15,6 (5,8)	{100}, {101}, {001}	131
<b>Anatase-Micro-onde voie Ti(III)</b>	14,2 (4,6)	{101}, {001}	126
<b>Rutile-Micro-onde</b>	82,0 (39,0)	{110}, {111}	48
<b>Rutile-Etuve</b>	16,0 (5,6)	{110}, {111}	198

**Tableau 1** : Résumé des caractéristiques des supports de  $\text{TiO}_2$  utilisés pour cette étude catalytique.

## 2.2) Taille et dispersion des nanoparticules d'or

Les dépôts d'or ont été réalisés sur tous les supports résumés ci-dessus. Le pourcentage massique d'or obtenu a été mesuré par Fluorescence X (XRF) pour tous les échantillons (détails sur la méthode de mesure et sa précision dans l'Annexe 1). Globalement, ils sont tous proches du pourcentage théorique introduit lors du dépôt (1,00 %, Tableau 2) montrant un rendement de dépôt aussi élevé que ce qui est décrit dans la littérature<sup>2</sup>.

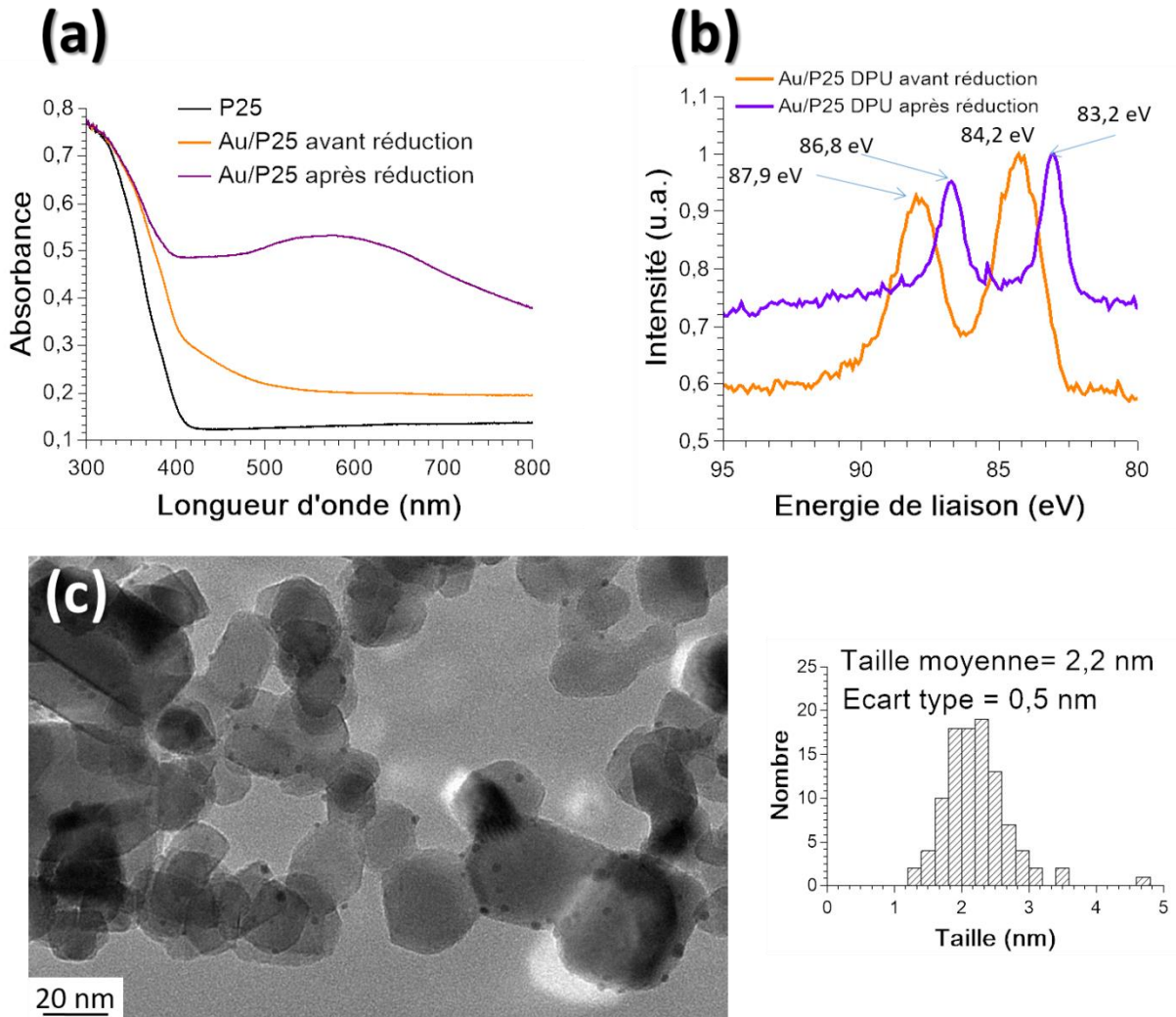
Nous avons ensuite caractérisé les échantillons par différentes méthodes avant et après l'étape de réduction. En effet, lors de l'étape de réduction, les échantillons passent d'une couleur jaune à une couleur violette qui est caractéristique de la couleur de l'or réduit sur  $\text{TiO}_2$  de par la présence d'une bande plasmon (voir Figure 2-(a)).

Nous avons également caractérisé un catalyseur Au/P25 avant et après réduction par spectroscopie de photo-électrons X (XPS). Cette analyse permet de sonder le degré d'oxydation de l'or dans l'échantillon considéré. Chaque composante ( $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Au}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^0$ ) présente deux pics correspondant aux énergies de liaison des contributions  $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$  séparées de 3,7 eV. En premier lieu, l'échantillon avant traitement réducteur présente des contributions liées à Au(III) et à Au(I). Cette présence d'or réduit peut être liée soit à une réduction lors du stockage de l'échantillon soit à une réduction sous faisceau pendant l'analyse ce qui est plus probable. Après le traitement réducteur, seule la composante de l'or métallique est détectée avec une valeur d'énergie de liaison de 83,2 eV. Tous les échantillons préparés par la méthode DPU présentent des spectres similaires à Au/P25.

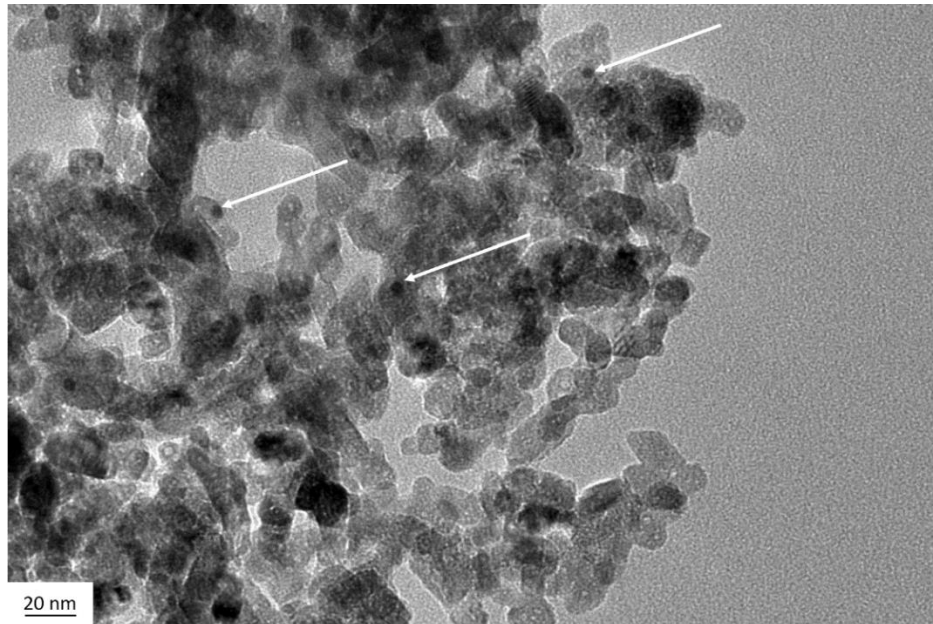
La microscopie électronique permet de renseigner sur la taille des particules d'or obtenues. Typiquement sur le P25 (Figure 2-(c)), de très petites particules d'or sont obtenues de manière reproductible. De plus, les résultats sont tout à fait comparables avec ce qui est reporté dans la littérature pour des échantillons préparés par la même méthode<sup>2</sup>. En parallèle, des analyses par MET sur des catalyseurs non réduits ont permis de mettre en évidence la présence de particules d'or, a priori métalliques, sur certains échantillons avant le traitement réducteur (Figure 3). Ce phénomène a notamment été observé sur l'échantillon Au/anatase commerciale et Au/anatase-voie Ti(III).

L'estimation de la taille moyenne des nanoparticules d'or a parfois été plus difficile à

réaliser par la microscopie électronique classique. En effet, le contraste n'était pas toujours suffisant pour mesurer avec certitude la taille des nanoparticules et c'est notamment le cas de l'échantillon préparé sur TiO<sub>2</sub> rutile-étuve pour lequel des analyses en MET à balayage, couplé à un détecteur champ sombre annulaire à hauts angles (HAADF) ont été nécessaires (Figure 4).

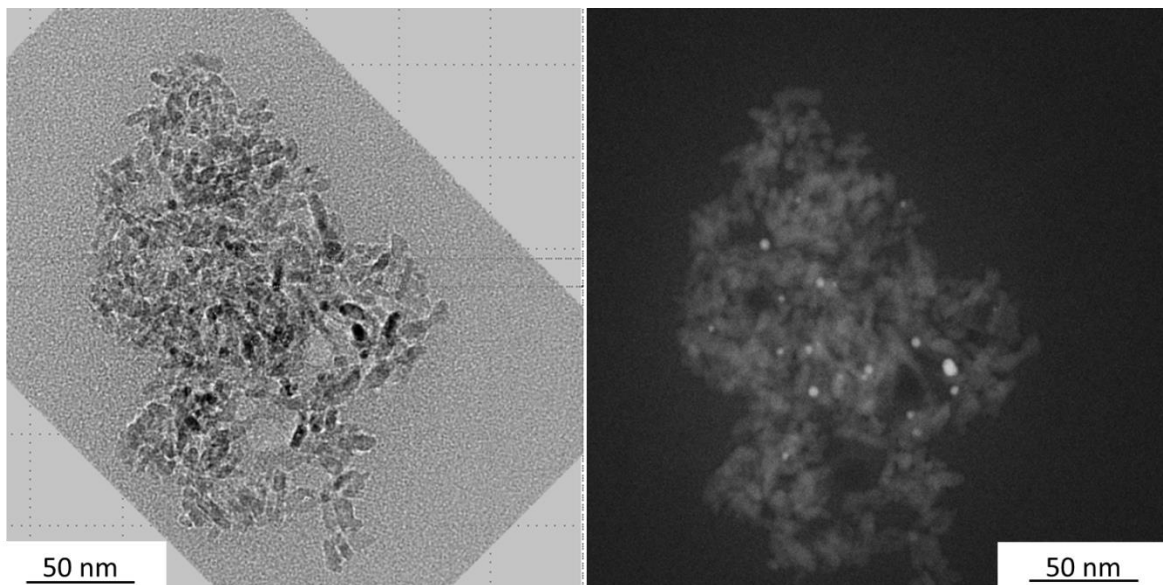


**Figure 2 :** Caractérisations d'un catalyseur Au/P25 avec (a) Spectres UV-vis en réflectance diffuse de l'échantillon avant et après réduction, (b) spectroscopie de photo-électrons (XPS) avant et après réduction et (c) cliché MET représentatif et distribution de tailles associée (sur 100 particules).



**Figure 3 :** Cliché MET d'un catalyseur Au/anatase-voie Ti(III) avant traitement réducteur. Les flèches blanches désignent quelques particules d'or choisies arbitrairement.

Les tailles de particules et les pourcentages massiques en or des catalyseurs préparés par cette méthode ont été rassemblés dans le Tableau 2. Les tailles de nanoparticules obtenues sur nos différents supports sont sensiblement équivalentes sauf dans le cas de l'échantillon préparé sur le rutile-étuve où la taille et l'écart type sont un peu plus élevés. Cette méthode de dépôt-précipitation à l'urée est donc fiable et permet d'obtenir des échantillons très homogènes avec des petites particules d'or. Il n'a pas été possible de mettre en évidence un dépôt préférentiel de l'or sur certaines faces de  $\text{TiO}_2$  pour les échantillons d'anatase (Au/A3, Au/A4) ou de rutile (Au/RM, Au/RE).



**Figure 4 :** Exemple de cliché MET sur le catalyseur Au/rutile étuve obtenue en champ clair (à gauche) et en champ sombre, en microscopie électronique à balayage couplé avec un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). Le cliché en champ clair est à un angle de  $45^\circ$  avec celui en champ sombre.

La dispersion, définie comme le rapport entre nombre d'atomes de surface et nombre d'atomes total, a été calculée à l'aide de la formule donnée en Annexe 5. Cette valeur permettra dans la suite de normaliser l'activité catalytique obtenue par le nombre de sites d'or disponibles dans le catalyseur en supposant que tous les atomes de surface sont des sites actifs (ce qui est une approximation). Nous avons utilisé une valeur de densité de sites de surface pour une face de type {111} ( $17 \text{ atomes.nm}^{-2}$ ) qui est généralement la face la plus courante pour des particules facettées. Cette valeur n'est pas forcément représentative de nos particules d'or.

Echantillon	Taille moyenne des nanoparticules d'or (nm) (Ecart type $\sigma$ )	Pourcentage massique d'or	Dispersion
<b>P25</b> (Au/P25)	2,2 (0,5)	0,98	0,79
<b>Anatase commerciale</b> (Au/AC)	2,8 (0,7)	0,97	0,62
<b>Anatase-Micro-onde</b> <b>voie Ti(IV)</b> (Au/A4)	1,9 (0,5)	1,05	0,91
<b>Anatase-Micro-onde</b> <b>voie Ti(III)</b> Au(A3)	2,0 (0,6)	0,96	0,86
<b>Rutile-Micro-onde</b> (Au/RM)	2,7 (0,7)	1,1	0,64
<b>Rutile-Etuve</b> (Au/RE)	4,2 (1,4)	0,95	0,41

**Tableau 2 :** Récapitulatif des tailles et dispersion de nanoparticules d'or obtenues pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>. Pour le calcul de la dispersion, se référer à l'Annexe 5. Toutes les tailles moyennes de particules ont été déterminées à partir de mesures sur 100 particules.

### 3) Test catalytique

#### 3.1) Comparaison des échantillons obtenus

Les conditions des tests catalytiques sont détaillées dans l'Annexe 5-partie I-1). Ces conditions seront référencées dans la suite du manuscrit comme étant les conditions 1.

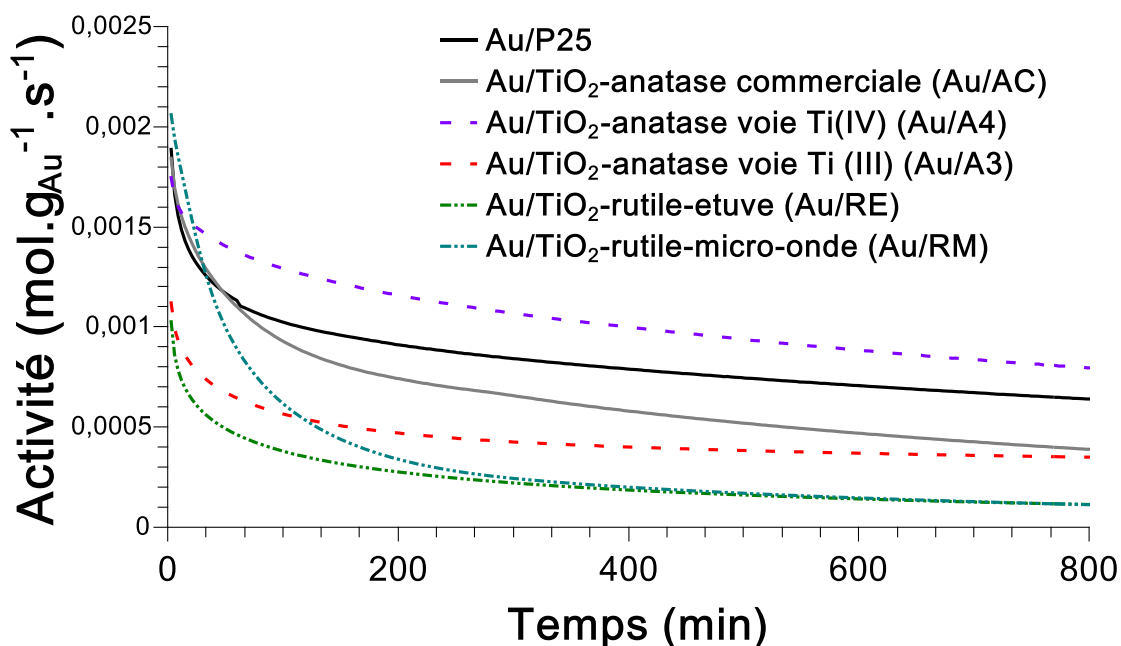
Les résultats d'activité catalytique obtenus sur les catalyseurs préparés sont donnés Figure 5. Tous les catalyseurs présentent la même allure générale de courbe, où l'activité catalytique diminue significativement dans un premier temps (jusqu'à 100 min environ) avant d'atteindre un deuxième régime où l'activité chute plus lentement.

L'activité catalytique initiale des échantillons est différente : les échantillons Au/anatase-Ti(III) (Au/A3) et Au/rutile-étuve (Au/RE) présentent des activités initiales jusqu'à deux fois plus faibles que les autres catalyseurs. Pour l'échantillon Au/RE, ce résultat peut s'expliquer par le fait que la taille des particules d'or est la plus élevée de tous les échantillons. Par contre, le comportement de l'échantillon Au/A3 est plus étonnant puisque la taille des particules est petite. La meilleure activité initiale est celle du catalyseur Au/rutile-micro-ondes (Au/RM) (conversion quasi-totale de CO). Les échantillons Au/P25, Au/Anatase commerciale



(Au/AC) et Au/Anatase-voie Ti(IV) (Au/A4) montrent également des activités initiales élevées.

Sur la durée, les catalyseurs supportés sur rutile se désactivent beaucoup plus fortement que les autres, notamment l'échantillon Au/RM. De plus, les deux courbes des échantillons supportés sur rutile se rejoignent. Par opposition, les catalyseurs supportés sur anatase et le P25 conservent des activités élevées notamment l'échantillon Au/A4 qui possède les plus petites particules d'or. Les échantillons apparaissent d'autant plus actifs que la taille initiale des nanoparticules d'or est petite sauf pour l'échantillon Au/A3 qui fait exception.



**Figure 5 :** Activité catalytique ( $\text{mol.g}_{\text{Au}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> préparés par DPU à T = 20 °C.

Dans la littérature, beaucoup d'études reportent la vitesse spécifique pour comparer leurs résultats. Cette valeur dépend des paramètres de l'étude et rend parfois la comparaison difficile. Nous avons préféré calculer les fréquences de rotation (Turn over frequency TOF en anglais) qui permettent de normaliser l'activité catalytique par le nombre de sites actifs. Ce calcul (voir Annexe 5) implique de déterminer la concentration de sites actifs au sein du catalyseur, ce qui est parfois difficile, et que ces sites actifs soient tous équivalents. Expérimentalement, elle est très souvent déterminée par chimisorption d'une molécule sonde comme H<sub>2</sub> ou CO par exemple. La chimisorption ne peut pas être employée de manière aisée pour l'or donc nous nous sommes basés sur les valeurs de dispersion données dans le Tableau 2 et calculées à partir des tailles de particules estimées par la MET, en supposant que tous les atomes de surfaces sont actifs. La valeur du TOF a été calculée après 500 min de réaction, temps pour lequel les catalyseurs ont atteint une activité pseudo-stationnaire.

Catalyseur	Au/P25	Au/AC	Au/A4	Au/A3	Au/RE	Au/RM
TOF ( $\text{s}^{-1}$ ) à 500 min	0,20	0,18	0,22	0,095	0,083	0,057

**Tableau 3 :** Valeurs de TOF ( $\text{s}^{-1}$ ) calculées à 500 min pour des faces de type {111} ( $\rho_{\text{site}} = 17 \text{ atomes.nm}^{-2}$ ). Pour le calcul, se référer à l'Annexe 5.

Les valeurs de TOF reportées à 300 K (calculées de la même façon) par Haruta pour des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> préparés par dépôt-précipitation sont similaires ( $2,6 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour le meilleur échantillon)<sup>3</sup>. A titre de comparaison, ils reportent également des catalyseurs de Pt supportés préparés par la même méthode et indiquent que les catalyseurs à l'or sont plus actifs de deux ordres de grandeurs à la même température.

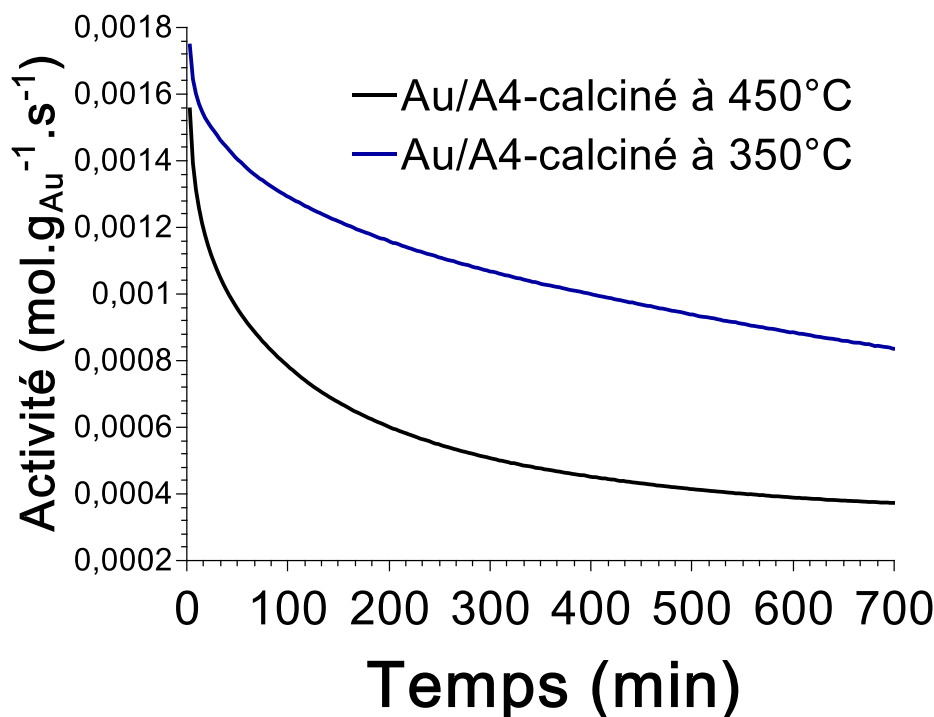
La différence entre les deux échantillons d'anatase est intrigante. En effet, en comparant les données des Tableau 1 et 2, les surfaces spécifiques des supports sont très proches, les pourcentages massiques et les tailles des nanoparticules d'or également. Une des pistes pour expliquer ces résultats est de considérer l'effet éventuel des faces exposées par les deux types de particules d'anatase. Pour essayer de vérifier cette hypothèse, nous avons calciné un échantillon d'anatase-voie Ti(IV) à 450 °C au lieu de 350 °C avant le dépôt d'or par DPU, car comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, plus la température de calcination augmente plus la proportion des faces {100} de l'anatase est faible. Les résultats sont présentés Figure 6.

Tout d'abord, la taille des nanoparticules d'or est plus élevée lorsqu'elles sont supportées sur le support calciné à 450 °C. La surface spécifique du matériau calciné à 450 °C est plus faible que celui calciné à 350 °C ce qui pourrait être une première piste pour expliquer l'obtention de particules plus grandes. Il pourrait également y avoir une interaction plus faible entre les nanoparticules d'or et la surface de TiO<sub>2</sub> à cause des faces cristallines exposées. Il a été reporté dans la littérature qu'une épitaxie est possible entre l'or et certaines faces de TiO<sub>2</sub> comme par exemple des faces {112} de l'anatase et des faces {110} du rutile<sup>4</sup>. Il serait donc possible d'envisager une épitaxie avec des faces de type {100} (ou dans le même ordre d'idée, une interaction plus forte).

L'activité initiale est moins bonne dans le cas de l'échantillon calciné à 450 °C. Ensuite, la désactivation est plus importante (diminution de 76% à 700 min par rapport à l'activité initiale contre 52% pour l'échantillon calciné à 350 °C).

Le calcul des TOF montre une différence qui n'est pas liée à la taille des nanoparticules d'or entre les deux catalyseurs. Cet argument est en faveur d'un effet des faces {100} exposées en plus grande quantité pour le support calciné à 350 °C. Des expériences complémentaires avec d'autres températures de calcination du support permettraient de confirmer cet effet. Des analyses en MET haute résolution permettraient aussi de vérifier l'éventuelle épitaxie proposée. L'idéal serait de pouvoir quantifier précisément la proportion de ces faces ce qui est loin d'être trivial. Par exemple, une étude XPS récente a évalué grâce à la spectroscopie Auger la quantité de faces {110} du rutile et des faces {101} et {001} d'anatase d'un échantillon de P25 calciné à différentes températures<sup>5</sup>.





Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Pourcentage massique d'or	Taille moyenne des nanoparticules d'or (nm)	TOF (s <sup>-1</sup> ) à 500 min
Au/A4 calciné à 450 °C	102	1,05	3,0 (σ = 0,9)	0,175
Au/A4 calciné à 350 °C	131	1,05	1,9 (σ = 0,5)	0,22

**Figure 6 :** Activité catalytique (mol.g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) en fonction du temps pour deux catalyseurs Au/Anatase-voie Ti(IV) calciné à 450 °C ou à 350 °C (à gauche) à T = 20 °C. Caractérisations associées aux deux catalyseurs (à droite). Les distributions de tailles de particules ont été réalisées sur 100 particules.

Par ailleurs, pour expliquer cette différence entre les deux échantillons supportés sur anatase, c'est-à-dire Au/A4 et Au/A3 dans la Figure 5, on peut également envisager la présence de plus grosses nanoparticules d'or. Comme exposé précédemment (partie 2.2), il existe des particules d'or avant même le traitement réducteur sur les échantillons préparés avec de l'anatase-voie Ti(III). Ces particules peuvent évoluer pendant l'étape de réduction donnant lieu dès le début du test à la présence de plus grosses particules d'or. Des analyses MET sur des échantillons après plusieurs mois de stockage montrent la présence de grosses particules d'or sur ces catalyseurs mais cela n'a jamais été détecté sur des échantillons « frais » (de moins d'un mois).

Pour les échantillons d'or supportés sur rutile, on observe systématiquement une désactivation rapide des catalyseurs. Par contre, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature<sup>6,7</sup>, le rutile ne semble pas intrinsèquement moins bon en terme d'activité que l'anatase puisque l'échantillon Au/RM a une activité initiale élevée. De plus, comme mentionné précédemment, une épitaxie entre l'or et la face{110} du rutile a été reportée<sup>4</sup>. Si une épitaxie a lieu, les particules d'or seront en forte interaction avec le support. Il peut en résulter une activité catalytique élevée par rapport à des particules d'or qui adhèrent plus

faiblement au support. Conformément à ce qui est présenté dans le Chapitre 2, les deux échantillons de rutile exposent le même type de faces et la différence réside seulement dans la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  et la surface spécifique. C'est l'utilisation de particules de rutile plus grosses comme support qui induit une meilleure activité des nanoparticules d'or supportées. On peut envisager qu'elles soient mieux cristallisées pour le justifier.

### 3.2) Tests de stabilités

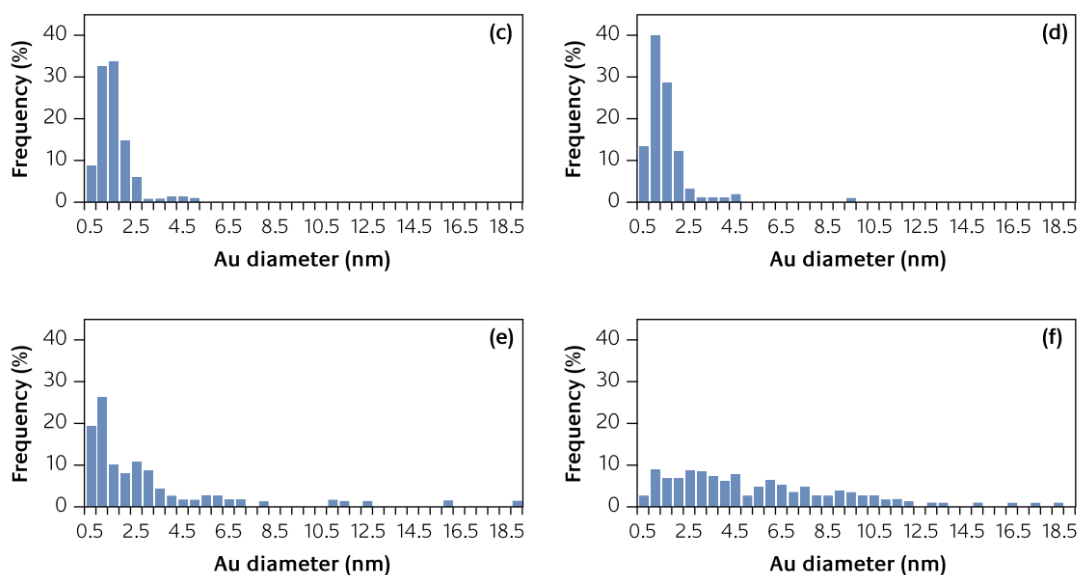
#### 3.2.1- Généralités

La désactivation est une problématique très importante pour un catalyseur car il doit être actif suffisamment longtemps pour être économiquement viable. De manière très générale, les catalyseurs se désactivent de trois façons<sup>8</sup> :

- ✚ Par désactivation thermique, c'est-à-dire la diminution de la surface active par frittage de celle-ci. Cette transformation est irréversible et est le résultat d'une mauvaise interaction avec le support
- ✚ Par empoisonnement des sites actifs par des impuretés ou par les produits. La désorption de ces molécules est très lente vis-à-vis de la réaction catalytique. La désactivation dans ce cas est réversible puisque les gaz peuvent être désorbés par chauffage.
- ✚ Par dépôt carboné sur le catalyseur soit en formant des carbures avec les métaux soit en empoisonnant les sites actifs également. Un traitement par combustion du carbone déposé peut généralement régénérer le catalyseur. La formation de dépôt carboné intervient généralement lors des réactions comme le craquage d'hydrocarbures ou d'oxydations des composés organiques volatils<sup>8</sup>

Pour l'oxydation de CO catalysée par de l'or supporté, il est généralement admis que la voie de désactivation principale est liée à un empoisonnement des sites actifs par la formation de carbonates à l'interface métal/support ou au frittage des nanoparticules d'or<sup>9, 6, 10, 11</sup>.

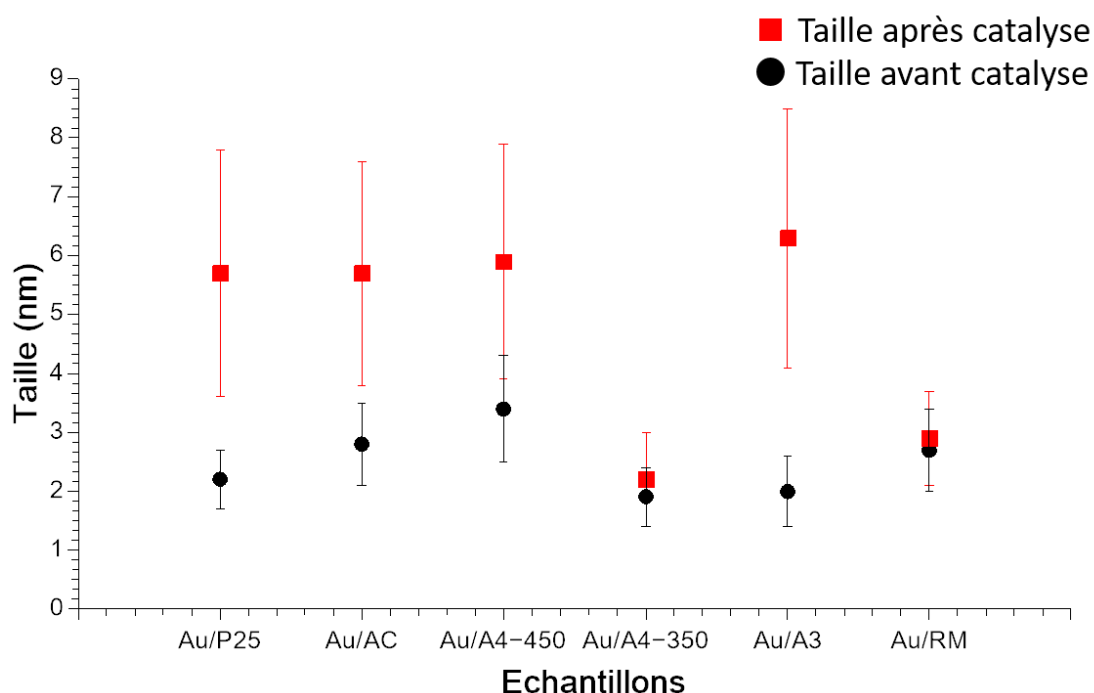
Le frittage des particules d'or peut être étudié par microscopie électronique. Yeung et al<sup>6</sup> ont étudié de manière systématique l'évolution des nanoparticules d'or préparées sur différents supports de  $\text{TiO}_2$  avant et après réaction d'oxydation de CO (Figure 7). Dans leur étude, le frittage dépend très fortement du support utilisé : l'or supporté sur rutile est nettement moins stable que sur anatase. Cette étude montre également que la désactivation n'intervient pas seulement par le frittage des particules d'or puisque la taille moyenne des nanoparticules d'or supportées sur anatase n'évolue pas. La mise en évidence d'espèces de type carbonates peut se faire par spectroscopie infrarouge puisque les vibrations d'élongations interviennent dans la zone  $1800\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ . Les carbonates peuvent se former par réaction du  $\text{CO}_2$  formé avec les groupements OH de surface. Ces carbonates peuvent être éliminés par un traitement thermique sous atmosphère inerte à des températures au-delà de  $300\text{ °C}$ <sup>11</sup>.



**Figure 7 :** Taille des nanoparticules avant (gauche) et après (droite) catalyse d'oxydation de CO pour des catalyseurs Au/anatase (en haut) et Au/rutile (en bas). D'après Ho et Yeung<sup>6</sup>.

### 3.2.2- Analyses après réaction

Des analyses MET des échantillons après catalyse ont permis d'évaluer l'évolution de la taille des nanoparticules d'or. La Figure 8 rassemble les données pour tous les catalyseurs.

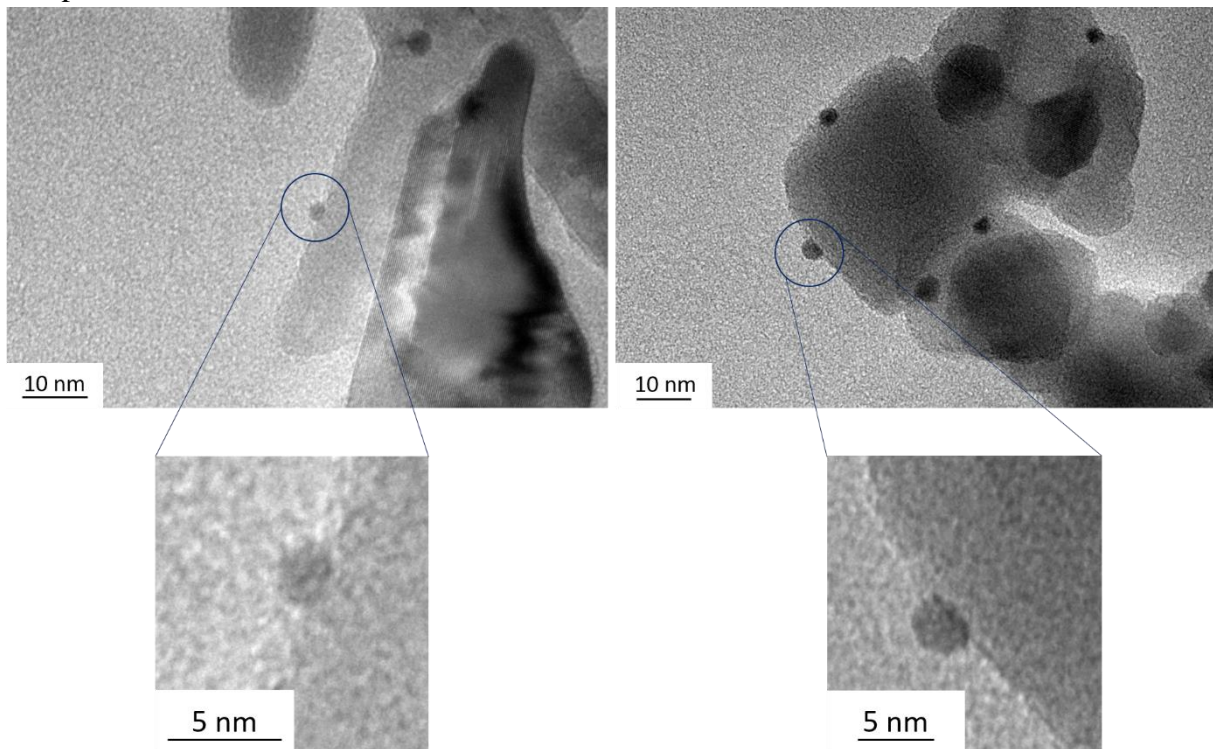


**Figure 8 :** Tailles des nanoparticules d'or supportées sur des supports de  $\text{TiO}_2$  avant (symbole ●) et après (symbole ■) catalyse d'oxydation de CO. Les distributions de tailles ont été réalisées sur 100 particules sauf pour l'échantillon Au/A3 après catalyse (50 particules).

La taille des nanoparticules augmente pour tous les échantillons considérés ici. Le contraste pour l'échantillon Au/RE n'était pas suffisant et une analyse par HAADF est requise pour le caractériser. Les catalyseurs Au/A4-350 et Au/RM ne montrent qu'une très légère

augmentation de la taille des nanoparticules contrairement aux autres échantillons. Pour l'échantillon Au/RM, c'est en contradiction avec l'étude discutée précédemment où les auteurs indiquaient un frittage important pour les catalyseurs d'or supportés sur rutile. Leur méthode de préparation n'est pas identique à la nôtre mais cette différence montre que la mauvaise adhésion de l'or supporté sur rutile n'est pas le seul paramètre pour expliquer la différence entre les polymorphes de  $\text{TiO}_2$ .

D'après Haruta<sup>4,12,13</sup>, la morphologie des nanoparticules d'or peut informer sur l'adhésion de ces dernières sur les surfaces d'oxydes. Des particules plutôt sphériques seraient dues à une mauvaise adhésion au support alors que des particules en forte interaction auraient une morphologie hémisphérique. Nous n'avons pas observé de différence de mouillage des nanoparticules d'or entre les échantillons Au/RM (possédant une bonne stabilité) et par exemple Au/P25 (pour lequel un frittage des particules est observé) comme illustré sur la Figure 9. Des analyses en MET haute résolution seraient toutefois indispensables pour conclure complètement.



**Figure 9** : Clichés MET qui illustrent la morphologie observée sur le catalyseur Au/RM (à gauche) ou sur Au/P25 (à droite).

Les informations sur la taille des particules après le test catalytique sur l'échantillon Au/RM, qui se désactive très fortement (Figure 5) malgré son activité initiale élevée, nous indiquent que la voie de désactivation majoritaire est probablement liée à la formation de carbonates. Les carbonates se forment à partir du  $\text{CO}_2$ , produit lors de la réaction d'oxydation de CO, en réagissant avec les OH de surface.

Pour essayer de justifier pourquoi la formation des carbonates serait plus importante sur le rutile que sur l'anatase, on peut tout d'abord comparer l'énergie d'interaction entre la surface et le  $\text{CO}_2$  pour les deux polymorphes. Une équipe américaine a calculé l'énergie d'adsorption du  $\text{CO}_2$  avec la face (101) de l'anatase<sup>14</sup> et la face (110) du rutile<sup>15</sup> et a montré que

l'interaction est systématiquement plus forte avec l'anatase ce qui ne va donc pas dans le bon sens. Ces deux études montrent également que le CO<sub>2</sub> interagit plus fortement avec une lacune d'oxygène or elles se forment préférentiellement aux interfaces<sup>16</sup>. Pour être plus pertinent, il faudrait plutôt comparer l'énergie d'adsorption de l'espèce CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sur les deux polymorphes mais ces données ne sont pas disponibles dans la littérature à notre connaissance.

La densité d'OH de surface pourrait également jouer un rôle. Une équipe a récemment estimé<sup>17</sup> cette densité de surface sur des échantillons de rutile, d'anatase et de P25 par analyse thermogravimétrique et a montré que l'échantillon de rutile, exposant des faces {110} avait une densité nettement plus élevée que les deux autres (25 OH/nm<sup>2</sup> contre 10 OH/nm<sup>2</sup> pour l'anatase et 8 OH/nm<sup>2</sup> pour le P25) ce qui pourrait résulter d'une formation de carbonates plus importante. Il pourrait être intéressant de réaliser de telles analyses en complément pour vérifier cette hypothèse.

#### 4) Bilan

### *Catalyse sur les dépôts chimiques*

- ✚ La méthode de dépôt-précipitation à l'urée nous a permis de préparer des petites nanoparticules (entre 1,9 et 4,2 nm) sur tous nos supports de TiO<sub>2</sub>, de manière reproductible.
- ✚ Les fréquences de rotation calculées pour nos catalyseurs sont du même ordre de grandeur que ce qui est reporté dans la littérature.
- ✚ L'échantillon Au/anatase-voie Ti(IV) montre la meilleure activité catalytique. De plus, il est plus actif que l'autre échantillon d'anatase et cela pourrait être lié à la présence de faces {100}.
- ✚ Les catalyseurs d'or supportés de rutile ne semblent pas intrinsèquement moins actifs que ceux supportés sur anatase mais ils se désactivent plus vite et plus fortement. L'origine de cette désactivation doit être étudiée plus en profondeur.
- ✚ La désactivation des catalyseurs a été identifiée comme étant à la fois due au frittage de particules dans certains cas et à la formation de carbonates dans la majorité des cas.

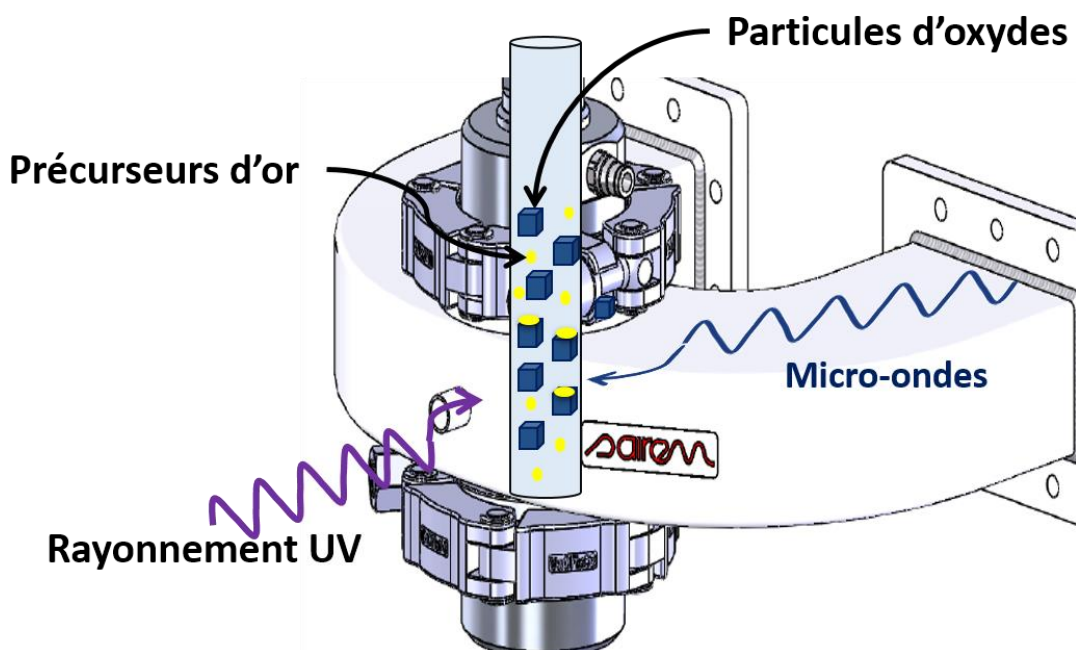
Le bilan de l'étude des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> préparés par DPU est présenté ci-dessus. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour clarifier certains points soulevés ici comme par exemple sur l'effet des faces {100} ou sur l'origine de la différence de désactivation entre le rutile et l'anatase. Néanmoins, ce travail et cette méthode peuvent servir de référence pour comparaison avec les échantillons préparés par photo-dépôt qui font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

## II- Photo-dépôt d'or sur des nanoparticules préformées de TiO<sub>2</sub>

Dans la perspective de réaliser des synthèses assistées par micro-ondes en flux continu de catalyseurs Au/oxyde, nous avons étudié l'influence de différents paramètres lors de la mise en œuvre des photo-dépôts d'or. Ce travail expérimental a nécessité l'utilisation d'une grande quantité de TiO<sub>2</sub> donc nous avons effectué la majorité des essais sur le matériau commercial TiO<sub>2</sub> P25 qui est aussi connu pour être particulièrement actif en photocatalyse. Nous verrons tout d'abord les résultats des essais sur le P25 puis nous comparerons ensuite avec des tests réalisés sur certains autres supports de TiO<sub>2</sub> que nous avons synthétisés.

### 1) Mise en œuvre expérimentale

Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé une source lumineuse plutôt puissante qui avait pour effet secondaire de chauffer la solution irradiée. Par ailleurs, nous avons souhaité nous placer dans des conditions de température similaires à celles du dépôt chimique. Ainsi, nous avons chauffé la suspension aqueuse de support par chauffage micro-onde avec contrôle de température à 80 °C. Pour cela, nous avons à nouveau utilisé le four à micro-ondes présenté dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** pour les synthèses en flux continu e particules de SnO<sub>2</sub>. Cette fois, nous l'avons utilisé en configuration de réacteur fermé comme schématisé sur la Figure 10.



**Figure 10 :** Représentation schématique du procédé de photo-dépôt réalisé en réacteur fermé.

Le protocole expérimental est décrit comme suit :

*La source UV utilisée pour ces expériences est la BlueWave® 200 du fabricant Dymax. La lampe émet un rayonnement entre 280 nm et 490 nm dans les conditions standards. Les maximas d'émission sont à 360 nm, 400 nm et 430 nm. Le rayonnement est amené à l'entrée de la cavité du micro-onde grâce à l'utilisation d'une fibre optique. Elle est placée à 1 cm de la paroi du réacteur. La puissance surfacique ou irradiance de la lampe est mesurée à l'aide*



d'un radiomètre (ACCU-CAL 50 Radiometer) dans la gamme de longueur d'onde 320-390 nm.

Une masse de 0,5 g de TiO<sub>2</sub> est dispersée dans 50 mL d'eau distillée grâce à un traitement aux ultrasons pendant 20 min. La suspension est placée sous vive agitation (600-800 tours par minute) pour assurer son homogénéité pendant l'expérience. Elle est ensuite chauffée jusqu'à 80 °C à l'aide des micro-ondes ( $P_i = 100 \text{ W}$ ) en moins de 250 s. 0,05 g d'or sont ensuite ajoutés par l'intermédiaire d'une solution de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, strictement identique à celle utilisée pour les dépôts-précipitation à l'urée. L'irradiation est ensuite lancée avec des irradiances entre  $3,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $30 \text{ W.cm}^{-2}$  et des temps d'irradiation variables (30 s à 30 min).

Le solide est récupéré par centrifugation et 3 lavages à l'eau sont réalisés. Finalement, la poudre est mise à sécher sous vide à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 1 nuit. Le solide obtenu est conservé au réfrigérateur avant toute utilisation.

Les paramètres en gras ont été ajustés au cours de cette étude. La gamme de puissance surfacique utilisée par la lampe est élevée. En comparaison, les études dans la littérature utilisent généralement des puissances surfaciques de plusieurs ordres de grandeurs inférieures. Elle est ajustée précisément à  $0,1 \text{ W.cm}^{-2}$  près. Des essais avec l'eau seule ont montré qu'une irradiation de 15 min à  $P = 30,0 \text{ W.cm}^{-2}$  (la puissance surfacique la plus élevée utilisée dans cette étude) fait passer la température de 20 °C à 53 °C ce qui justifie la précaution d'ajustement de la température à 80 °C comme dans le protocole du DPU. La solution mère de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> est également la même que pour les DPU et nous avons conservé les mêmes proportions entre l'eau, le TiO<sub>2</sub> et la quantité d'or. Enfin, la dernière différence majeure entre notre protocole et ceux que l'on peut trouver dans la littérature est que nous n'avons pas utilisé d'agents sacrificiels pouvant réagir avec les trous formés. Ce choix est motivé par le fait que l'ajout de ces agents sacrificiels peut conduire, de manière non souhaitée, à la réduction de l'or.

## 2) Optimisation du procédé de photo-dépôt d'or sur des particules de TiO<sub>2</sub> P25

### 2.1) Influence de l'irradiance

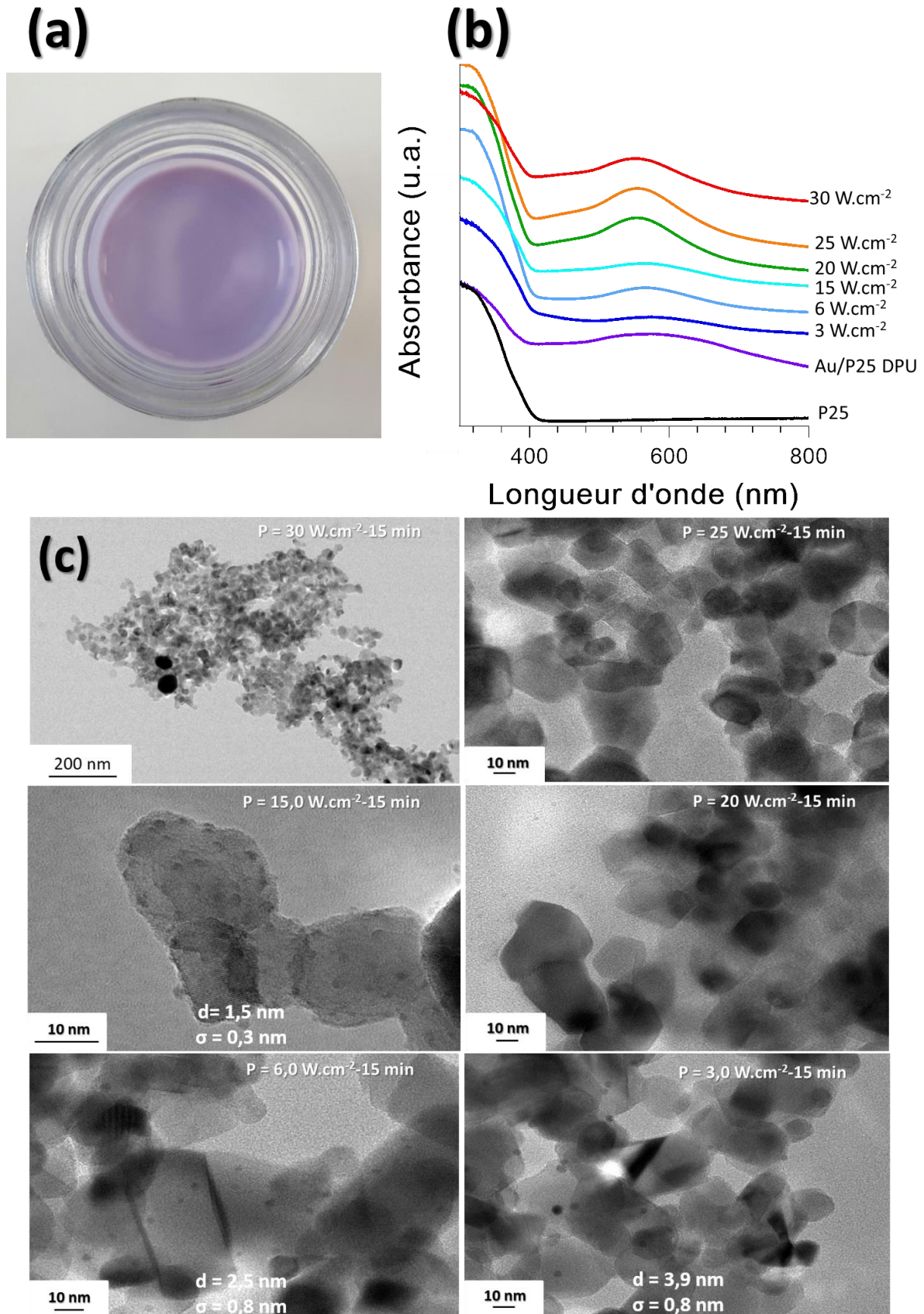
#### 2.1.1- Caractérisation des catalyseurs

Une série de catalyseurs a été préparée en faisant varier l'irradiance entre  $3,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $30 \text{ W.cm}^{-2}$ . Nous avons choisi une durée initiale d'irradiation de 15 min et une température de 80 °C. Les résultats sont présentés sur la Figure 11.

Tout d'abord, les suspensions obtenues sont violettes (Figure 11-(a)) ce qui est caractéristique de l'or réduit sur TiO<sub>2</sub> que nous avons déjà observé dans la partie sur les dépôts chimiques.

Les spectres UV-vis en réflectance diffuse (Figure 11-(b)) permettent de souligner la différence entre les échantillons obtenus pour des irradiances élevées et ceux irradiés à des puissances surfaciques plus faibles. En effet, les échantillons irradiés avec des irradiances entre 20 et  $30 \text{ W.cm}^{-2}$  présentent des bandes plasmon moins larges. Cette caractéristique peut

être la signature de particules plus grosses. Les spectres des puissances surfaciques plus faibles sont similaires à celui de l'échantillon préparé par DPU.



**Figure 11 :** Caractérisations des échantillons préparés par photo-dépôt sur du TiO<sub>2</sub> P25 à T = 80 °C et  $t_{\text{irradiation}} = 15 \text{ min}$  pour des puissances surfaciques variables ; (a) couleur de la suspension après réaction

(b) spectre UV-vis en réflectance diffuse des échantillons comparés avec la méthode DPU et (c) suivi par MET de l'évolution de la taille des nanoparticules d'or. Les distributions de tailles ont été réalisées sur 100 particules.

Tous les solides récupérés à l'issue des synthèses sont violets ce qui indique la présence d'or réduit. Les caractérisations par XRF (Tableau 4) indiquent la présence d'environ 0,9 % massique d'or pour tous les échantillons sauf pour celui préparé avec la plus faible irradiance qui ne présente que 0,8 % massique d'or. Le rendement de ce dépôt est donc aussi élevé que celui de la méthode DPU. Une différence de composition existe néanmoins puisque du chlore résiduel (probablement sous forme de chlorures) a été détecté sur nos matériaux (entre 0,08 % et 0,20 %). Or cette présence de chlorures peut avoir un effet négatif sur l'activité catalytique puisqu'il a été montré par le groupe de Kung que les chlorures facilitent l'agrégation des particules d'or et qu'ils peuvent empoisonner les sites actifs<sup>18,19</sup>. Ces chlorures se sont révélés difficiles à enlever même avec plusieurs lavages à l'eau. Cette différence de concentration en chlorures dans l'échantillon est probablement liée au pH de la préparation puisque nous sommes ici à pH acide donc en dessous du PCN du TiO<sub>2</sub> (PCN = 6,5) ce qui favorise l'adsorption de chlorures sur le support. Par opposition, la méthode DPU induit un pH final légèrement basique.

Irradiance utilisée (W.cm <sup>-2</sup> )	30	25	20	15	6	3
Pourcentage massique d'or	0,94	0,91	0,99	0,93	1,1	0,8
Pourcentage massique de Cl	0,14	0,08	0,08	0,19	0,11	0,20

**Tableau 4 :** Pourcentage massique en or et chlore déterminée par XRF des catalyseurs réalisés par photo-dépôt avec des irradiances variables.

Les catalyseurs ont également été caractérisés par MET (Figure 11-(c)). Pour l'échantillon préparé à 30 W.cm<sup>-2</sup>, seules de grosses particules d'or ont été trouvées, avec des diamètres supérieurs à 50 nm (et jusqu'à plusieurs centaines). Pour les échantillons irradiés à 20 et 25 W.cm<sup>-2</sup>, aucune particule n'a été détectée sur les grilles analysées. On peut donc supposer que ces deux derniers échantillons contiennent également des grosses particules d'or d'autant plus que les spectres UV-visible à réflectance diffuse des deux matériaux sont similaires à celui préparé à 30 W.cm<sup>-2</sup>.

Les puissances surfaciques d'irradiation élevées semblent inadaptées puisqu'elles mènent à des particules de grande dimension. Lors de l'apparition de germes d'or sur la surface de TiO<sub>2</sub>, les électrons générés par le rayonnement peuvent être transférés du TiO<sub>2</sub> vers le métal<sup>20</sup> et ainsi servir de points de réduction préférentiel impliquant la croissance des nanoparticules d'or. A ces puissances surfaciques élevées, il est probable que ce phénomène soit trop important ce qui pourrait expliquer l'obtention de grosses particules. De plus, l'énergie fournie au système peut également être suffisante pour permettre la diffusion et le frittage des nanoparticules d'or formées.

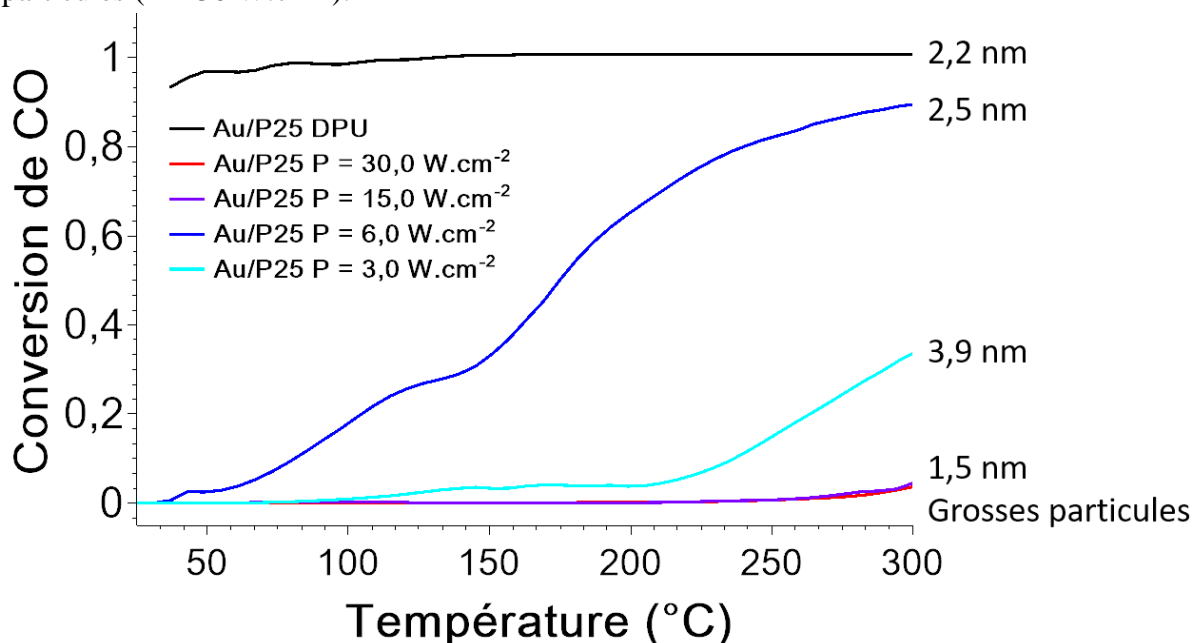
L'échantillon obtenu à 15,0 W.cm<sup>-2</sup> présente quant à lui de très nombreuses petites particules d'or peu contrastées. Aux plus faibles puissances surfaciques, les tailles des nanoparticules obtenues sont plus élevées que celui à P = 15,0 W.cm<sup>-2</sup> et l'échantillon obtenu à P = 6,0 W.cm<sup>-2</sup> présente des tailles similaires à ce qui a été obtenu par la méthode de DPU (2,2 nm). La valeur à 15,0 W.cm<sup>-2</sup> semble donc marquer une rupture dans les valeurs d'irradiance utilisées pour la préparation des catalyseurs.

## 2.1.2- Test catalytique

Les catalyseurs obtenus (sauf ceux préparés à 20 et 25 W.cm<sup>-2</sup>) ont été testés dans la réaction d'oxydation de CO à température ambiante (Conditions 1) mais aucun d'entre eux n'a montré d'activité dans ces conditions. Ce comportement était inattendu puisque les tailles des nanoparticules d'or obtenues pour les faibles puissances sont comparables à celles de la méthode DPU. Pour pouvoir néanmoins comparer les matériaux entre eux, nous avons réalisé les tests en température (Conditions 2) dont le protocole est détaillé dans l'Annexe 5-I-2) (Figure 12). L'échantillon préparé par DPU a également été testé en température à titre de comparaison. Il est d'ailleurs clairement plus actif que les échantillons préparés par photo-dépôts.

Pour ces derniers, la conversion de CO obtenue est quasiment négligeable pour l'échantillon préparé à  $P = 30 \text{ W.cm}^{-2}$  (courbe rouge dans la Figure 12) et ce même à 300 °C, ce qui confirme la très faible activité de l'échantillon, liée à la présence de particules de plusieurs centaines de nanomètres.

Le catalyseur le plus actif est celui avec les tailles les plus proches de celles obtenues par DPU ( $P = 6 \text{ W.cm}^{-2}$ ) et de manière très surprenante, celui avec des tailles de nanoparticules d'or de 1,5 nm ( $P = 15 \text{ W.cm}^{-2}$ ) est comparable à celui présentant des grosses particules ( $P = 30 \text{ W.cm}^{-2}$ ).



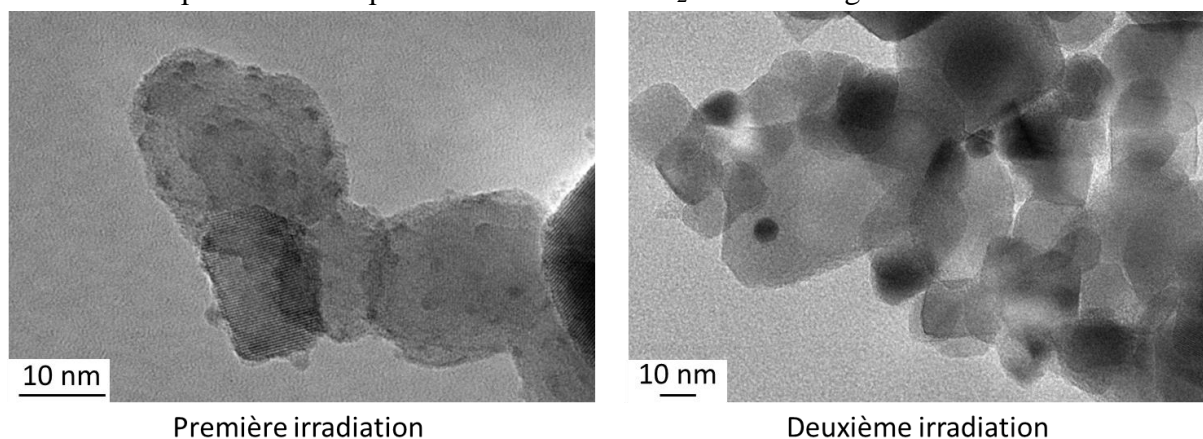
**Figure 12 :** Conversion de CO en fonction de la température pour la série de catalyseurs préparés avec différentes puissances d'irradiation pendant 15 min à  $T = 80 \text{ °C}$ . La courbe en noir représente l'échantillon de référence Au/P25 préparé par dépôt-précipitation à l'urée (DPU). La taille moyenne des nanoparticules d'or pour chaque échantillon est rappelée sur la droite des courbes.

Pour comprendre le comportement du catalyseur préparé avec une puissance de  $15 \text{ W.cm}^{-2}$ , nous avons caractérisé l'échantillon après test catalytique ce qui a permis de mettre en évidence la présence de nanoparticules de grande dimension ( $D > 100 \text{ nm}$ ).



En plus, nous avons réalisé une expérience à partir de cet échantillon dont les résultats sont présentés sur la Figure 13. Le solide sec a été redispersé dans de l'eau distillée et éclairé une seconde fois avec la même puissance surfacique et le même temps mais à température ambiante. La MET révèle cette fois la présence de quelques particules (pas suffisamment pour réaliser une distribution de tailles), de l'ordre de 5 nm. Cette deuxième expérience a été réalisée 1 mois après la préparation de l'échantillon ce qui signifie que ce dernier a pu évoluer pendant le stockage. Cependant, ces résultats ainsi que ceux obtenus par MET illustrent bien le fait que les nanoparticules d'or sont en faible interaction avec le support et peuvent diffuser sur la surface.

Les résultats des études publiées dans la littérature sont similaires aux nôtres. Par exemple, Haruta et collaborateurs ont reporté que des catalyseurs d'or supportés sur TiO<sub>2</sub> préparés par photo-dépôt ( $P = 25 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min) présentent des particules plus grosses et surtout des TOF de quatre ordres de grandeurs plus faibles que ceux des catalyseurs obtenus par dépôt-précipitation<sup>3</sup> (ils détectent tout de même une activité à 300 K). Un autre groupe a préparé également, à des puissances surfaciques faibles (de l'ordre du  $\text{mW.cm}^{-2}$ ), des particules d'or de 8 nm en moyenne sans détecter aucune activité en oxydation de CO à température ambiante. Ils modifient la méthode et illuminent en voie sèche, au lieu d'une irradiation en solution, pour préparer des petites particules d'or très actives<sup>21</sup>. Ce résultat est difficile à expliquer mais il indique que l'utilisation de solutions peut être préjudiciable pour l'adhésion des nanoparticules sur le support. En effet, comme indiqué dans le premier chapitre, la présence en solution de radicaux générés par les trous présents sur le TiO<sub>2</sub> peut entraîner la réduction des précurseurs d'or en solution au détriment du dépôt sur le support TiO<sub>2</sub>. Nos clichés de MET montrent que les nanoparticules d'or sont bien sur le support et nous n'avons pas détecté de particules à côté du TiO<sub>2</sub> de manière générale.



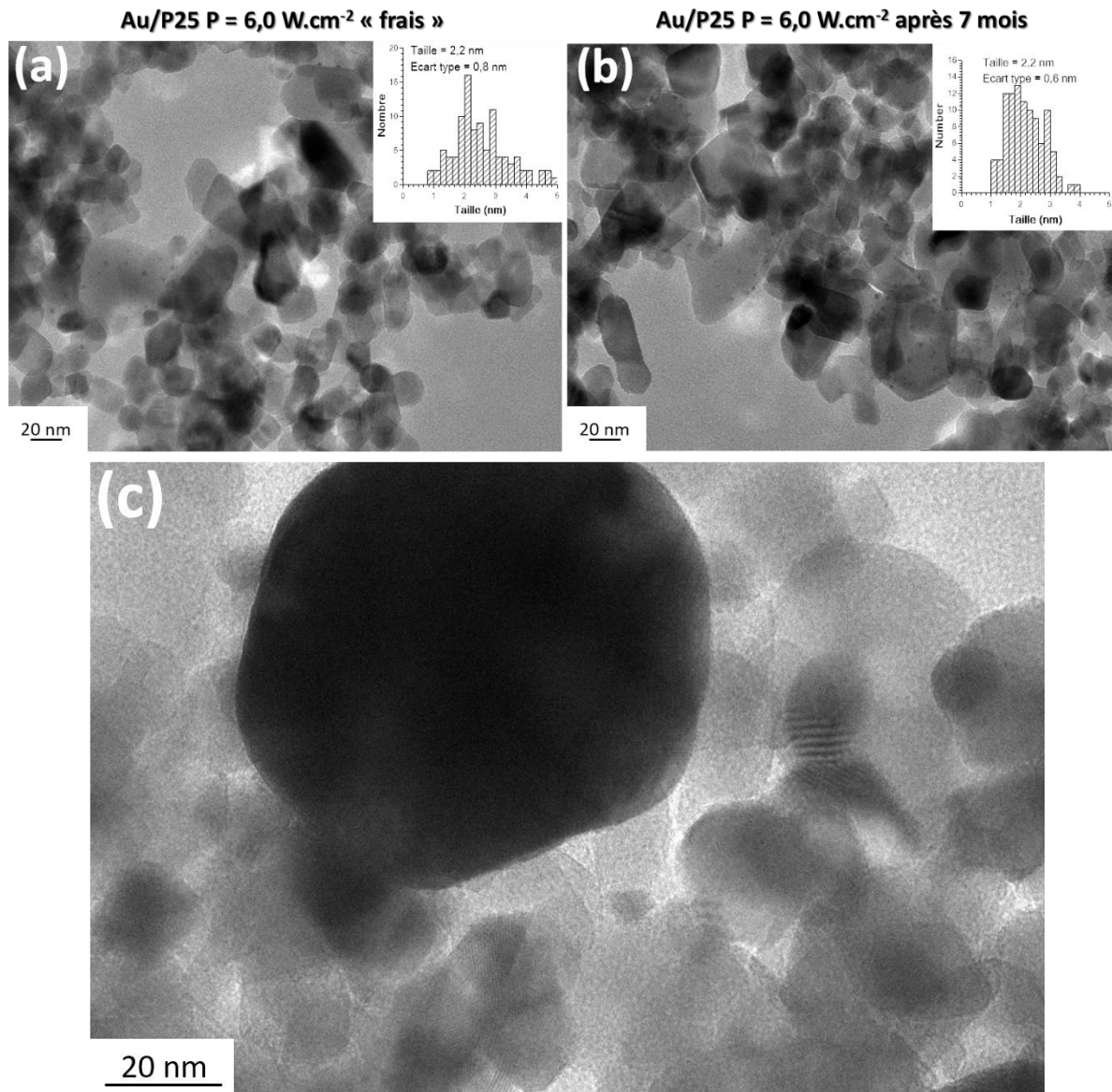
**Figure 13 :** Clichés MET de l'échantillon Au/P25 préparé par photodépôt ( $P = 15,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irradiation}} = 15 \text{ min}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (à gauche) et éclairé une seconde fois à température ambiante (à droite).

Les résultats obtenus avec une irradiance de  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  étant les plus prometteurs, nous avons décidé dans la suite de ce travail de continuer à travailler avec cette irradiance. Certains paramètres ont été explorés pour maîtriser un peu mieux le procédé de photo-dépôt.

### 3) Influence de quelques paramètres

#### 3.1) Reproductibilité

Dans un premier temps, nous avons regardé la reproductibilité des photo-dépôts réalisés dans les conditions présentées ci-dessus ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ). Pour cela, nous avons répété 4 fois la synthèse et des clichés de MET représentatifs sont reportés sur la Figure 14.



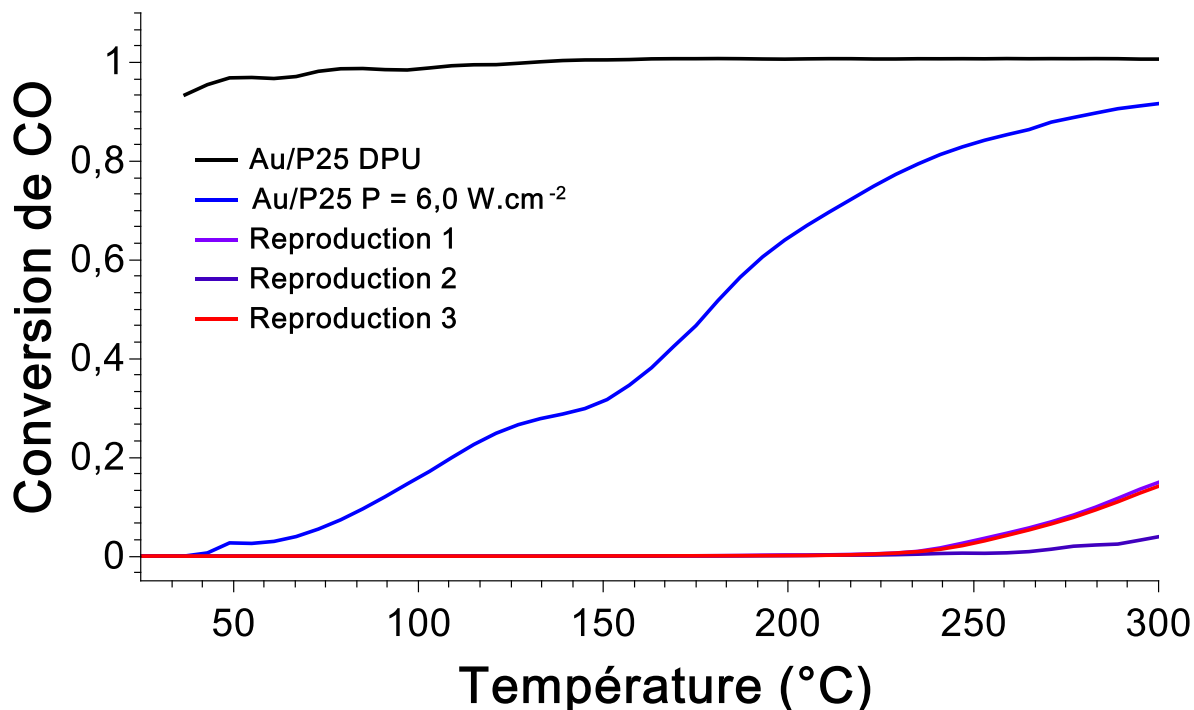
**Figure 14 :** Clichés MET de catalyseurs Au/P25, préparés par photo-dépôt ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irradiation}} = 15 \text{ min}$  à  $80 \text{ °C}$ ). (a) échantillon initial « frais » et (b) même échantillon au bout de 7 mois. (c) Exemple d'une grosse particule obtenue lors d'une reproduction

L'échantillon initial (présenté sur la Figure 11) a été caractérisé à nouveau après 7 mois de stockage au réfrigérateur à l'abri de la lumière (Figure 14 - clichés (a) et (b)). Étonnamment, cet échantillon semble stable puisqu'une taille moyenne identique à celle obtenue après synthèse a été mesurée par MET. Par opposition, l'analyse d'une reproduction en MET révèle que les particules d'or présentes dans les échantillons reproduits (Figure 14-(c)) ont des tailles supérieures à 100 nm.

Les reproductions donnent alors des résultats très différents en oxydation de CO (Figure 15). Un échantillon ne présente quasiment aucune activité sur toute la gamme de température et les deux autres deviennent légèrement actifs autour de  $250 \text{ °C}$ . Ces expériences montrent



que ces conditions de synthèse ne permettent pas de préparer des catalyseurs de façon reproductible ou qu'un paramètre non identifié n'a pas été reproduit à l'identique entre les différentes synthèses. Une explication possible de la non reproductibilité de l'expérience précédente est que le système est en évolution rapide à la fin de la réaction et que nous ne trempions pas la réaction dans le même état à chaque fois.



**Figure 15 :** Conversion de CO obtenue pour les quatre catalyseurs Au/P25, préparés par photo-dépôt ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{irradiation}} = 15 \text{ min}$  à  $80 \text{ °C}$ ) en comparaison avec un échantillon préparé par DPU.

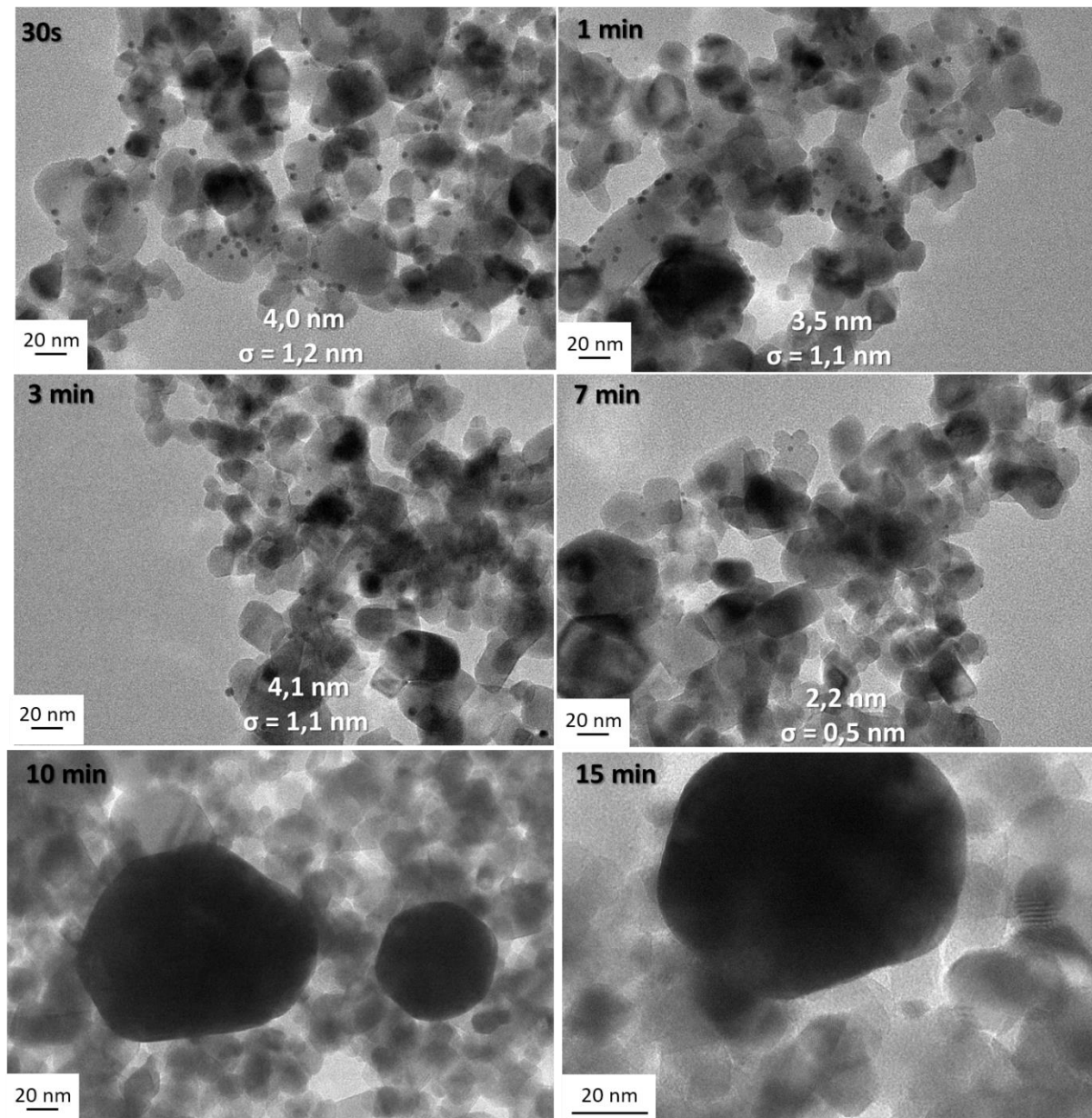
### 3.2) Influence du temps d'irradiation

Pour comprendre les différentes étapes de formation des nanoparticules d'or sous irradiation en photo-dépôt, nous avons préparé des catalyseurs à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $80 \text{ °C}$  en faisant varier le temps d'irradiation. Les échantillons ont été caractérisés par MET (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), XPS et XRF (Figure 17).

Les clichés de MET sont relativement homogènes sur les carreaux analysés, montrant dès 30 s des nanoparticules d'or et ce jusqu'à 7 min. Aucune particule d'or n'est détectée en dehors du support. Les tailles obtenues sont autour de 4 nm pour les trois premières minutes et la polydispersité de l'échantillon est importante. Par exemple, pour l'échantillon à 30 s, des tailles entre 2,0 et 6,7 nm ont été mesurées. A 7 min, la taille mesurée est curieusement plus faible et les particules sont relativement monodisperses par rapport aux temps plus courts. La densité de particules observée sur les clichés de microscopie semble également diminuer. Par ailleurs, des particules de grande dimension ( $D > 60 \text{ nm}$ ) sont présentes dans l'échantillon irradié pendant 7 min ce qui pourrait expliquer cette diminution de la densité de particules. A partir de 10 min, seules de grosses particules sont détectées.

Pour compléter les analyses par MET, nous avons réalisé les spectres XPS des échantillons qui sont présentés Figure 17 pour suivre la réduction de l'or. Les décompositions des spectres ont été réalisées par Christophe Méthivier et Antoine Miche au LRS (Figure 17). Des

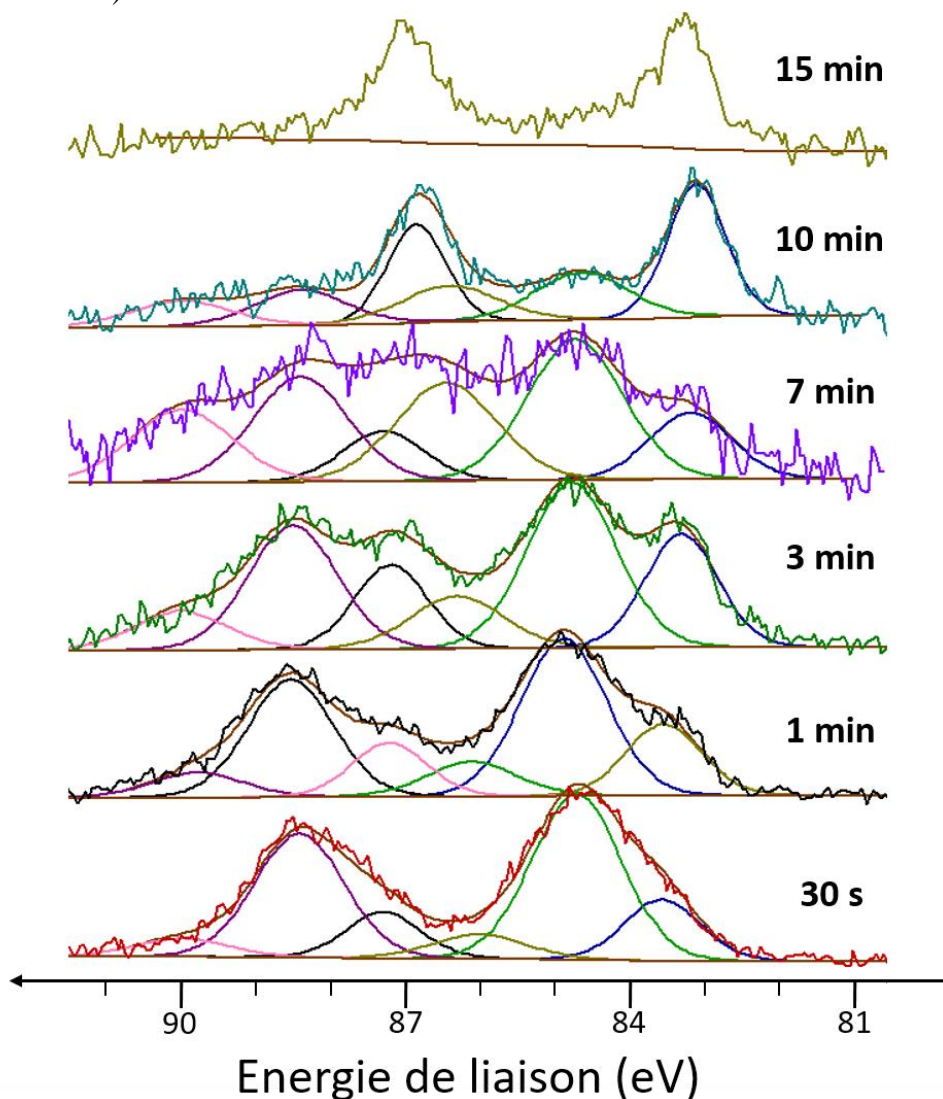
composantes d'or oxydés (Au<sup>III</sup> et Au<sup>I</sup>) sont détectées pour tous les échantillons sauf celui avec 15 min d'irradiation. Les proportions Au<sup>0</sup>/(Au<sup>I</sup> + Au<sup>III</sup>) ne sont pas exactement représentatives de la réalité de l'échantillon puisque celui-ci peut se réduire pendant la mesure mais elles donnent une idée de l'état de réduction. La contribution liée à Au<sup>0</sup> augmente globalement au cours du temps sauf pour le matériau irradié pendant 7 min.



**Figure 16 :** Clichés MET des échantillons Au/P25 obtenus par photo-dépôt à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $80 \text{ °C}$  pour différents temps d'irradiation. Les distributions de tailles ont été réalisées sur 100 particules.

Plusieurs informations peuvent être extraites de ces données. Tout d'abord, le pourcentage massique d'or peut donner des informations indirectes sur les nanoparticules. En effet, c'est une technique sensible à la surface donc l'or en volume des grosses particules ne sera pas détecté (le libre parcours moyen est de l'ordre de 1,2 nm pour l'or). Les pourcentages massiques mesurés par XPS sont dans tous les cas plus faibles que ceux mesurés par XRF. On constate que le pourcentage massique d'or détecté diminue lorsque le temps d'irradiation augmente. Entre 30 s et 1 min, il est divisé par 2. Ceci peut s'expliquer par une augmentation

de la taille des particules ou par une proportion d'or réduit supérieure (car l'or non réduit est détecté entièrement).



Composante	Energie de liaison	30 s	1 min	3 min	7 min	10 min	15 min	DPU après réduction
Au <sup>0</sup> 4f <sub>7/2</sub>	84 eV	83,6 eV	83,6 eV	83,3 eV	83,2 eV	83,1 eV	83,3 eV	83,2 eV
Au <sup>I</sup> 4f <sub>7/2</sub>	85 eV	84,7 eV	84,8 eV	84,8 eV	84,7 eV	84,6 eV	-	-
Au <sup>III</sup> 4f <sub>7/2</sub>	86 eV	86,0 eV	86,1 eV	86,3 eV	86,5 eV	86,4 eV	-	-

Temps d'irradiation	30 s	1 min	3 min	7 min	10 min	15 min	DPU après réduction
Pourcentage d'or XPS	0,52	0,25	0,20	0,10	0,09	0,07	0,38
Pourcentage d'or XRF	0,87	0,82	1,0	0,92	1,0	1,1	0,98
Rapport $A_{Au^0}/A_{Au^{(I+III)}}$	0,22	0,25	0,30	0,19	0,49	1	1

**Figure 17 :** Analyse XPS des catalyseurs Au/P25 obtenus par photo-dépôt à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $80 \text{ °C}$  pour différents temps d'irradiation. Les deux tableaux rassemblent les informations extraites de ces courbes et le pourcentage massique d'or des échantillons mesurés par XRF.

A 30 s, moins d'un quart de l'or détecté est sous forme métallique mais en supposant que tout ce qui n'est pas détecté est lié à de l'or dans le volume des particules, il y a au maximum la moitié de l'or qui est réduit. Il y a présence d'or oxydé lors de l'irradiation jusqu'à plus de 10 min montrant ainsi que la réduction est très efficace dans les premiers instants mais qu'elle semble ralentie ensuite. La baisse du rapport  $Au^0/(Au^I + Au^{III})$  pour l'échantillon irradié à 7 min correspond au moment où des grosses particules sont détectées par MET et où la quantité d'or détectée par XPS baisse significativement. Cette baisse est donc probablement liée au frittage des particules.

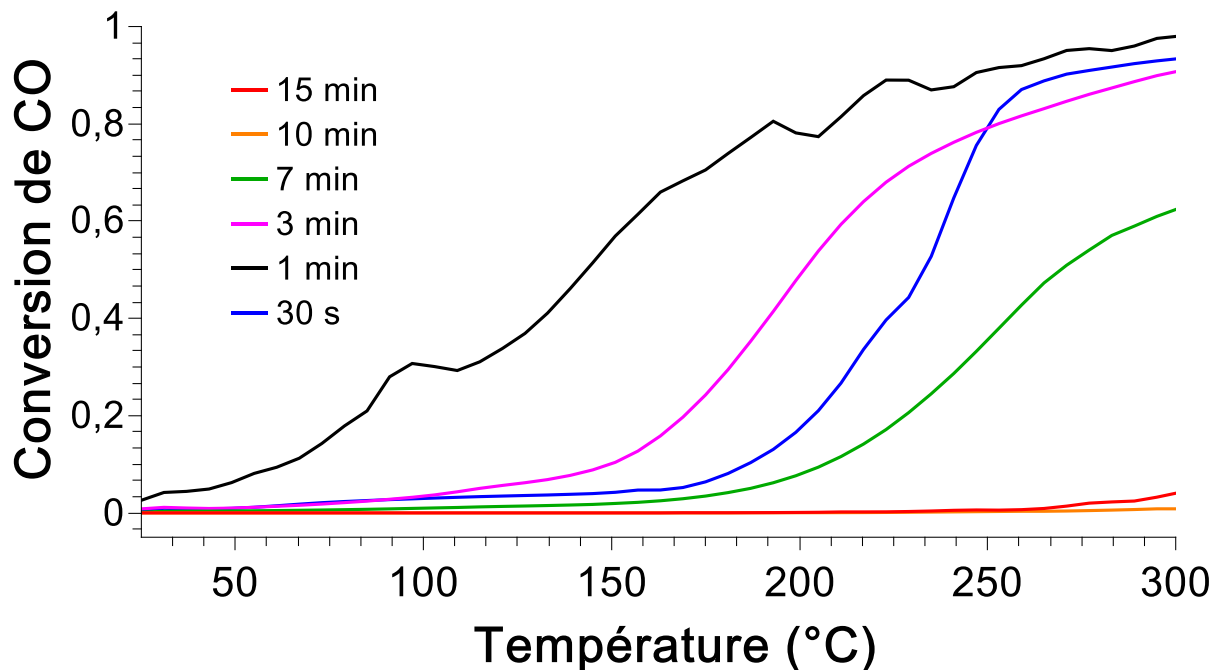
Les valeurs des énergies de liaison des contributions observées en XPS sont systématiquement anormalement basses (Tableau noir de la Figure 17). En effet, la valeur reportée pour la contribution  $4f_{7/2}$  de l'or massif est 84 eV. Pour des temps courts d'irradiation, les valeurs sont légèrement éloignées (-0,4 eV) mais pour les temps plus longs, les valeurs d'énergies de liaisons diminuent jusqu'à atteindre 83,2 eV alors qu'en parallèle, la taille des nanoparticules augmente en se rapprochant de l'or massif. Ceci ne peut pas être dû à des effets de charge puisqu'un canon à électrons est utilisé. D'après une étude de Rousset et collaborateurs<sup>22</sup>, les atomes faiblement coordonnés ont une énergie de liaison plus faible (shifts de -0,4 eV) et cela pourrait expliquer le shift initial mais c'est plutôt observé pour de très petites nanoparticules (de l'ordre de 1 nm). Rousset explique également que les valeurs les plus faibles ont été obtenues justement sur de l'or supporté sur TiO<sub>2</sub>. La présence de lacunes d'oxygènes à l'interface or/oxyde peut également résulter en un abaissement dans les énergies de liaisons. Finalement, il propose un échange électronique du support vers le métal qui pourrait expliquer ce décalage. Cet échange électronique est facile à concevoir pour les échantillons préparés par DPU. Par contre, la présence des grosses particules semble incompatible avec un échange électronique. La raison de ce décalage pour les échantillons préparés par photo-dépôts est donc toujours inconnue.

La série de catalyseurs a été testée dans la réaction d'oxydation de CO avec une montée en température (Conditions 2 - Figure 18). L'ordre d'activité pour les échantillons est 1 min > 3min > 30 s > 7 min >> 15/10 min. Ces résultats sont cohérents avec ceux des tailles des nanoparticules d'or obtenues pour les différents temps d'irradiation.

Les échantillons à 30 s et 3 min (courbes **rose** et **bleue**) ont une allure de courbe légèrement différente de celle à 1 min de temps d'irradiation (courbe noire). En effet, pour ce dernier échantillon, une légère conversion est détectée dès 30-35 °C ce qui est une amélioration significative par rapport aux résultats présentés précédemment ou par rapport aux autres temps d'irradiation. De plus, l'activité augmente progressivement avec la température. Par opposition, la courbe de l'échantillon irradié 30 s augmente brutalement autour de 200 °C même si une légère activité est détectée à plus basse température. Cette température correspond à la température à laquelle nos échantillons préparés par DPU sont réduits sous flux de H<sub>2</sub>. Nous avons déduit des données XPS que cet échantillon n'est qu'à maximum à moitié réduit en or métallique. Il est donc probable que cette brusque augmentation soit en relation avec un phénomène de réduction par le CO au cours de la réaction. Ceci est probablement également vrai pour les échantillons préparés en 1 min, 3 min et 7 min. L'échantillon à 3 min est moins actif, signe plausible que les particules d'or ont



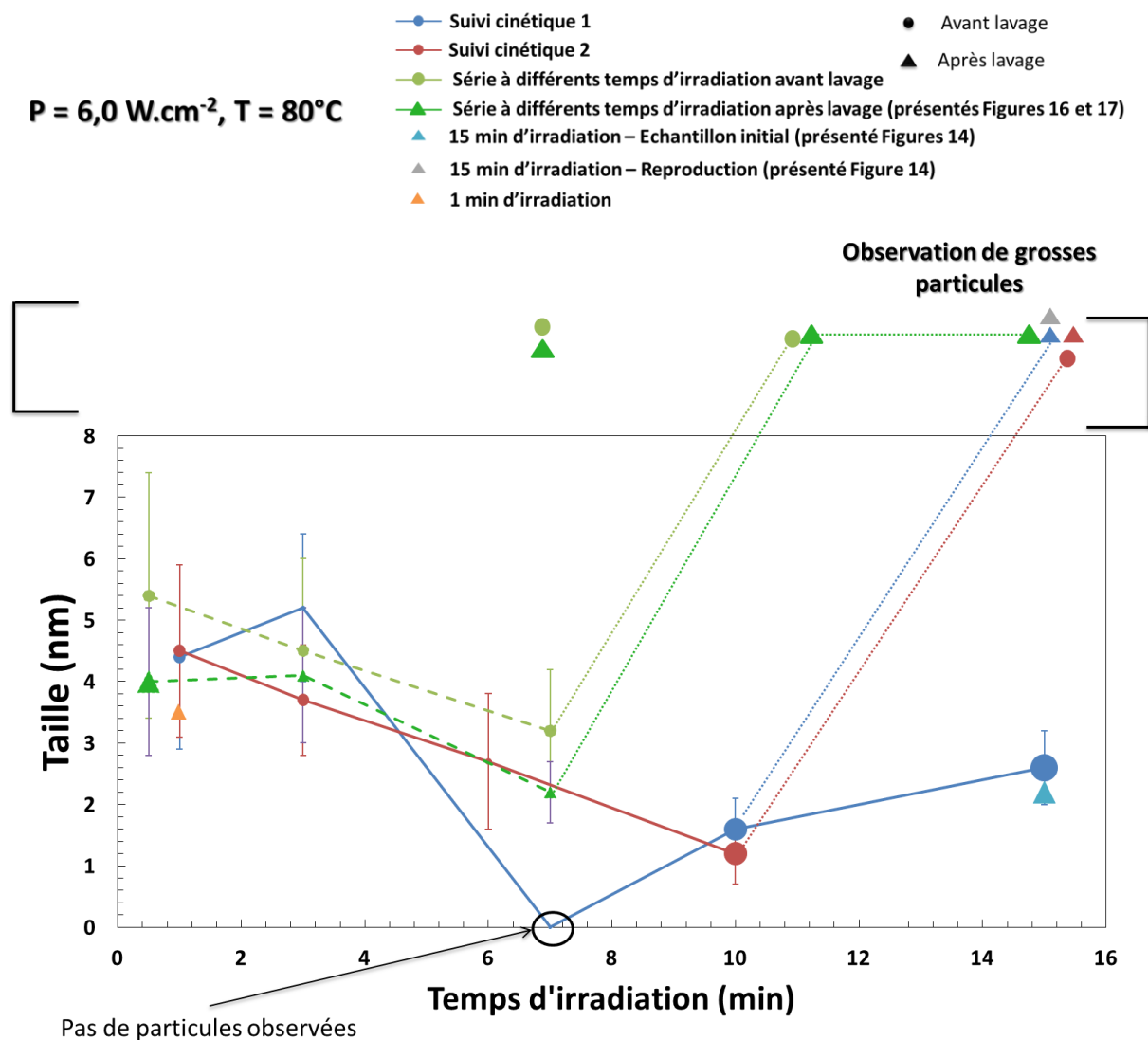
commencé à s'agréger. Finalement, 1 minute d'irradiation est le meilleur compromis entre réduction et frittage de l'or. La caractérisation de cet échantillon après réaction catalytique a montré une augmentation de la taille des nanoparticules d'or qui passent ainsi de 3,5 nm ( $\sigma = 1,1$  nm) à 5,5 nm ( $\sigma = 1,6$  nm) mais aucune grosse particule n'a été trouvée, ce qui est le signe que l'échantillon est relativement stable.



**Figure 18 :** Conversion de CO en fonction de la température pour la série des catalyseurs préparés par photo-dépôt ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $80 \text{ °C}$ ) pour différents temps d'irradiation.

Etant donné les problèmes de reproductibilité rencontrés précédemment, nous avons cherché à répéter les synthèses de catalyseurs pour valider ces résultats. La Figure 19 rassemble l'intégralité des synthèses réalisées à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$  pour des temps d'irradiation différents

Tout d'abord, certains points correspondent à des synthèses de catalyseurs présentées précédemment et ils sont indiqués dans la légende de la figure. Des suivis cinétiques (points rouge et bleu) ont été ajoutés. Au cours de ce type de synthèse, des prélèvements à intervalles de temps réguliers ont été réalisés dans la suspension, pendant l'irradiation lumineuse, dans le four à micro-ondes, afin de réaliser des analyses par MET. Ensuite, les points représentés par des ronds correspondent à des prélèvements dans les suspensions de nanoparticules tandis que ceux représentés par des triangles correspondent à des solides lavés et séchés puis redispersés pour préparer une grille MET. Les séries vertes correspondent donc aux mêmes échantillons avant (symboles de cercle) et après lavage (symboles de triangle). Les résultats obtenus pour les matériaux lavés ont été présentés juste avant dans les Figure 17 et Figure 18. Enfin, très qualitativement, plus la taille du symbole est grande, plus le nombre de particules observées semble élevé.



**Figure 19 :** Tailles des nanoparticules d'or en fonction du temps d'irradiation (min) pour des catalyseurs Au/P25 préparés par photo-dépôt à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ . Les cercles représentent des analyses MET avant lavage de l'échantillon et les triangles des analyses MET après lavage et séchage. Les traits pleins représentent des cinétiques d'un échantillon. Les courbes avec des tirets relient des points entre des échantillons différents et finalement les traits en pointillés soulignent que les particules observées en microscopie ont des tailles bien au-delà de l'échelle de la figure. Les distributions de tailles ont été réalisées systématiquement sur 100 particules et les intervalles représentés correspondent à l'écart type de la mesure. Enfin, la taille du symbole représente qualitativement la densité observée sur les clichés MET.

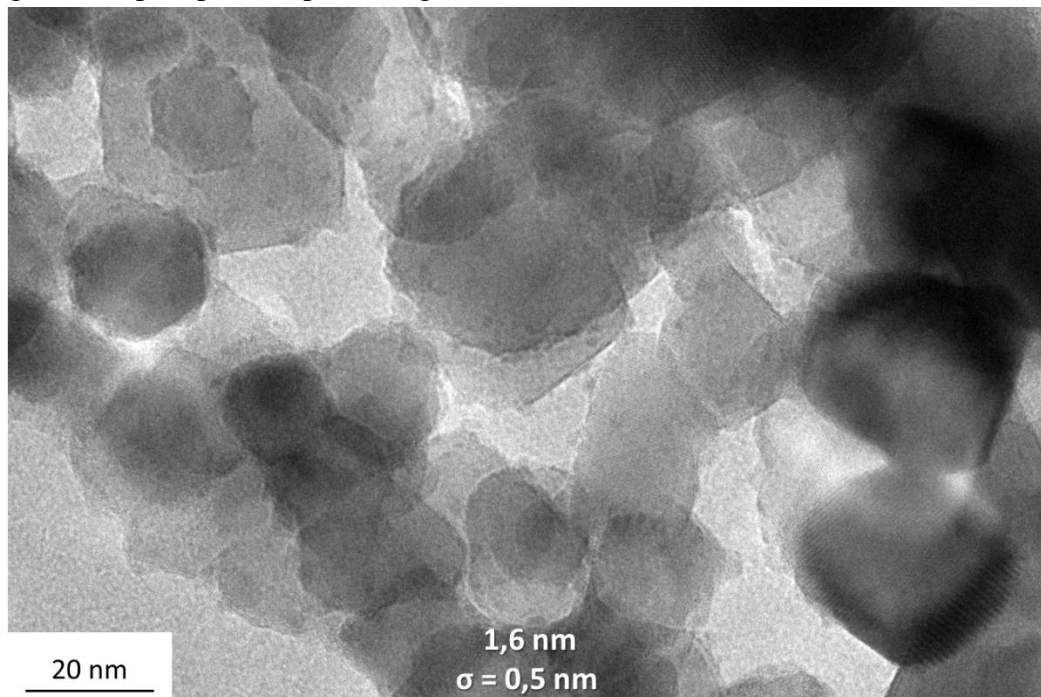
La Figure 19 fait apparaître que le comportement général se confirme pour tous les échantillons. Aux premiers temps d'irradiation, des particules de taille moyenne entre 4 et 5,5 nm, polydisperses, sont formées. Ensuite, la taille et la densité des particules d'or diminuent jusqu'à 7 min où généralement très peu de particules sont observées sur le support (voir aucune comme dans la série bleue). Aux longs temps d'irradiation, de grosses particules ( $D > 50 \text{ nm}$ ) sont presque systématiquement détectées.

Lors des suivis cinétiques, de très petites particules sont visibles sur les clichés de MET pour des temps d'irradiation de 10 min (Figure 20). Ces particules sont très peu contrastées et le cliché ressemble fortement à ce que nous avons observé pour les particules photo-déposées à  $P = 15,0 \text{ W.cm}^{-2}$  (Figure 11-c). Ces dernières avaient montré une grande



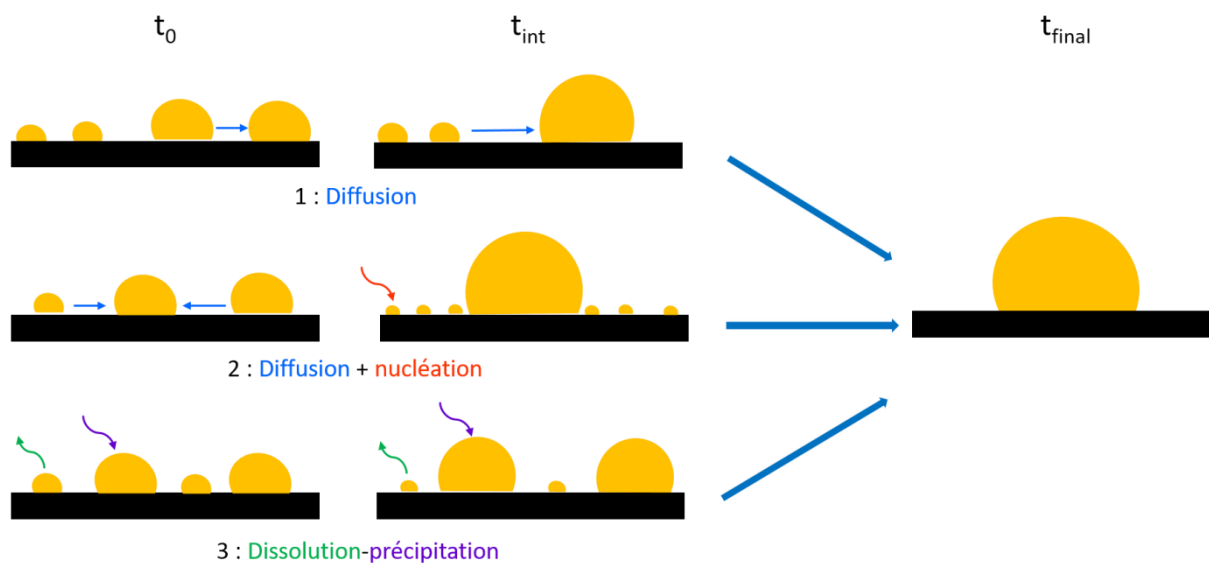
instabilité et ont fritté très facilement. Nous observons la même instabilité puisque des grosses particules ( $D > 50$  nm) sont observées après 15 min d'irradiation à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Enfin, les étapes de lavages modifient les catalyseurs aux temps longs d'irradiation avec par exemple la série où de nombreuses petites particules sont observées avant lavage tandis que des particules de grande dimension sont exclusivement détectées après. Ensuite, cela s'illustre particulièrement pour les deux séries vertes. Les moyennes de taille obtenues sont légèrement plus petites après lavage.



**Figure 20 :** Cliché MET représentatif des petites particules observées lors d'un suivi cinétique d'un photo-dépôt d'or sur du P25 à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$  après 10 min d'irradiation.

Il est difficile de déduire un schéma mécanistique clair de toutes ces données. Pour expliquer les résultats obtenus, plusieurs scénarios peuvent être envisagés :



**Figure 21 :** Propositions de scénarios mécanistiques pour expliquer la formation des grosses nanoparticules d'or.

Dans le premier scénario, il existe deux types de particules à l'état initial. La première, légèrement plus grande en taille (4-6 nm), est en faible interaction avec le support TiO<sub>2</sub> et va donc diffuser dès les premières minutes pour donner lieu aux premières grosses particules. La deuxième population de taille plus faible (2-4 nm) est plus solidement ancrée sur le support et va diffuser moins vite.

Ensuite, il y a également la possibilité de nucléations successives qui donnent lieu à une distribution de tailles inhomogène dans les premiers instants (Figure 21-voie 2). Ainsi, dans ce scénario, l'or est réduit au fur et à mesure du temps et à partir d'un temps donné, il n'y a plus formation de nouvelles petites nanoparticules. Dans ces deux premiers cas, la diffusion des nanoparticules d'or sur la surface est rapide et mène au frittage de ces dernières.

Enfin, un phénomène de dissolution précipitation pourrait également être à l'œuvre, conduisant à la diminution de la taille de certaines particules au profit d'autres. Ce scénario semble moins probable étant donné que la polydispersité de l'échantillon est présente dès les premiers instants et que les échelles de temps considérées ici sont courtes.

La réalité se situe probablement entre les deux premiers scénarios. En effet, de manière systématique, deux types de particules sont présentes à l'état initial et seules les plus petites semblent être conservées au cours du temps ce qui se traduit par une diminution de la taille moyenne et de la densité de particules (Figure 20). L'effet du lavage pourrait soutenir la possibilité de deux populations de particules dont une est plus solidement ancrée au support, la première serait ainsi éliminée lors des étapes de lavage. Ces deux types de population pourraient être associés à des phénomènes de réduction différents : un réel photo-dépôt sur la surface de TiO<sub>2</sub> et une réduction en solution par la présence de radicaux formés à partir de l'eau.

D'un autre côté, nous avons vu que l'or se réduit au cours du temps comme l'atteste les résultats XPS. Les fractions d'or non réduites peuvent à la fois faire croître les particules déjà formées mais elles peuvent également être responsables de la formation d'une nouvelle population comme le suggère les particules qui apparaissent au bout de 10 min dans les suivis cinétiques. De nombreux phénomènes semblent donc intervenir en parallèle ce qui rend l'interprétation complexe.

Cependant, ces séries d'expériences permettent de conclure que les longs temps d'irradiation ne permettent pas de conserver des petites nanoparticules. La température de 80 °C et le rayonnement envoyé sur l'échantillon font que le système est soumis à beaucoup d'énergie ce qui facilite la diffusion des nanoparticules. Ces constats semblent également indiquer une faible interaction entre le support et les nanoparticules d'or.

Un suivi cinétique a été réalisé dans les conditions de la partie II-1), à une puissance d'irradiation de 3,0 W.cm<sup>-2</sup>, et des temps d'irradiation entre 1 min et 30 pour essayer de fournir moins d'énergie au système et limiter le frittage des nanoparticules.

Cette cinétique a permis de mettre en évidence le même comportement que ce qui a été vu pour P = 6,0 W.cm<sup>-2</sup> à deux différences près. Premièrement, la quantité de particules observée est beaucoup plus faible suggérant que la puissance n'est pas suffisante pour réduire efficacement l'or. Ensuite, les phénomènes sont décalés dans le temps puisque les premières particules sont observées à partir de 3 min d'irradiation et les particules semblent diminuer en

taille jusqu'à 15 min. La présence des grosses particules n'est détectée qu'à partir de ce dernier temps d'irradiation.

Pour conclure, l'irradiance de  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et les temps courts d'irradiation semblent conduire au meilleur compromis entre réduction des nanoparticules et frittage. Les résultats obtenus pour 1 min d'irradiation sont encourageants et doivent être améliorés pour obtenir des activités catalytiques comparables à ce qui est obtenu pour les matériaux préparés par la méthode DPU. Ces temps d'irradiation faibles sont tout à fait compatibles avec des procédés en flux continu qui pourraient être développés dans le futur.

Nous allons maintenant aborder les différents essais menés pour améliorer la compréhension et l'efficacité des catalyseurs synthétisés par photo-dépôt.

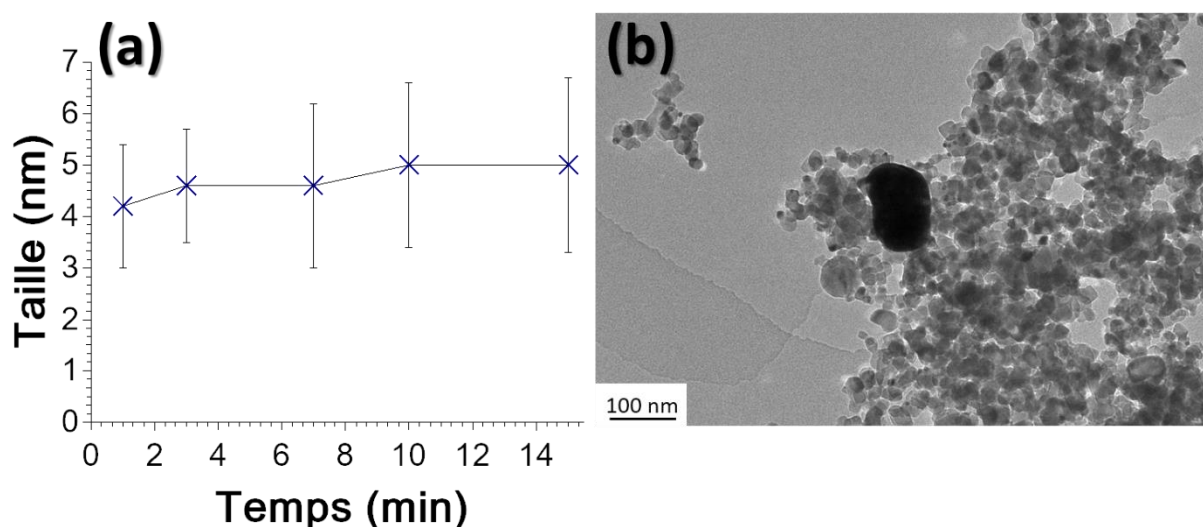
### 3.3) Autres paramètres étudiés

#### 3.3.1- Photo-réduction d'un dépôt chimique

Nous avons tout d'abord cherché à améliorer l'interaction entre le support et les nanoparticules d'or. Pour cela, nous avons pris un échantillon préparé par DPU non réduit et nous l'avons photo-réduit. En effet, nous avons vu que le passage par un précipité d'Au(III) dans la méthode DPU, donne lieu à une meilleure interaction entre le support et l'or.

Le protocole utilisé pour cette photo-réduction est le suivant :

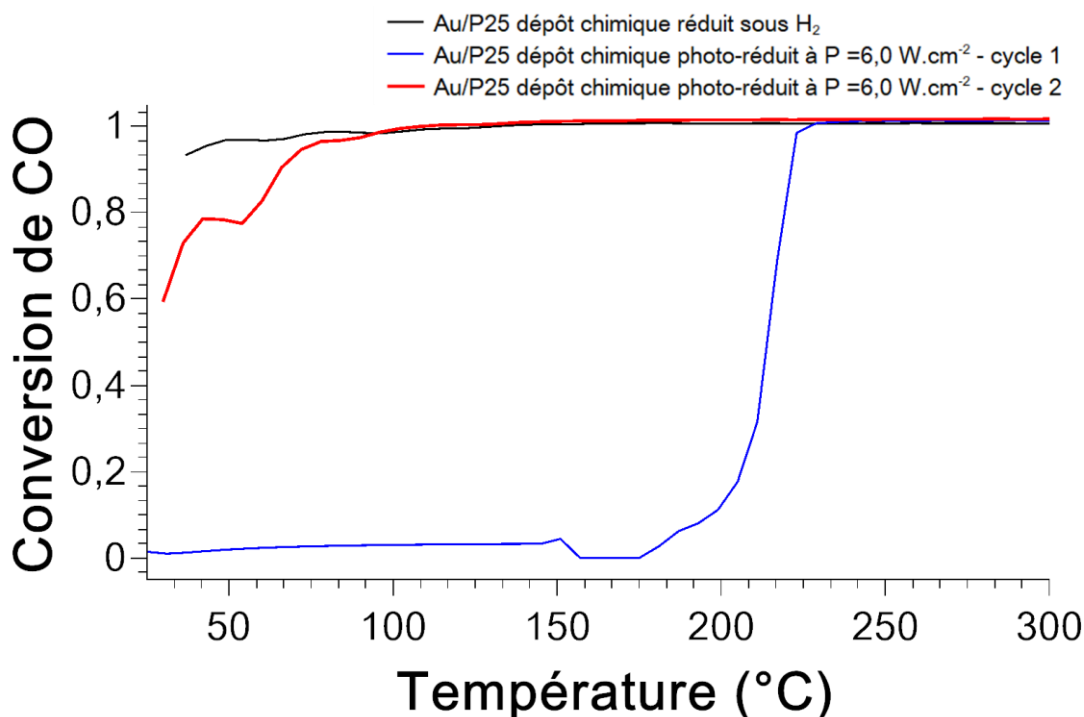
*Une masse de 0,5 g d'un échantillon préparé par DPU comme décrit dans la partie I-1) et qui n'a pas subi de traitement réducteur a été redispersée dans de l'eau distillée. La suspension est placée sous vive agitation (600-800 tours par minute) pour assurer l'homogénéité de l'expérience. Elle est ensuite chauffée jusqu'à 80 °C à l'aide des micro-ondes ( $P_i = 100 \text{ W}$ ) en moins de 250 s. 0,05 g d'or sont ensuite rajoutés par l'intermédiaire d'une solution de  $\text{HAuCl}_4$ . L'irradiation a ensuite été lancée à une puissance surfacique de  $6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  pendant 15 min. Des prélèvements dans la suspension ont été réalisés à 1 min, 3 min, 7 min, 10 min et 15 min pour réaliser des analyses en microscopie.*



**Figure 22 :** (a) Evolution de la taille des nanoparticules d'or en fonction du temps lors de la photo-réduction d'un échantillon préparé par DPU. Toutes les distributions de tailles de particules ont été réalisées sur 100 particules. (b) Exemple d'un cliché MET à 15 min d'irradiation après lavage.

Les résultats du suivi cinétique sont présentés sur la Figure 22. Une nouvelle fois, des particules d'or sont détectées dès les premiers instants de l'irradiation mais cette fois elles semblent relativement stables au cours du temps puisque la taille des particules d'or évolue peu pendant les 15 min d'irradiation. Cependant, des grosses particules ( $D > 100$  nm) ont été détectées sur la grille de microscopie pour le matériau irradié 15 min après lavage, signe qu'une partie des particules d'or a diffusé et fritté. La stabilité de l'échantillon semble tout de même améliorée.

Cet échantillon a été testé dans la réaction d'oxydation de CO dans les conditions 2 (Figure 23). La courbe initiale (en bleu) présente une activité très faible jusqu'à 200 °C puis elle augmente brutalement. Comme discuté précédemment, cette brusque augmentation peut être liée à une réduction de l'or *in-situ* par le monoxyde de carbone. Un deuxième cycle catalytique a permis de confirmer cela (courbe en rouge) puisque l'échantillon est devenu beaucoup plus actif. L'activité complètement nulle avant 200 °C semble incompatible avec les petites particules observées en MET qui semblent pourtant en nombre significatif. La fraction d'or réduit était sans doute faible. La conversion initiale lors du deuxième cycle commence autour de 60 % à 25 °C. Cette méthode n'a donc pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants et confirme que la réduction de l'or est probablement incomplète aux temps courts.



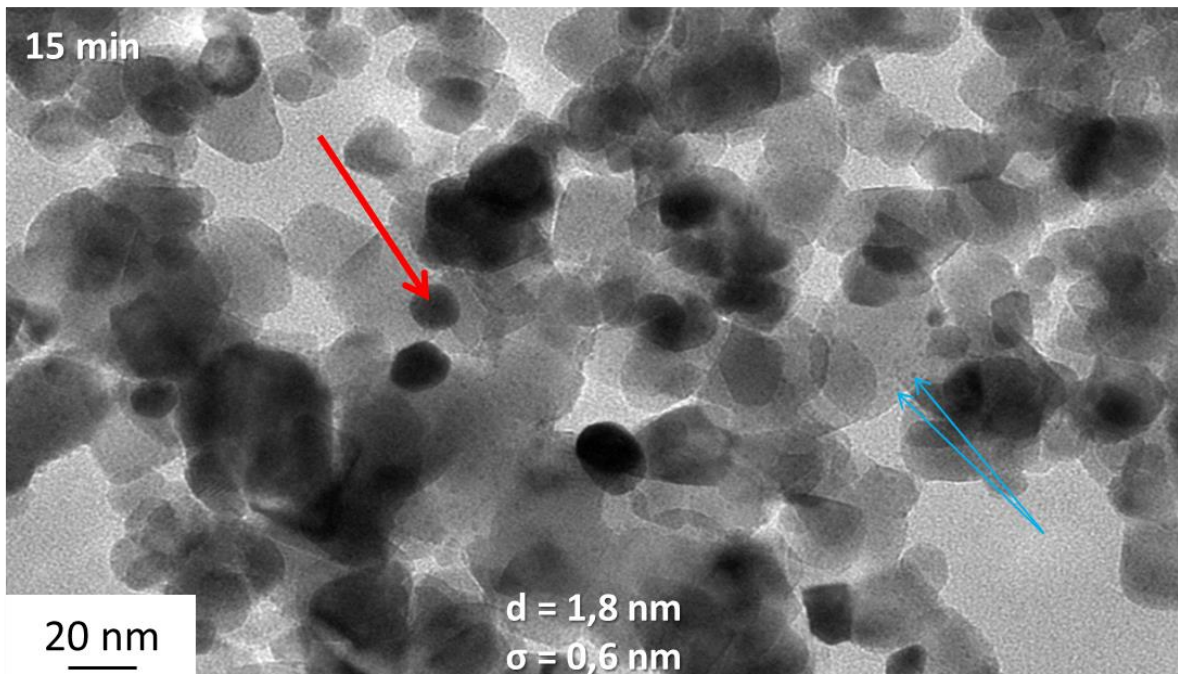
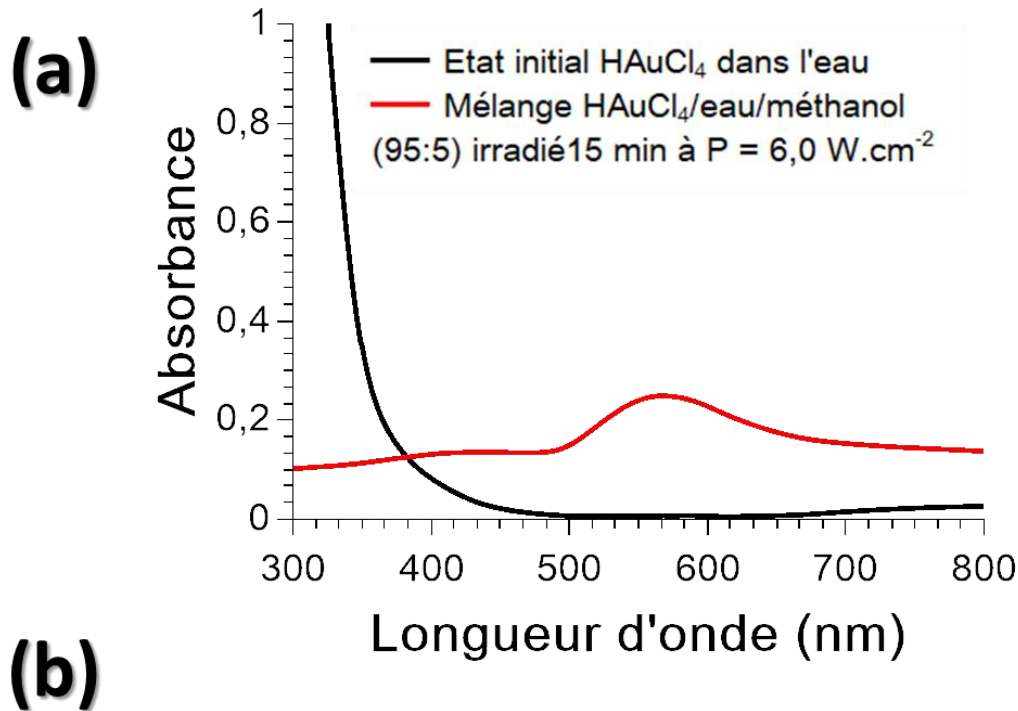
**Figure 23 :** Conversion de CO en fonction de la température pour des catalyseurs Au/P25 préparés par DPU réduit grâce à un traitement sous H<sub>2</sub> (en noir) ou par photo-réduction (bleu et rouge).

### 3.3.2- Essai en présence de méthanol

De nombreuses études dans la littérature utilisent un agent sacrificiel, typiquement des alcools comme le méthanol ou l'isopronanol, pour pouvoir capter les trous formés lors de l'irradiation. Il a été montré pour le photo-dépôt de Pt sur TiO<sub>2</sub> que les trous présents dans le milieu réactionnel peuvent limiter la réduction en Pt<sup>0</sup> et que la présence d'agents sacrificiels améliore la proportion d'atomes réduits<sup>23</sup>. Des radicaux sont formés par la réaction entre le

méthanol et les trous présents sur le TiO<sub>2</sub> (comme c'était le cas par la réaction des trous avec l'eau). Un photo-dépôt de Rh/TiO<sub>2</sub> donne des rendements de dépôts du rhodium élevés en présence de méthanol et cela a été attribué au potentiel très bas (espèces fortement réductrices) des radicaux formés par le méthanol.

Nous avons réalisé l'expérience en présence de méthanol dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie II-1) mais avec un mélange eau/méthanol 95/5.



**Figure 24 :** (a) spectre UV-visible d'une solution de HAuCl<sub>4</sub> dans l'eau (en noir) et de la suspension après 15 min d'irradiation à P = 6,0 W.cm<sup>-2</sup> (en rouge) contenant initialement de l'eau, du méthanol et HAuCl<sub>4</sub>. (b) cliché MET représentatif du photo-dépôt dans les mêmes conditions en présence de méthanol (95% eau, 5% MeOH) au bout de 15 min d'irradiation avant lavage. La flèche rouge donne un exemple de grosse particule et les deux flèches bleues pointent la toute petite population. La distribution de tailles a été faite sur 100 particules.

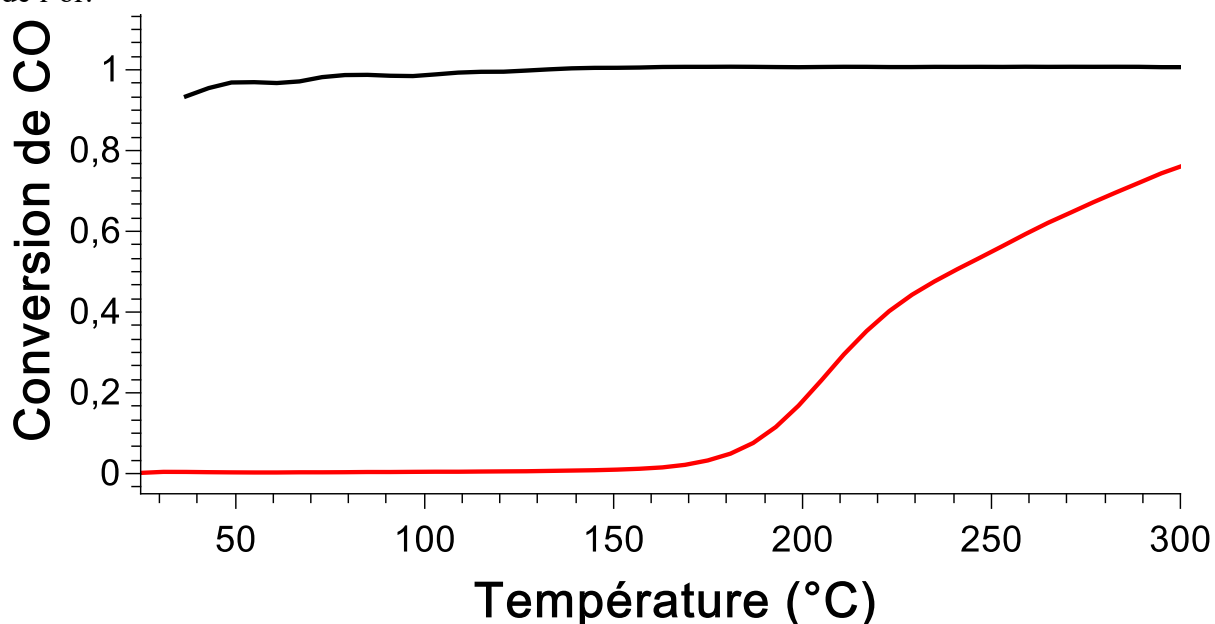


En premier lieu, un blanc sans particules de TiO<sub>2</sub> a été réalisé et le spectre UV-vis de la solution avant et après 15 min d'irradiation est présenté Figure 24-a. Une bande plasmon est présente après 15 min d'irradiation témoignage de la réduction des particules en présence de méthanol. Ce n'était pas le cas lors des blancs réalisés avec l'eau où la solution restait identique avant et après irradiation même pour des irradiances de 30 W.cm<sup>-2</sup>.

Le suivi cinétique du photo-dépôt a été réalisé par MET et seul le cliché au bout de 15 min est présenté sur la Figure 24-b. Aux temps courts d'irradiation (< 3 min), un mélange entre petites et grosses particules ( $D > 10$  nm) est observé. A 3 min, seules de grosses particules sont visibles sur la grille de microscopie excepté à 15 min où une nouvelle population de particules de 1,8 nm en moyenne (Distribution réalisée sur 100 particules –  $\sigma = 0,6$  nm) apparaît sur le support (deux particules sont marquées par les flèches bleues sur le cliché MET).

Pour expliquer ces résultats, on peut supposer que deux réductions différentes interviennent. Les grosses particules ne semblent pas vraiment liées au support et pourraient donc être liées à une réduction en solution par les radicaux générés avec le méthanol tandis que la seconde population observée proviendrait d'un réel photo-dépôt. Une étude dans la littérature, préparant des catalyseurs Au/P25, a conduit à l'obtention de particules d'or de 18 nm dans des conditions proches de celles utilisées ici<sup>24</sup>. Les auteurs constatent que l'activité photocatalytique de leur échantillon est identique à celle du TiO<sub>2</sub>, preuve que l'or n'est pas en interaction forte avec le TiO<sub>2</sub> et que l'activité photocatalytique est seulement due à ce dernier.

La Figure 25 montre les résultats en oxydation de CO pour l'échantillon obtenu après la synthèse en présence de méthanol. L'échantillon ne présente aucune activité jusqu'à 180 °C. Une nouvelle fois, cette augmentation pourrait être liée à une réduction d'une fraction de l'or.



**Figure 25 :** Conversion de CO en fonction de la température pour un échantillon préparé par DPU et réduit sous H<sub>2</sub> (en noir), d'un échantillon préparé par photo-dépôt ( $P = 6,0$  W.cm<sup>-2</sup>,  $T = 80$  °C, 15 min d'irradiation) en présence de MeOH (en rouge).

La présence de méthanol lors de la synthèse se traduit par la réduction en solution des nanoparticules d'or. Pour continuer dans cette direction, il faudrait donc générer en solution

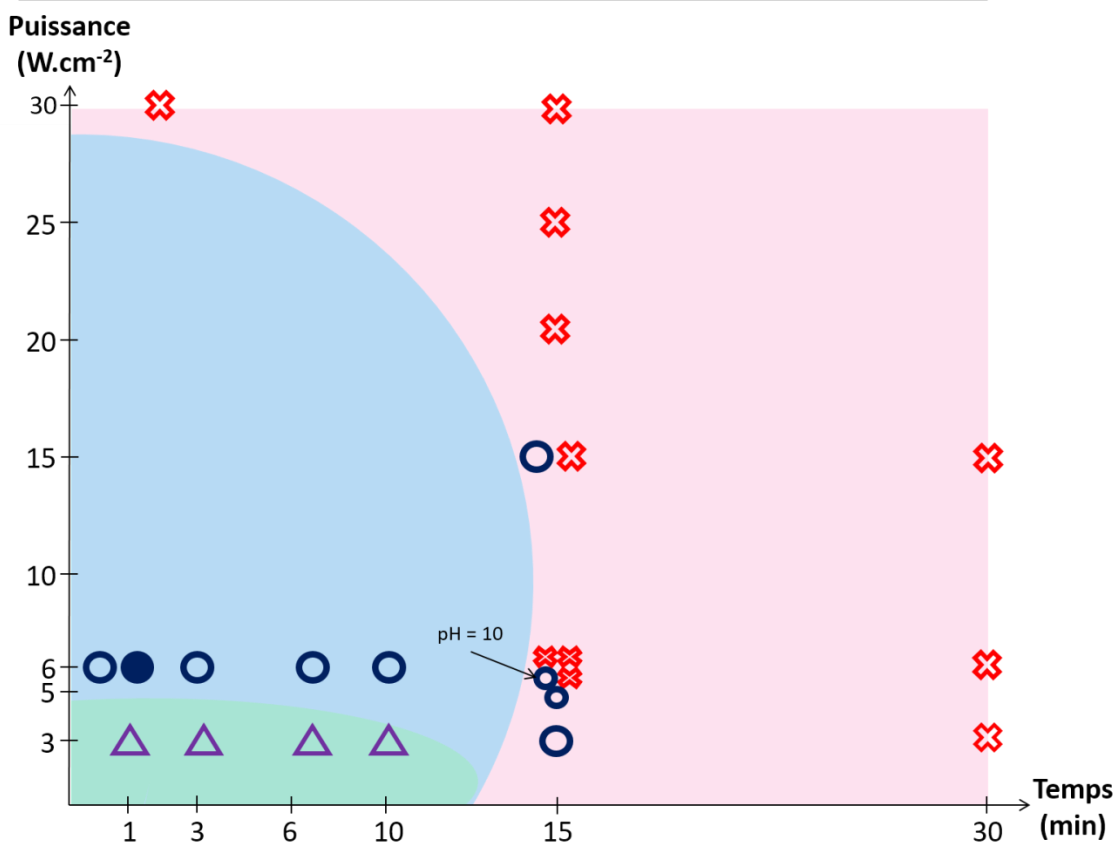


des radicaux qui ont un potentiel de réduction plus faible pour favoriser le photo-dépôt sur le support. Les alcools doivent ainsi être abandonnés puisque le radical issu du méthanol est celui avec le potentiel le plus élevé (donc le moins réducteur)<sup>23</sup>. Une bonne alternative pourrait être l'utilisation d'acide acétique puisque le potentiel du couple associé est nettement plus élevé.

### 3.4) Bilan sur le P25

## Bilan des photo-dépôt d'or sur P25 réalisés à 80°C

- Zone à explorer
- Apport d'énergie trop élevé : obtention de particules d'or de grande dimension
- Apport d'énergie trop faible : réduction de l'or peu efficace
- ✘ Grosses particules
- Tailles entre 2-6 nm – Activité catalytique non nulle entre 25°C et 300°C
- △ Trop peu de particules



Le bilan des photo-dépôts d'or est présenté ci-dessus. Quelques expériences ont été ajoutées par rapport à ce qui a été présenté précédemment dans ce chapitre. Des zones distinctes apparaissent clairement sur ce bilan.

En premier lieu, les irradiances élevées ( $P > 15,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ), testées pour des temps d'irradiation longs, ont systématiquement conduit à la présence de grosses particules, ne présentant aucune activité catalytique. Une exception existe avec l'échantillon préparé à  $P = 15,0 \text{ W.cm}^{-2}$  irradié 15 min où les particules obtenues étaient de 1,5 nm. L'activité catalytique de cet échantillon était néanmoins nulle sur toute la gamme de température,

montrant que l'échantillon n'était pas stable vis-à-vis du frittage. Des temps d'irradiation supérieurs ou égaux à 15 min mènent au même résultat pour les puissances surfaciques élevées. Il en résulte la zone en rose où l'apport d'énergie pendant la synthèse est trop grand et les particules peuvent diffuser et fritter facilement.

Par opposition, lorsque l'irradiance est trop faible ( $P = 3,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ), des temps d'irradiation plus longs sont nécessaires pour préparer des nanoparticules entre 2 et 6 nm mais la densité de ces dernières est relativement faible. Cette fois, l'apport d'énergie au système est trop faible pour réduire efficacement l'or (zone verte).

Pour des irradiances intermédiaires, des résultats encourageants ont été obtenus notamment à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ . Les suivis cinétiques réalisés ont mis en évidence par MET la présence de différents types de nanoparticules. En effet, certaines semblent peu liées au support et frittent très rapidement tandis que d'autres sont conservées à leur taille initiale jusqu'à 6-7 min. De plus, des nucléations successives semblent intervenir comme le suggère la nouvelle population de particules qui apparaît à 10 min d'irradiation à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  (cf Figure 19). Globalement, on pourra retenir que les temps d'irradiation les plus courts ont permis d'obtenir les nanoparticules les plus petites et les meilleures activités catalytiques.

Ainsi, nous avons préparé des nanoparticules d'or déposées sur le TiO<sub>2</sub> P25 avec des tailles qui sont quasiment identiques à la méthode de dépôt-précipitation. En effet, pour les conditions  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  et 1 min d'irradiation, des nanoparticules de 2,5 nm ont été obtenues (contre 2,2 nm pour l'équivalent en DPU). C'est d'ailleurs ces conditions qui ont permis d'obtenir la meilleure activité catalytique pour les échantillons préparés par photo-dépôt et la conversion de CO était non nulle à partir de 30-35 °C.

D'un autre côté, les temps d'irradiation longs à  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$  conduisent également à l'obtention de grosses nanoparticules. Les temps de rayonnement intermédiaires, compris entre 6 et 10 min, se caractérisent par un mélange entre des petites particules, susceptibles d'être actives, et des particules de grande dimension, signe que le frittage a déjà lieu pour ces temps d'irradiation. Les temps courts sont donc à privilégier ce qui est compatible avec un procédé en flux continu pour lequel les temps de résidence sont faibles.

En parallèle, les analyses XPS ont montré qu'une fraction importante de l'or est déposée mais n'est pas réduite jusqu'à 10 min. Pour  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ , une synthèse sous rayonnement UV pendant 1 min semble représenter le meilleur compromis entre réduction du précurseur d'or et début de frittage des nanoparticules métalliques. L'utilisation d'irradiances supérieures pour des temps courts d'irradiation pourrait augmenter la fraction de Au(III) réduite.

Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées à 80 °C. Or, le fait de chauffer le milieu réactionnel apporte une énergie supplémentaire au système ce qui pourrait faciliter le frittage des nanoparticules d'or. Nous avons réalisé des expériences préliminaires à 50 °C et à température ambiante pour des temps d'irradiation de 15 min qui ont donné lieu systématiquement à des nanoparticules de grande dimension comme à 80 °C. Ce travail préliminaire doit être complété par des essais à des temps courts d'irradiation.

Des études de la littérature soulignent l'effet du pH sur la taille des nanoparticules d'or finale et sur l'activité catalytique. En effet, le pH de la solution initiale pourrait permettre de précipiter un composé d'Au(III) et tirer bénéfice de la précipitation de ce composé sur la surface (comme dans la méthode DPU) pour améliorer l'interaction métal/support. Un essai

préliminaire a été réalisé à pH = 10 ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ). L'activité catalytique de ce dernier augmente brutalement autour de 200 °C ce qui est caractéristique d'une réduction pendant la réaction.

Les conditions de photo-dépôt ont été optimisées sur le TiO<sub>2</sub> P25. Or, ce support de TiO<sub>2</sub> est particulièrement efficace pour absorber la lumière. Ainsi, nous avons essayé de les transposer sur certains supports TiO<sub>2</sub>, synthétisées et décrits dans le chapitre 2.

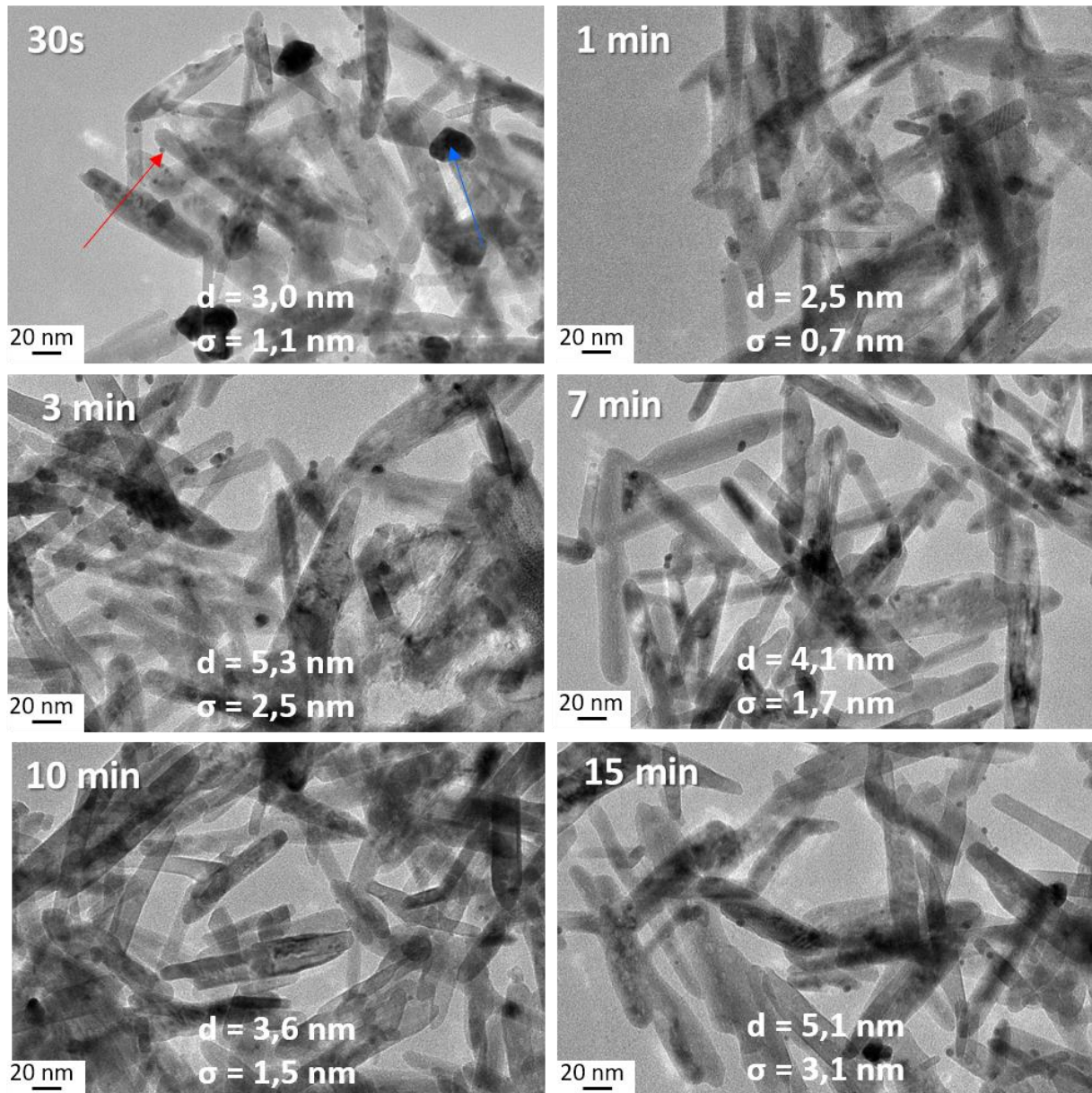
#### 4) Photo-dépôt sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> synthétisées

Des photo-dépôts ont été réalisés sur les supports de TiO<sub>2</sub> rutile micro-ondes (RM) et anatase-voie Ti(IV) (A4) dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 1. Des suivis cinétiques ont été réalisés pour les deux supports considérés dans les conditions décrites partie III-1) à une puissance surfacique de  $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ . Les résultats sont présentés sur les Figure 26 et Figure 28. Les caractérisations par XRF ont montré 1% massique d'or sur les deux échantillons.

La re-dispersion de l'échantillon Au/RM n'a pas posé de problème et la suspension était homogène à la fin de la synthèse. La couleur de la suspension après irradiation était plutôt bleutée contrairement au violet franc obtenu avec le P25 (Figure 11-(a)). Ceci peut être lié à une réduction partielle du Ti(IV) en Ti(III).

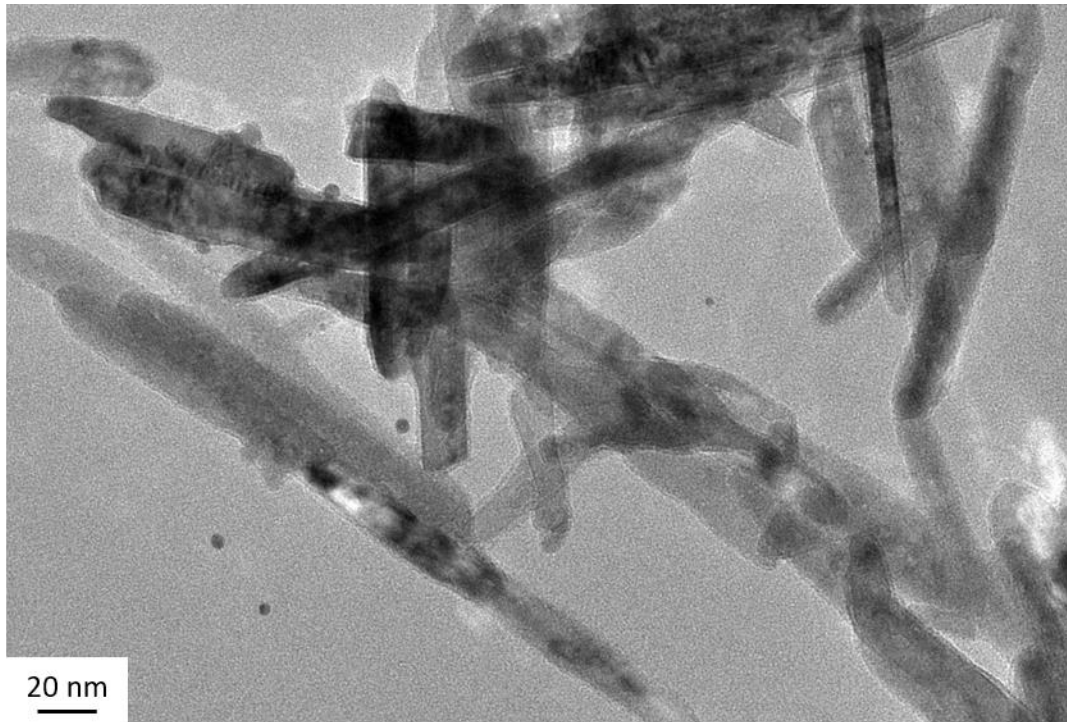
Les images MET présentées sur la Figure 26 correspondent à des prélèvements dans la suspension. Tous les échantillons sont homogènes et les clichés présentés ici sont représentatifs. Dès 30 s d'irradiation, deux populations sont observées (marquées par des flèches rouge et bleue sur le premier cliché de la Figure 26). Ce mélange de taille est conservé jusqu'à la fin de la synthèse mais la proportion de grosses particules semble diminuer (seules des petites nanoparticules sont montrées sur les clichés suivants). De plus, les particules les plus grosses ont majoritairement des tailles comprises entre 10 et 50 nm. Très peu de particules de dimension supérieure à 100 nm ont été observées (ce qui n'exclut pas leur présence). Ces particules ne sont pas fixées au support puisque certaines particules sont en dehors du TiO<sub>2</sub> comme c'est visible sur la Figure 27.

En se basant sur les distributions de tailles réalisées, on constate que la taille moyenne (et l'écart type) baisse dans un premier temps avant de ré-augmenter pour les temps plus longs. Après lavage du catalyseur, les clichés MET ne font pas (ou très peu) apparaître de particules avec une taille supérieure à 10 nm et la taille moyenne obtenue est de 4,0 nm ( $\sigma = 1,1 \text{ nm}$ ). Soit les grosses particules ont fritté soit les lavages ont permis de les éliminer. Etant donné que les surnageants lors des lavages étaient incolores, on peut supposer la présence de grosses particules qui n'ont pas été détectées lors de l'analyse MET.



**Figure 26 :** Suivi cinétique par MET du photo-dépôt réalisé sur le support rutile-micro-onde ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ , 15 min d'irradiation). Toutes les tailles de particules ont été réalisées sur 100 particules. Pour toutes les analyses, des plus grosses particules ont été observées ( $D > 10\text{nm}$ ) comme celles visibles dans le cliché à 30s. La flèche **bleue** indique un exemple d'une grosse particule et la flèche **rouge** d'une petite.

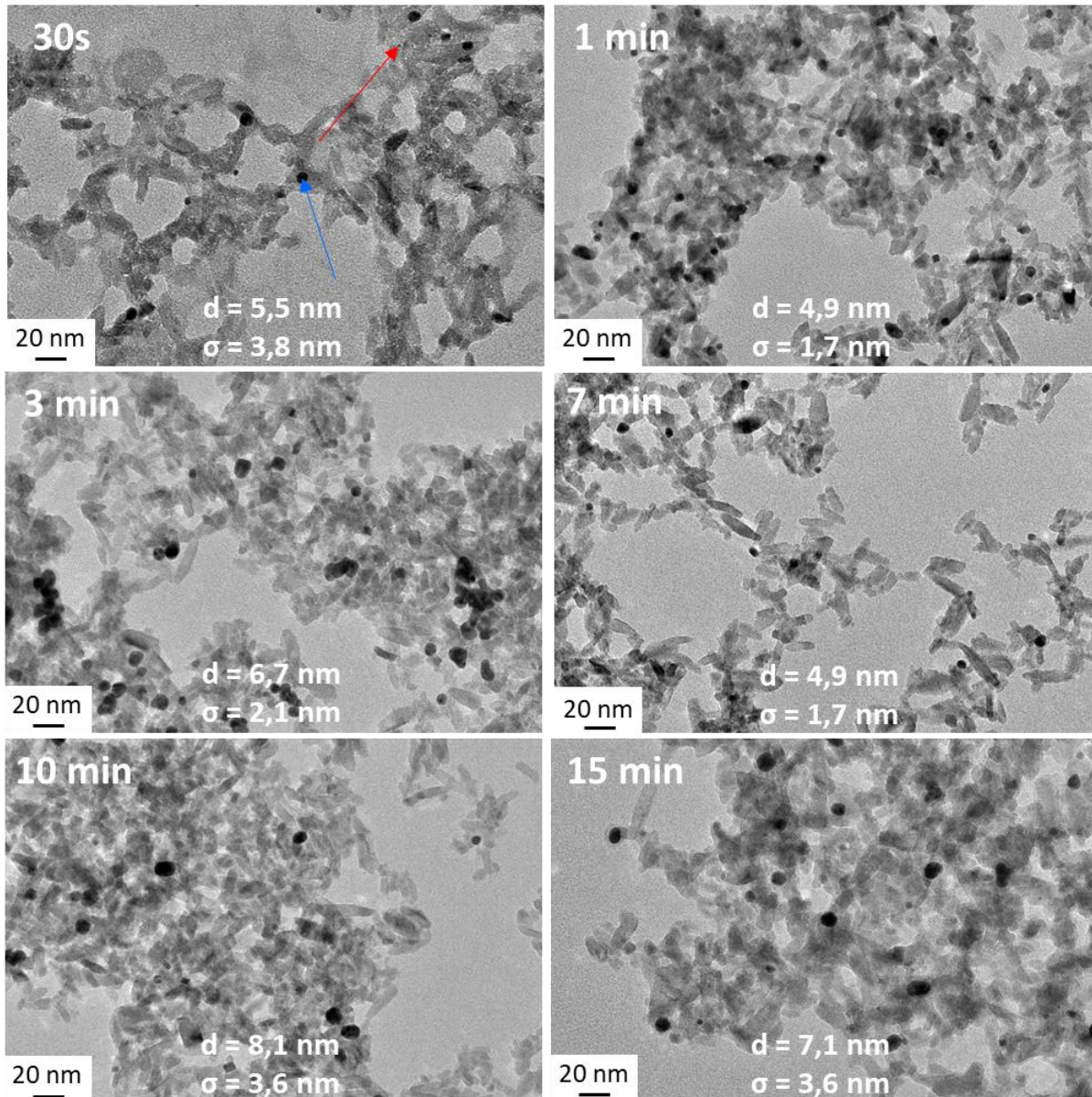




**Figure 27** : Cliché de MET de l'échantillon réalisé par photo-dépôt sur le support rutile-micro-onde ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min d'irradiation) montrant des particules d'or en dehors du support TiO<sub>2</sub>.

Considérant maintenant le suivi cinétique sur l'échantillon Au/A4, la suspension est cette fois légèrement rosée à la fin de la réaction. Comme précédemment, des particules sont détectées dès 30 s d'irradiation et deux populations sont clairement visibles (marquées par les flèches rouge et bleue sur le premier cliché de la Figure 28) comme le traduit l'écart type calculé. La première présente des tailles autour de 2-3 nm tandis que la seconde est plutôt autour de 8-10 nm (Figure 28).

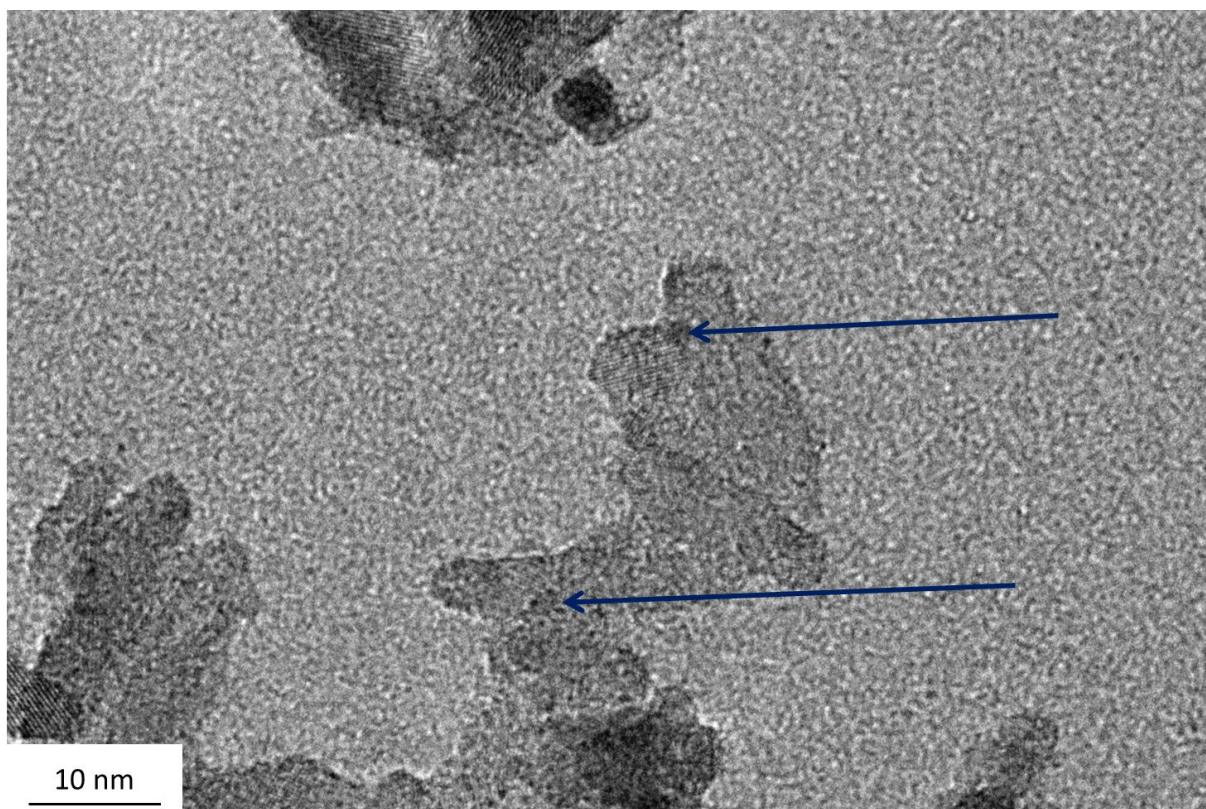
L'évolution est semblable à celle observée dans le cas de l'échantillon Au/RM. Entre 30 s et 1 min, la taille et l'écart type diminuent également avant de ré-augmenter pour des temps d'irradiation plus longs. Cependant, contrairement à l'échantillon Au/RM, à 7 min d'irradiation, de très petites particules autour de 1-1,5 nm apparaissent (un exemple de cliché est donné sur la Figure 29). Cette apparition ressemble fortement à ce qui était observé pour les suivis cinétiques sur P25 dans les mêmes conditions (Figure 19). La taille et l'écart-type présentés ici ne prennent pas en compte ces petites nanoparticules. Il est intéressant de constater que ces petites particules ont complètement disparues à 10 min d'irradiation tandis que la taille moyenne a clairement augmenté. Les petites particules n'adhèrent pas au support et diffusent ce qui ressemble une nouvelle fois au comportement sur le P25. Aucune particule de dimension supérieure à 100 nm n'a été observée sur les grilles de microscopie.



**Figure 28 :** Suivi cinétique par MET du photo-dépôt réalisée sur le support anatase-voie Ti(IV) ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min d'irradiation). Toutes les tailles de particules ont été réalisées sur 100 particules. La flèche **bleue** indique un exemple d'une grosse particule (8-10 nm) et la flèche **rouge** d'une petite (2-4 nm).

Comparé aux photo-dépôts réalisés sur le P25, les nanoparticules d'or obtenues sur les supports RM et A4 semblent moins conduire à un frittage (la reproductibilité de ces synthèses doit, dans un premier temps, être vérifiée). De plus, de manière générale, la gamme de taille des particules obtenues est légèrement plus grande que celle obtenue sur le P25. Les différences entre temps d'irradiations courts et longs semblent moins significatives. Pour compléter ces expériences, des séries d'échantillons préparés à différents temps doivent être réalisées et testées en catalyse.



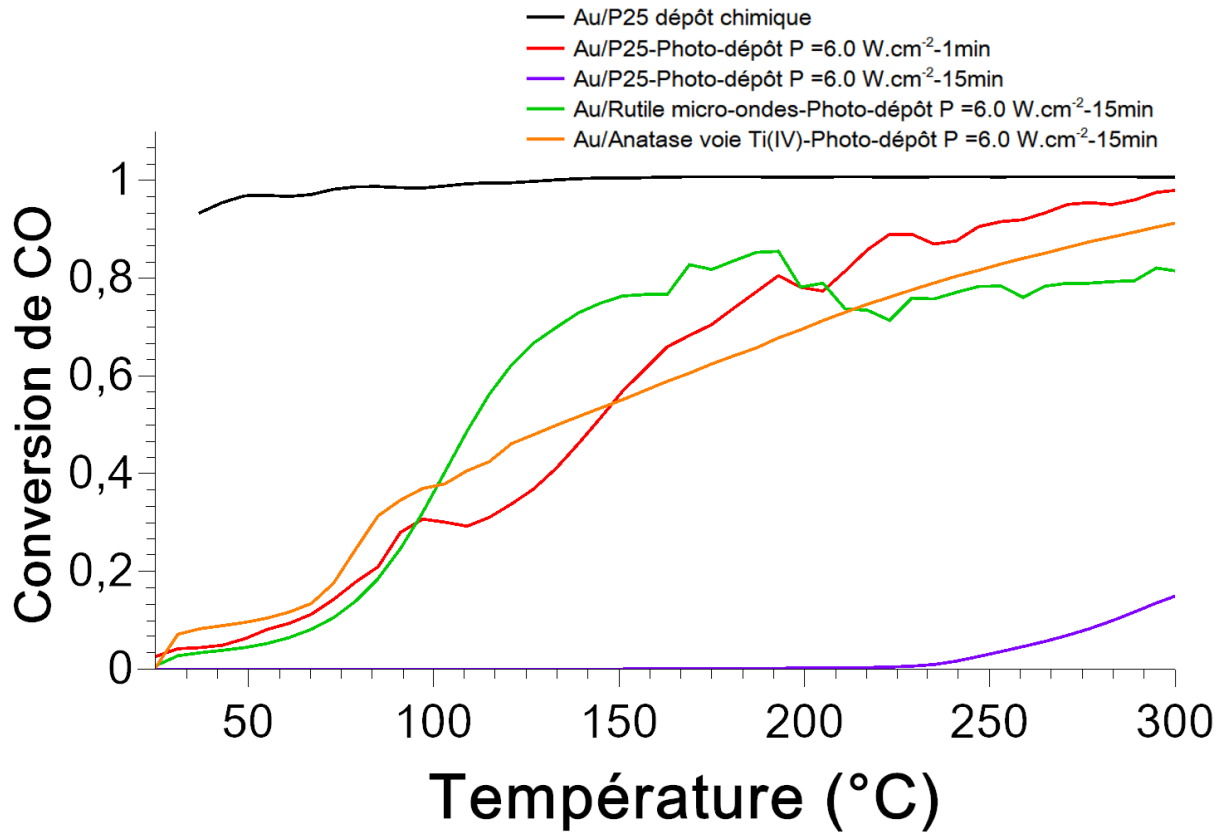


**Figure 29 :** Exemple de cliché MET illustrant la présence de petites particules après 7 min d'irradiation ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ). Deux de ces particules sont marquées avec des flèches bleues pour mieux les repérer.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés en catalyse (Figure 30). Par souci de comparaison, les catalyseurs Au/P25 préparés par photo-dépôt dans les mêmes conditions avec des temps d'irradiation de 1 min (en rouge) et 15 min (en violet) ont été ajoutés.

Curieusement, l'activité catalytique de ces échantillons irradiés pendant 15 min est comparable à celle de Au/P25 irradié 1 min. L'activité devient non nulle autour de 30-35 °C et elle augmente avec la température. L'échantillon Au/RM semble atteindre un plateau de conversion autour de 150 °C ce qui pourrait indiquer une désactivation par frittage. L'échantillon Au/A4 évolue quant à lui linéairement à partir de 80 °C. Des mesures complémentaires comme par exemple par XPS pourraient permettre d'évaluer la fraction d'or réduit dans les deux cas.

Ces résultats confirment le fait que les nanoparticules d'or de ces échantillons sont moins sensibles au frittage que celles sur le P25. Il est difficile à ce stade de déterminer la raison pour laquelle ces échantillons semblent plus stables. Une première piste pour expliquer la différence entre nos supports et le P25 peut provenir de l'efficacité de ce dernier à absorber la lumière. En effet, le TiO<sub>2</sub> P25 est connu dans la littérature pour absorber fortement les UV. De plus, il a été montré que ce matériau génère plus de radicaux dans l'eau que d'autres morphologies d'anatase<sup>25</sup>, notamment par rapport à des anatases qui exposent des faces de type {100} ou de type {101}. Nous avons suggéré plus haut que la réaction avec les radicaux est une voie de réduction possible pour l'or. La moins bonne efficacité de nos matériaux à absorber la lumière serait donc bénéfique dans le cas du processus de photo-dépôt.



**Figure 30 :** Conversion de CO en fonction de la température pour différents catalyseurs préparés par DPU (en noir) et par photo-dépôt ( $P = 6,0 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $T = 80 \text{ °C}$ ) avec en rouge le TiO<sub>2</sub> P25 comme support irradié pendant 1 min, en violet avec du P25 irradié 15 min, en orange avec le support anatase-voie Ti(IV) (Au/A4) et en vert avec le support rutile-micro-onde (Au/RM).

## Conclusion générale du chapitre :

Dans la première partie du chapitre, nous avons tout d'abord utilisé la méthode de dépôt-précipitation à l'urée comme référence. Des catalyseurs ont été préparés, de manière reproductible, pour tous les supports de TiO<sub>2</sub> synthétisés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** avec l'obtention de particules d'or entre 2 et 4 nm. Des catalyseurs préparés sur des échantillons de TiO<sub>2</sub> commerciaux ont permis d'avoir des points de comparaison.

Les TOF calculés à partir des données de catalyse sont du même ordre de grandeur que ceux reportés dans la littérature. De plus, les analyses après réaction ont souligné la bonne stabilité des particules d'or vis-à-vis du frittage. Le catalyseur Au/anatase-voie Ti(IV) est particulièrement actif par rapport aux autres et ils surpassent même le P25. Les résultats présentés ici suggèrent un effet des faces {100} que les particules de ce support exposent en plus grande proportion par rapport aux autres échantillons d'anatase. Ensuite, nous avons montré que les échantillons supportés rutile ne semblent pas intrinsèquement moins actifs que ceux supportés sur anatase mais ils se désactivent beaucoup plus vite.

La méthode de photo-dépôt de l'or, employé dans la suite de l'étude, a été surtout testée sur le P25. Des résultats précurseurs et encourageants ont été obtenus qui permettent d'envisager la synthèse de catalyseurs compétitifs par rapport à ceux préparés par des méthodes conventionnelles sur des supports similaires. En effet, des particules de tailles similaires à celles de la méthode DPU ont été obtenues. Cependant, le pourcentage d'or réduit est relativement faible et pourrait être amélioré en utilisant des puissances surfaciques plus élevées que 6,0 W.cm<sup>-2</sup> pour des temps faibles d'irradiation. La stabilité des particules n'est pas suffisante, l'interaction métal/support est faible. Cette faible interaction n'a été mise en évidence que par des moyens indirects dans ce travail. La spectroscopie de photoélectrons pourrait permettre de sonder l'échange électronique métal/support. Un moyen de diminuer la réduction en solution, liée à la présence de radicaux, pourrait également augmenter la stabilité des nanoparticules d'or obtenues.

Ces résultats sont prometteurs pour développer des synthèses en flux continu en fabricant en une étape des catalyseurs métal/oxyde en combinant micro-ondes et source UV.

## Références :

- (1) Zanella, R.; Louis, C. Influence of the Conditions of Thermal Treatments and of Storage on the Size of the Gold Particles in Au/TiO<sub>2</sub> Samples. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 768–777.
- (2) Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7634–7642.
- (3) Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Ā, M. H. The Influence of the Preparation Methods on the Catalytic Activity of Platinum and Gold Supported on TiO<sub>2</sub> for CO Oxidation. *Catal. Letters* **1997**, *44*, 83–87.
- (4) Haruta, M. Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 27–36.
- (5) Borghetti, P.; Meriggio, E.; Rouse, G.; Cabailh, G.; Lazzari, R.; Jupille, J. Photoemission Fingerprints for Structural Identification of Titanium Dioxide Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3223–3228.
- (6) Ho, K. Y.; Yeung, K. L. Properties of TiO<sub>2</sub> Support and the Performance of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst for CO Oxidation Reaction. *Gold Bull.* **2007**, *40*, 15–30.
- (7) Yan, W.; Chen, B.; Mahurin, S. M.; Schwartz, V.; Mullins, D. R.; Lupini, A. R.; Pennycook, S. J.; Dai, S.; Overbury, S. H. Preparation and Comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO<sub>2</sub> for Catalytic Oxidation of CO. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10676–10685.
- (8) Guisnet, M.; Pinard, L. Catalyse Hétérogène : Désactivation et Régénération Des Catalyseurs Catalyse Hétérogène : Désactivation et Régénération Des Catalyseurs. *Tech. l'ingénieur* **2014**, *J1265*.
- (9) Bond, G. C.; Thompson, D. T. Catalysis by Gold. *Catal. Rev.* **1999**, *41*, 319–388.
- (10) Moreau, F.; Bond, G. C. Gold on Titania Catalysts, Influence of Some Physicochemical Parameters on the Activity and Stability for the Oxidation of Carbon Monoxide. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *302*, 110–117.
- (11) Hao, Y.; Mihaylov, M.; Ivanova, E.; Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Gates, B. C. CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on MgO: Spectroscopic Identification of Carbonate-like Species Bonded to Gold during Catalyst Deactivation. *J. Catal.* **2009**, *261*, 137–149.
- (12) Ichikawa, S.; Akita, T.; Okumura, M.; Haruta, M.; Tanaka, K.; Kohyama, M. Electron Holographic 3-D Nano-Analysis of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst at Interface. *J. Electron Microsc.* (Tokyo). **2003**, *52*, 21–26.

- (13) Kuwauchi, Y.; Yoshida, H.; Akita, T.; Haruta, M.; Takeda, S. Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 7729–7733.
- (14) Sorescu, D. C.; Al-Saidi, W. A.; Jordan, K. D. CO<sub>2</sub> Adsorption on TiO<sub>2</sub>(101) Anatase: A Dispersion-Corrected Density Functional Theory Study. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*.
- (15) Sorescu, D. C.; Lee, J.; Al-Saidi, W. A.; Jordan, K. D. CO<sub>2</sub> Adsorption on TiO<sub>2</sub>(110) Rutile: Insight from Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations and Scanning Tunneling Microscopy Experiments. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*.
- (16) Frost, J. C. Junction Effect Interactions in Methanol Synthesis Catalysts. *Nature* **1988**, *334*, 577–580.
- (17) Huyen, T.; Chi, T.; Dung, N.; Kosslick, H.; Liem, N. Enhanced Photocatalytic Activity of {110}-Faceted TiO<sub>2</sub> Rutile Nanorods in the Photodegradation of Hazardous Pharmaceuticals. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 276.
- (18) Bare, S. R.; Kung, M. C.; Oh, H. S.; Yang, J. H.; Costello, C. K. Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. *J. Catal.* **2002**, *210*, 375–386.
- (19) Kung, H. H.; Kung, M. C.; Costello, C. K. Supported Au Catalysts for Low Temperature CO Oxidation. *J. Catal.* **2003**, *216*, 425–432.
- (20) Linsebigler, A. L.; Linsebigler, A. L.; Yates Jr, J. T.; Lu, G.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- (21) Kydd, R.; Chiang, K.; Scott, J.; Amal, R. Low Energy Photosynthesis of Gold-Titania Catalysts. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 829–832.
- (22) Arrii, S.; Morfin, F.; Renouprez, A. J.; Rousset, J. L. Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1199–1205.
- (23) Wenderich, K.; Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14587–14619.
- (24) Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Tyuliev, G. Influence of the Size of Gold Nanoparticles Deposited on TiO<sub>2</sub> upon the Photocatalytic Destruction of Oxalic Acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *263*, 32–38.
- (25) Dufour, F.; Pigeot-Remy, S.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Ruaux, V.; Torelli, S.; Mariey, L.; Maugé, F.; Chanéac, C. Morphological Control of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles: What Is the Good Surface Property to Obtain Efficient Photocatalysts? *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 350–360.





## Conclusion générale :

L'objectif de ces travaux de thèse est d'élaborer des hétérostructures métal/oxyde optimisées pour des applications en catalyse. Pour cela, nous avons utilisé des stimuli originaux, les micro-ondes et la lumière, afin d'évoluer vers une synthèse en une étape de ces hétérostructures, ce qui serait une avancée significative pour la préparation de ce type de matériaux. Nous avons ainsi adopté une démarche progressive en insistant sur la compréhension des méthodes de synthèses mises en jeu.

Dans la première partie de ce travail, nous avons entrepris la synthèse des nanoparticules de support oxydes que sont le dioxyde de titane, le dioxyde de cérium et le dioxyde d'étain. Les objectifs initiaux étaient ambitieux : (i) développer, pour chaque oxyde, des nanoparticules avec des morphologies variées pour exposer différentes faces cristallines, (ii) optimiser un procédé de synthèse assistée par micro-ondes, en réacteur fermé, à des températures de réaction en dessous de 160 °C et avec des temps de réaction les plus courts possibles et (iii) transposer ce protocole optimisé pour la synthèse assistée par micro-ondes, en flux continu, de nanoparticules d'oxydes.

La chimie du titane et celle du cérium se sont révélées être extrêmement riches et de ce fait parfois complexes. Nous avons choisi, à travers ce travail, d'évaluer l'impact du degré d'oxydation des précurseurs de titane et de cérium sur les matériaux obtenus. Tout d'abord, l'utilisation de précurseurs au degré d'oxydation IV a été explorée. Dans le cas du Ti(IV), nous avons pu obtenir dès 140 °C des particules anisotropes d'anatase grâce au chauffage assisté par micro-ondes. Les plus basses températures de synthèse posent néanmoins encore des problèmes de reproductibilité. En parallèle, le passage par un précurseur de Ce(IV) mène systématiquement à des particules isotropes, notamment du fait de la symétrie cubique de la phase CeO<sub>2</sub>.

En partant de précurseurs au degré d'oxydation III, nous avons mis en évidence que la combinaison des phénomènes d'oxydation et de précipitation complique le contrôle des nanomatériaux obtenus. D'un côté, l'utilisation de Ce(III) implique le passage par un intermédiaire solide, anisotrope. Cet intermédiaire, en évolution rapide, est sensible à l'oxydation, qui conduit à une perte de l'anisotropie. Il nécessite de prendre des précautions pour être isolé, en phase solide, puis oxydé en phase CeO<sub>2</sub> tout en conservant l'anisotropie. Cette instabilité nous a conduits à abandonner ce matériau au milieu de ce travail de thèse.

Pour les synthèses de TiO<sub>2</sub>, le passage par du Ti(III) change la distribution des polymorphes obtenus. Nous avons mis en évidence que les paramètres chimiques tels que le ratio Ti(III)/Ti(IV) ou le pH permettent d'orienter cette distribution. De plus, les paramètres de chauffage sont également clés et l'usage des micro-ondes changent les cinétiques de nucléation croissance. Nous avons ainsi obtenu une diversité de phases (anatase et rutil) et de morphologies (nano-bâtonnets, octaèdres tronqués) ce qui a permis de focaliser l'étude catalytique sur ce matériau en tant que support.

L'étude sur le dioxyde d'étain a permis de dresser un tableau presque complet du système. Tout d'abord, nous avons développé des synthèses assistées par micro-ondes simples, dans l'eau, à partir de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O, de nanoparticules cristallines de cassitérite de 2

nm à des températures inférieures à 100 °C. La simplicité et la robustesse des synthèses nous a permis de transposer les synthèses en réacteurs fermés en procédé en flux continu, pour la première fois, à notre connaissance, dans un four à micro-ondes pour ce matériau. Un four à micro-ondes adapté pour la synthèse en flux continu, développé par la société SAIREM, a été utilisé. Des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> ont été obtenues, avec une production significative de plus d'un gramme par heure, et des temps de résidence de moins d'une minute. Les résultats sont très encourageants même si des ajustements expérimentaux sont nécessaires pour améliorer le procédé. Ensuite, nous avons étudié l'impact de l'ajout d'acide chlorhydrique et d'urée lors de la synthèse sur les nanoparticules obtenues. Ces deux paramètres augmentent de manière notable la solubilité de l'étain et permettent de préparer des nanoparticules de cassitérite allongées. Cet état de fait implique le passage par un mécanisme de nature différente qui n'est pas clairement établi dans la littérature et qui nécessitait des investigations supplémentaires.

Ainsi, nous avons décidé d'étudier par des techniques *in situ*, ce mécanisme de formation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>, pour la première fois dans un four à micro-ondes, en mettant à profit l'ouverture centrale de notre four à micro-ondes. Nous avons alors suivi par spectroscopie d'absorption X les synthèses assistées par micro-ondes sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL. Pour compléter nos analyses, des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, sur la ligne SWING de SOLEIL, ont permis d'obtenir certaines informations structurales sur les nanoparticules formées. Ces deux techniques réalisées sous rayonnement synchrotron ont été complétées par des suivis par spectroscopie RMN et Raman pour identifier les précurseurs moléculaires en solution.

Une spéciation de l'état initial a été réalisée pour les solutions avec ou sans acide chlorhydrique. Lorsque le précurseur est dissout dans l'eau seule, des complexes moléculaires  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  et des espèces condensées oligomériques sont présents à l'état initial. Ces oligomères évoluent ensuite par condensation pour donner lieu à des particules isotropes. Par opposition, l'ajout d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) permet d'éviter la précipitation des espèces condensées d'étain grâce à l'augmentation de la solubilité de ce dernier. Dans ce cas, l'état initial est caractérisé par un mélange de complexes moléculaires  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  avec x compris entre 1 et 4.

L'analyse des cinétiques, à 80 °C, sur ces deux types de solution, a permis de proposer un scénario pour chacune de ces solutions initiales. En premier lieu, les solutions sans acide évoluent très rapidement pendant la rampe de température, en passant d'espèces oligomériques à des particules isotropes mais plus rapidement qu'à température ambiante. Le chauffage assisté par micro-ondes permet d'augmenter la fraction volumique d'espèces condensées de 15 à 30 %. Par opposition, les synthèses dans l'acide chlorhydrique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> semblent faire intervenir un mécanisme différent. En effet, l'analyse par combinaison linéaire des spectres EXAFS semble indiquer le passage par des germes isotropes de SnO<sub>2</sub> lors de la nucléation. Les morphologies obtenues pour ce type de synthèses sont allongées et c'est probablement lié à la haute solubilité de l'étain.

Certaines données collectées lors des différents run synchrotron n'ont pas encore pu être analysées à l'écriture de ce manuscrit. Notamment, les synthèses en présence d'urée pourraient apporter des informations complémentaires sur la compréhension du système.

C'est finalement dans le dernier chapitre que nous avons préparé des hétérostructures métal/oxyde. Deux méthodes ont été utilisées pour préparer des nanoparticules d'or déposées sur un support de TiO<sub>2</sub>. Le dépôt-précipitation à l'urée (DPU), qui est une méthode conventionnelle, a servi de méthode de référence. Par cette dernière, nous avons pu préparer des nanoparticules entre 2 et 4 nm pour tous les supports TiO<sub>2</sub> que nous avons considéré. Des comportements intéressants ont été observés pour la réaction d'oxydation de CO. D'une part, nous avons obtenu des échantillons Au/anatase-voie Ti(IV) plus actifs que ceux préparés avec les TiO<sub>2</sub> commerciaux et que ceux préparés avec l'anatase-voie Ti(III). Nous avons suggéré un effet potentiel des faces cristallines du support TiO<sub>2</sub> pour expliquer les résultats en catalyse. Cet effet avait déjà été reporté dans la littérature pour d'autres oxydes comme par exemple la cérine. D'autre part, nous avons montré que les catalyseurs d'or supportés sur rutile ne semblent pas intrinsèquement moins actifs que ceux supportés sur anatase contrairement à ce qui est reporté généralement dans la littérature. Par contre, ces catalyseurs sur rutile se désactivent beaucoup plus vite, probablement à cause de la formation de carbonates qui empoisonnent les sites actifs.

La deuxième partie de ce chapitre s'articule autour de l'exploration des différents paramètres impactant la préparation par photo-dépôt de catalyseurs d'or supportés sur TiO<sub>2</sub>. Pour des raisons de disponibilité, la majorité des essais de synthèses ont été menés sur du TiO<sub>2</sub> P25. Nous avons mis en évidence que la puissance et le temps d'irradiation impacte énormément la taille des nanoparticules d'or supportées obtenues. En effet, les grandes valeurs de puissance d'irradiation et les temps d'irradiation longs (supérieurs à cinq minutes) conduisent systématiquement à l'obtention de nanoparticules avec des diamètres supérieures à 100 nm, complètement inactives en catalyse même à 300 °C. Il faut donc privilégier des puissances faibles avec des temps d'irradiation courts. La puissance d'irradiation de 6 W.cm<sup>-2</sup> pendant une minute a permis de préparer des nanoparticules de 2,5 nm, bien dispersées, comparables à ce qui était obtenu par dépôt-précipitation à l'urée. Néanmoins, les activités obtenues sont encore bien loin de celles des échantillons préparés par la méthode DPU et nous devons encore comprendre pourquoi. Des résultats préliminaires sur nos supports de TiO<sub>2</sub> préparés par voie micro-ondes sont encourageants et nécessitent d'être complétés.

Avons-nous finalement répondu aux objectifs initiaux de l'étude ? Je pense que de nombreuses avancées ont été mises en avant par ce travail mais beaucoup de perspectives restent à considérer.

Tout d'abord, l'obtention de quantités significatives de matériaux par l'utilisation combinée de micro-ondes et lumière est en bonne voie. Nous avons développé un protocole en flux continu pour SnO<sub>2</sub> et il faut maintenant faire de même pour les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Le LCMCP vient de s'équiper du matériel nécessaire pour réaliser des montages sous pression et il s'agit donc de la prochaine étape du projet. A plus long terme, des synthèses en flux continu, combinant les deux stimuli, devront être menées pour réaliser les synthèses en une seule étape des catalyseurs or/oxyde.

Du point de vue des mécanismes de formation des particules d'oxydes, les études sur TiO<sub>2</sub> pourraient être intéressantes à mener. Nous avons vu la difficulté et la richesse de la voie Ti(III) pour laquelle de nombreux paramètres rentrent en ligne de compte. Les méthodes spectroscopiques sont difficiles à mettre en œuvre pour le suivi des synthèses au sein du four

à micro-ondes car le seuil K du titane est à faible énergie mais les techniques comme le Raman ou le SAXS peuvent être mises en œuvre. Les études sur la formation des nanoparticules de cérine sont également nécessaires pour améliorer la compréhension des nombreux phénomènes qui interviennent lors des synthèses.

Concernant la méthode de photo-dépôt, des études complémentaires sont nécessaires puisque notre compréhension des phénomènes est encore limitée. Notamment, il faut comprendre pourquoi les particules d'or obtenues sont peu stables et peu actives. Il faudrait donc sonder l'interaction entre les nanoparticules d'or et le support ce qui n'est pas trivial. L'exploration d'autres paramètres physico-chimiques, comme la présence d'agents sacrificiels ou le pH de synthèse, pourrait également être intéressante.

Nous avons commencé à entrevoir certains effets liés aux propriétés du support pendant la réaction d'oxydation de CO et il faut continuer à les explorer. Notamment, il faut creuser l'impact des faces cristallines en développant par exemple de nouvelles synthèses de TiO<sub>2</sub> exposant des faces différentes (par exemple des faces {001} pour des particules d'anatase).

Des études *in situ*, par exemple de NAP-XPS, pourraient peut-être permettre de comprendre quelle est la différence intrinsèque de comportement entre les catalyseurs préparés par DPU et ceux préparés par photo-dépôt. Notamment, cela permettrait de sonder l'état d'oxydation de l'or en fonction de la préparation et de son évolution lors de la réaction d'oxydation de CO. Des expériences complémentaires en spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse pourraient également être menées pour obtenir des informations sur les sites d'adsorption du CO sur les différents matériaux.

Pour conclure, ce travail de thèse peut s'inscrire dans un cadre plus large que celui d'applications en catalyse. En effet, les matériaux étudiés ici ont de multiples applications. On peut citer par exemple, le domaine de la photocatalyse où le TiO<sub>2</sub> est roi. Les hétérostructures métal/oxyde peuvent améliorer les propriétés de photo-catalyse par rapport à l'oxyde seul. En effet, la présence d'or à la surface des particules peut stocker les électrons issus de la formation de paires électrons/trous. La séparation des porteurs de charge est ainsi meilleure et la présence d'or peut ouvrir de nouvelles voies de réactions. Le travail de compréhension fondamentale sur les oxydes est également essentielle puisque de nombreuses applications existent pour certains. SnO<sub>2</sub> est par exemple utilisé pour des applications de capteurs, dans les dispositifs opto-électroniques ou encore dans les cellules solaires. Une étude sur l'électro-réduction sélective du CO<sub>2</sub> en acide formique a été mise en œuvre à partir de nos nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. Ainsi, la synergie entre compréhension fondamentale des mécanismes de formation des nanomatériaux et optimisation des procédés de synthèse pour des applications données est la clé pour le futur de la science des matériaux.

# **Annexes**

---

# Sommaire

<b>Annexe 1 : Techniques expérimentales</b> .....	<b>251</b>
<b>Annexe 2 : Analyse chimique des composés à base de titane</b> .....	<b>254</b>
<b>I- Détermination du pourcentage de solide amorphe des nanoparticules de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>254</b>
1) Protocole .....	254
2) Analyse par spectroscopie UV-visible .....	254
<b>II- Analyse des solutions de TiCl<sub>3</sub></b> .....	<b>254</b>
1) Principe .....	254
2) Détermination du coefficient d'absorption molaire du complexe [Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> .....	255
<b>Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption X</b> .....	<b>257</b>
<b>I- Rappels</b> .....	<b>257</b>
<b>II- Extraction du signal EXAFS</b> .....	<b>258</b>
1) Normalisation des données .....	258
2) Passage dans l'espace des k et dans l'espace des R .....	259
<b>III- Formule de l'EXAFS au seuil K</b> .....	<b>260</b>
<b>IV- Paramètres obtenus lors des modélisations</b> .....	<b>260</b>
1) Principe des modélisations de spectres .....	260
2) Paramètres obtenus lors des modélisations .....	261
<b>Annexe 4 : Diffusion des rayons X aux petits angles</b> .....	<b>268</b>
<b>I- Extraction du signal et normalisations des données</b> .....	<b>269</b>
<b>II- Modèle de Beaucage</b> .....	<b>270</b>
<b>III- Vieillissement à température ambiante</b> .....	<b>271</b>
1) Choix du q <sub>c</sub> .....	271
2) Vérification de l'hypothèse que les particules sont indépendantes .....	273
3) Hypothèse des particules ellipsoïdales .....	274
<b>IV- Cinétique sans acide</b> .....	<b>275</b>
1) Ajustement par un modèle de Beaucage modifié .....	275
2) Analyse par combinaison linéaire .....	277
<b>Annexe 5 : Catalyse</b> .....	<b>279</b>
<b>I- Conditions du test catalytique</b> .....	<b>279</b>
1) Catalyse à température ambiante (Conditions 1) .....	279
2) Catalyse sur les échantillons préparés par photo-dépôt (Conditions 2) .....	279
<b>II- Activité catalytique et fréquence de rotation</b> .....	<b>280</b>
<b>Références :</b> .....	<b>282</b>



## Annexe 1 : Techniques expérimentales

### 1) Diffraction des rayons X sur poudre

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) en mode réflexion à la longueur d'émission  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ), avec une tension d'accélération de 50 kV et un courant de 40 mA. Le pas d'acquisition de l'appareil est de  $0,03^{\circ}$  pour un angle de  $2\theta$  variant entre  $10^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas.

D'autre part, le diffractogramme obtenu permet de déterminer, grâce à la largeur des pics à mi-hauteur et à la formule de Scherrer (donnée ci-dessous), la taille moyenne des domaines cristallins :

$$L_{hkl} = \frac{K * \lambda}{\cos \theta * \beta}$$

Avec :

$L_{hkl}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction normale au plan cristallographique [hkl] (nm)

K : Facteur numérique que nous avons pris égal à 0,9

$\beta$  : largeur des pics à mi hauteur (rad)

$\lambda$  : longueur d'onde de l'onde incidente ( $K_{\alpha\text{-moyen}} = 1,5424 \text{ \AA}$ )

$\theta$  : Demi-angle de diffraction (rad)

La formule de Scherrer peut également être utilisée avec la largeur intégrale plutôt que la largeur à mi-hauteur. Nous avons préféré utiliser la largeur à mi-hauteur pour deux raisons. Tout d'abord, il est plus commode de mesurer des largeurs à mi-hauteur que des largeurs intégrales. De plus, le facteur numérique K dépend de nombreux paramètres comme les indices de Miller (hkl) de la raie considérée, la morphologie du domaine cristallin ou encore de la symétrie cristalline. Langford *et al*<sup>1</sup> ont montré que choisir la largeur à mi-hauteur ou intégrale modifie également la valeur de K. Plus spécifiquement, ils ont calculé des valeurs de K pour différentes morphologies en prenant la largeur à mi-hauteur et ont montré que la valeur varie peu autour de 0,9 peu importe la morphologie ou la raie considérée. Par opposition, l'utilisation de la largeur intégrale entraîne une valeur de K fortement dépendante des indices et de la morphologie du domaine cristallin.

La largeur des pics sur un diffractogramme est reliée à trois contributions : (i) la largeur instrumentale, (ii) la taille des domaines cristallins et (iii) les contraintes liés aux défauts de la structure. Nous n'avons pas corrigé par l'élargissement instrumental et celui lié aux contraintes n'est pas pris en compte dans le modèle de Scherrer.

Ainsi, l'incertitude sur la taille des cristallites calculée est assez élevée puisqu'il y a une erreur sur la valeur de K, sur l'élargissement à mi-hauteur à cause des contributions qui ne sont pas liées à la taille, une incertitude sur les modélisations par des fonctions pseudo-Voigt (position du pic et largeur à mi-hauteur estimée). L'erreur totale est difficile à estimer et ce calcul donne plutôt un ordre de grandeur (au nm près) de la taille des cristallites.

Dans le chapitre 2, l'analyse Scherrer a été réalisée sur les trois matériaux pour les raies de diffraction suivantes :

- ✚ Pour l'anatase, les raies considérées sont les (101), (200) et (004). Un fit multi-pics a été réalisé pour le pic (004) par des fonctions Pseudo-Voigt à cause de la présence des contributions des raies (103) et (112), très proches.
- ✚ Pour le rutile, le calcul par la méthode de Scherrer a été réalisé sur les raies (110), (101) et (111).
- ✚ Enfin, pour les nanoparticules de SnO<sub>2</sub>, les pics de diffraction (110), (101) et (211) ont été considérés.

## **2) Microscopie électronique en Transmission**

Les analyses réalisées durant ce travail de thèse ont été fait sur trois appareils :

- ✚ Un appareil Tecnai Spirit 2 équipé d'un canon à électron à cristal de LaB<sub>6</sub> et opérant à une tension d'accélération de 120 kV.
- ✚ Un appareil JEOL 1011 avec une source de tungstène, opérant à une tension de 100kV.
- ✚ Un appareil JEOL 2100Plus équipé d'un canon à électron à cristal de LaB<sub>6</sub>, opérant à une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope a été utilisé pour les analyses haute résolution.

Des analyses en Cryo-Microscopie Electronique en Transmission ont également été réalisées. La préparation des grilles est particulière. Tout d'abord, une goutte de la suspension de nanoparticules est déposée sur la grille et celle-ci est ensuite trempée rapidement dans de l'éthane liquide (-160°C). Les nanoparticules sont ainsi piégées dans de la glace amorphe. L'état d'agrégation des nanoparticules en suspension peut ainsi être observé.

## **3) Résonance Magnétique Nucléaire**

Les expériences RMN ont été effectuées sur des spectromètres Bruker Avance III (300 ou 500) dont les fréquences de résonance de l'étain sont de 111,9 MHz et 186,5 MHz respectivement. La sonde utilisée pour le Bruker Avance 300 est une soude BBFO 5 mm et celle du Bruker Avance 500, une BBO 10 mm.

Pour chaque expérience, nous avons réalisé un basculement de la magnétisation de 90 ° avant d'acquérir le signal. La somme du temps d'acquisition et du délai est de 1 s. Afin de s'assurer que les espèces relaxent, du nitrate de Cr(III) nonahydrate a été ajouté (~15 mg.mL<sup>-1</sup>). Généralement, les acquisitions ont été réalisées sans solvant deutéré.

## **4) Spectroscopie Raman**

Les spectres Raman ont été obtenus avec un système KAISER Optical system équipé d'un détecteur CCD (charge coupled detector) et d'une diode laser de  $\lambda = 785$  nm ( $P = 350$  mW). Le faisceau a été focalisé au sein de la solution en utilisant une lentille de 8 cm de focale. Dans ces conditions, la limite de détection est de l'ordre du millimolaire.

Le suivi cinétique sur la solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (Chapitre 3 – partie II-1.2)) a été réalisé pendant 16 h avec 5 acquisitions de deux minutes toutes les 20 minutes.

La solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> a été enregistrée dans les mêmes conditions (Chapitre 3 – partie II-2.2)).

### **5) Spectroscopie UV-visible**

Les analyses UV-visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre Cary-WinUV 5000 d'Agilent Technologies. L'intervalle de longueur d'onde utilisée est entre 300 nm et 800 nm à une vitesse 200 nm/minutes.

Pour les mesures en réflectance diffuse, la poudre sèche a été introduite dans un porte échantillon circulaire de manière à former une couche homogène. Une référence de BaSO<sub>4</sub> a été utilisée pour corriger la ligne de base. Des suspensions ont également été analysées par réflectance diffuse. Pour cela, des cuves de 5 mm d'épaisseur ont été remplies à partir des suspensions et fixées au niveau de l'ouverture de la sphère d'intégration.

### **6) Physisorption d'azote**

Les isothermes d'adsorption/désorption ont été collectées sur un Belsorp Max (Bel Japan). Les échantillons ont été dégazés avant l'analyse à 150 °C pendant 15h. La surface spécifique a été obtenue en utilisant le modèle BET.

### **7) Fluorescence X**

L'appareil utilisé en Fluorescence à rayons X est un Bruker S8 Tiger à dispersion en longueur d'onde, utilisant une source au rhodium. Pour réaliser la mesure, la poudre sèche est introduite dans un porte échantillon circulaire fermé par un film polymère. L'analyse se déroule sous un flux d'hélium. La précision de l'appareil a été estimée à partir d'échantillons de référence à 0,1 %. L'écart type sur la mesure, déterminé à partir de quatre mesures sur le même échantillon est de 0,017 %.

### **8) Spectroscopie de photoélectrons X**

La spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée sur un Omicron Argus en utilisant une source à la longueur d'émission de la K<sub>α</sub> de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV) d'une puissance de 300 W. Les échantillons ont été analysés à 45 ° sous ultra-haut vide ( $1 \cdot 10^{-9}$  Pa). Les spectres XPS ont été collectés avec un pas de 20 eV pour les éléments suivants : carbone 1s, azote 1s, oxygène 1s, titane 2p et or 4f. Après la collecte des données, les énergies de liaisons obtenues ont été calibrées à partir du pic du titane 2p<sub>1/2</sub> à 463,3 eV. Les données ont été traitées grâce au logiciel Casa XPS. L'aire sous les pics a été déterminée après une soustraction d'un fond de type Shirley. Enfin, les ratios atomiques ont été obtenus en utilisant des facteurs de Scofield.

## Annexe 2 : Analyse chimique des composés à base de titane

### I- Détermination du pourcentage de solide amorphe des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>

#### 1) Protocole

Le protocole pour dissoudre la partie amorphe du TiO<sub>2</sub> est directement extrait de la publication de Pottier et collaborateurs<sup>2</sup> :

*Une masse de 40 mg de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> est redispersée dans 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 6 mol.L<sup>-1</sup>. La suspension est mise dans un bain à ultrasons pendant 1h. Elle est ensuite centrifugée pendant 5 min à 16 500 tours/min.*

*1 mL du surnageant est placé dans une fiole jaugée de 50 mL. Le volume est complété avec 3 mL de HCl à 6 mol.L<sup>-1</sup>, 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 50 % et de l'eau distillée.*

#### 2) Analyse par spectroscopie UV-visible

L'ajout d'eau oxygénée dans la solution permet de former le complexe [Ti(O<sub>2</sub>)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> d'une couleur orange. Le maximum d'absorption est à  $\lambda = 413$  nm. Une droite d'étalonnage a été réalisée dans la gamme de concentration  $2.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> –  $2.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Elle est présentée sur la Figure 2.1. La solution obtenue précédemment est ensuite analysée afin de déterminer le pourcentage massique de la poudre initiale.

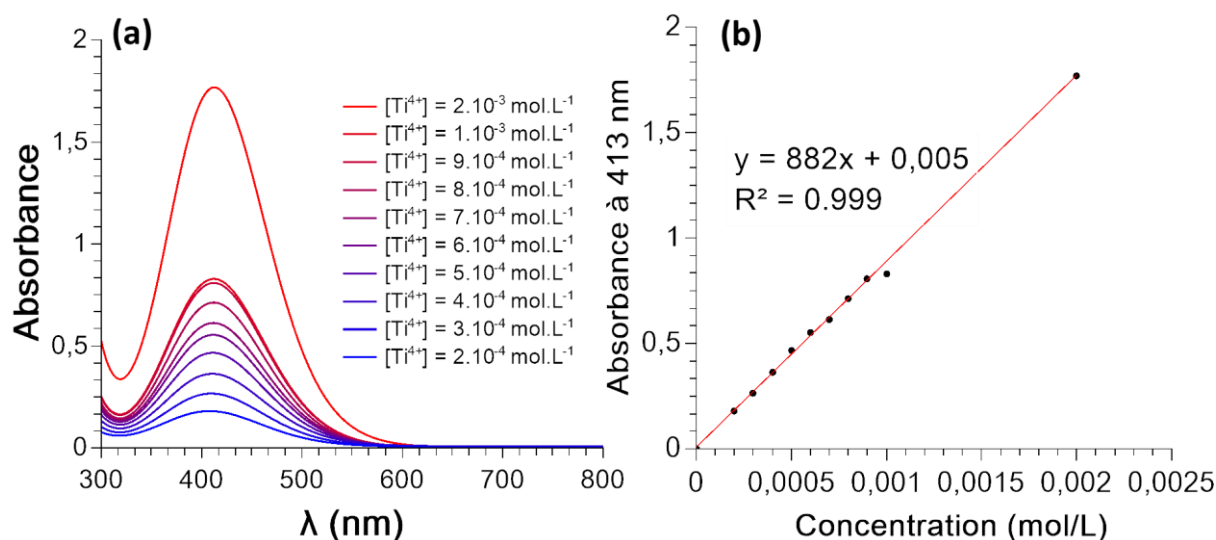


Figure 2.1 : (a) Spectres UV-visible de solutions de [Ti(O<sub>2</sub>)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> à différentes concentrations ; (b) Droite d'étalonnage résultante.

### II- Analyse des solutions de TiCl<sub>3</sub>

#### 1) Principe

Pour déterminer le ratio Ti(III)/Ti(IV), nous avons procédé de la façon suivante :

- ✚ Dans une première étape, la concentration de Ti(III) dans la solution initiale est déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le complexe  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , violet, présente un maximum d'absorption à 503 nm.
- ✚ Ensuite dans une deuxième étape, le titane est oxydé par l'utilisation d'une solution d'eau oxygénée (mise en large excès). Le complexe  $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$  est une nouvelle fois formé et sa concentration est déterminée par la droite d'étalonnage de la Figure 2.1.
- ✚ La quantité initiale de Ti(IV) est obtenue par la différence entre la quantité totale de titane et la quantité initiale de Ti(III)

Le protocole utilisé pour oxyder la totalité du titane est donné ci-dessous :

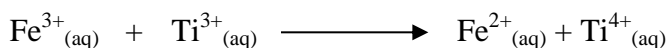
*La concentration initiale totale en espèces de titane est de l'ordre de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour revenir dans la gamme de la droite d'étalonnage, un volume de  $0,1 \text{ mL}$  de la solution mère de  $\text{TiCl}_3$  a été dilué avec  $3 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$  à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $30 \%$  et  $40 \text{ mL}$  d'eau distillée.*

Les valeurs du coefficient d'absorption molaire de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , à 503 nm, sont difficiles à trouver dans la littérature. Nous avons trouvé des valeurs s'échelonnant de  $3,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $6,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ce qui change notablement les résultats. Nous avons donc décidé de déterminer nous-mêmes ce coefficient.

## 2) Détermination du coefficient d'absorption molaire du complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

### *Détermination par titrage colorimétrique*

Nous avons tout d'abord réalisé un titrage colorimétrique d'une solution de  $\text{TiCl}_3$  par une solution de  $\text{FeCl}_3$  en présence de  $\text{KSCN}$ . L'équation de dosage est :

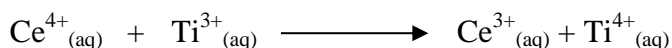


C'est une réaction totale. L'équivalence est repérée grâce à la formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  qui est rouge sang.

A partir de la concentration déterminée par ce titrage et l'analyse UV-visible de la solution, nous avons obtenu  $\varepsilon = 4,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

### *Détermination par titrage potentiométrique*

Sur la même solution de  $\text{TiCl}_3$ , un dosage potentiométrique par une solution de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  a été effectué. L'équation du titrage est cette fois :



De la même, en combinant l'analyse par spectroscopie UV-visible et le dosage, nous avons obtenu  $\varepsilon = 3,75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

### *Détermination par chronoampérométrie*

Le potentiel d'oxydation du Ti(III) en Ti(IV) a été déterminé par une analyse par voltamétrie cyclique. Nous avons obtenu  $E = 0,7 \text{ V/Ag, AgCl}$ .

Ainsi, nous avons réalisé une expérience de chronoampérométrie à ce potentiel et mesuré le courant pendant 3 h. A partir de ce courant mesuré, la concentration en Ti(III) dans la solution a été estimée en négligeant la contribution du courant capacitif.

Nous avons obtenu par cette méthode  $\varepsilon = 4,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Les valeurs trouvées par les trois analyses sont du même ordre de grandeur donc nous avons décidé de garder la valeur  $\varepsilon = 4,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

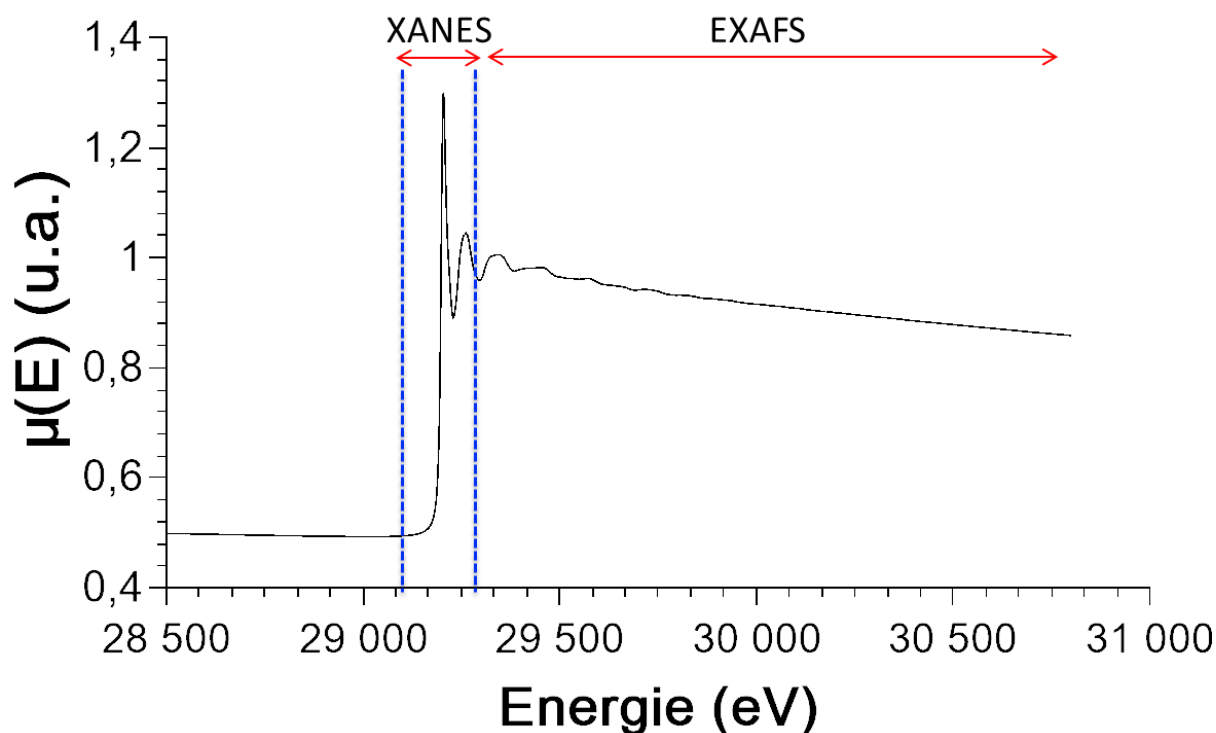


## Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption X

### I- Rappels

Dans tout ce travail de thèse, nous n'avons considéré que la région EXAFS (de l'anglais Extended X-ray Absorption Fine Structure) par opposition à la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette dernière est une région près du seuil d'absorption de l'élément qui peut donner des informations sur l'atome absorbeur comme son degré d'oxydation ou la symétrie de l'environnement de l'atome. La région EXAFS donne quant à elle des informations sur les atomes voisins de l'atome absorbeur. L'électron éjecté de l'atome est considéré comme une onde sphérique qui va diffuser vers les atomes voisins.

La délimitation entre ces deux domaines est généralement difficile à fixer (voir Figure 3.1) et constitue un choix arbitraire. On considère généralement que la région EXAFS commence environ 50 eV après le seuil.



**Figure 3.1 :** Rappel des régions XANES et EXAFS pour un spectre d'absorption X au seuil K de l'étain de nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.

Nous avons travaillé au seuil K de l'étain (de l'ancienne nomenclature des couches quantiques – on arrache un électron d'une orbitale 1s) qui se situe autour de 29 200 eV, sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL, avec l'aide de Valérie Briois. La gamme d'énergie s'étend de 4,5 keV à 40 keV, et la ligne peut fonctionner en mode Quick-EXAFS, c'est-à-dire des temps d'acquisition de l'ordre de la seconde. C'est un mode parfaitement adapté au suivi cinétique lors de synthèses. Le monochromateur utilisé est à double réflexion de Bragg sur du Si (220) et la brillance est de  $5 \cdot 10^{11}$  photons.s<sup>-1</sup>. Enfin, la résolution énergétique de la ligne est entre 1,5 et 5 eV.

Les synthèses ont été réalisées dans le four à micro-ondes de la société SAIREM (présenté dans le Chapitre 2 – partie III). Nous avons travaillé en transmission, le faisceau passant dans l'ouverture centrale de l'appareil. Une feuille d'étain a servi de référence pour toutes les synthèses.

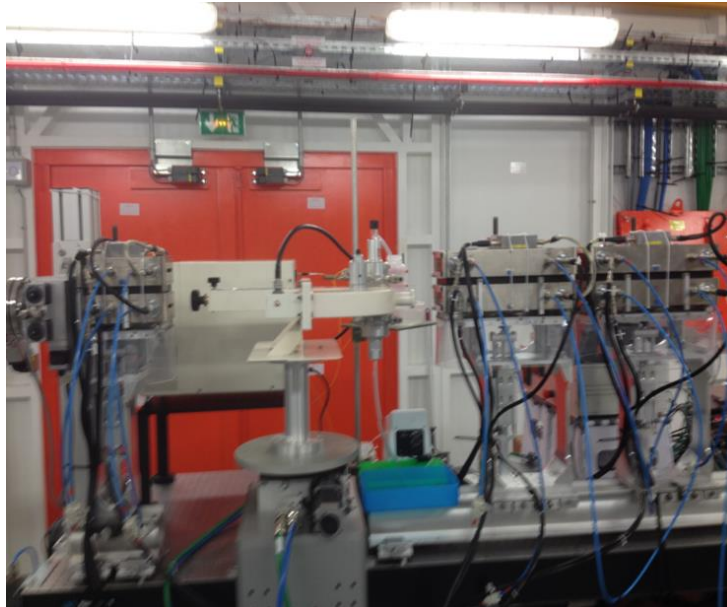


Figure 3.2 : Photo du four à micro-ondes installé sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL.

## II- Extraction du signal EXAFS

### 1) Normalisation des données

Les données obtenues lors de l'acquisition des spectres doivent être normalisées pour s'affranchir de la méthode de préparation, la masse, des détecteurs/amplicateurs, etc... Les données normalisées peuvent ainsi être comparées entre elles.

Le signal  $\mu(E)$  se décompose en deux parties :

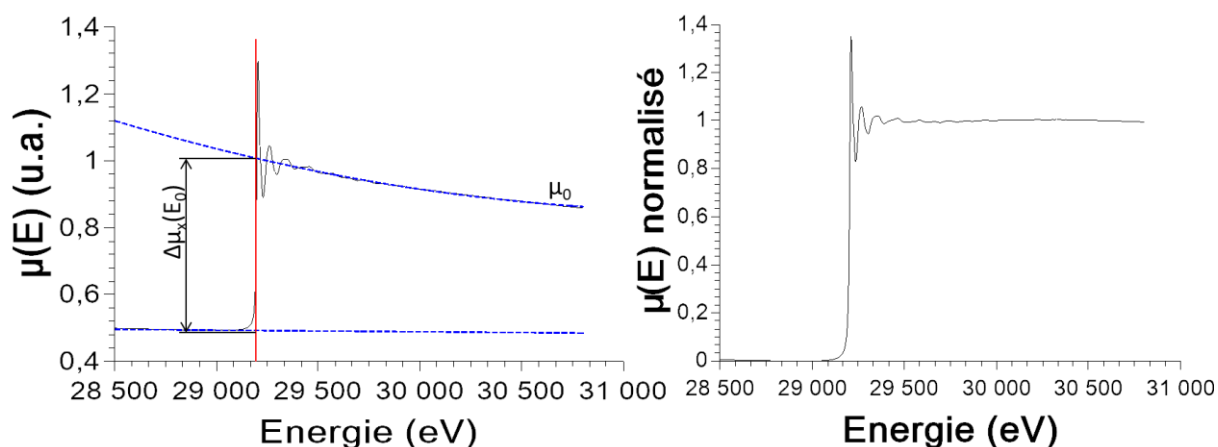
$$\mu(E) = \mu_0(E) * [1 + \chi(E)] \quad (3.1)$$

Avec  $\mu_0(E)$  un terme d'absorption atomique et  $\chi(E)$  le terme qui décrit les oscillations liés aux atomes voisins. Ce terme  $\chi(E)$  est le signal EXAFS que nous cherchons à extraire.

Pour normaliser les données, il faut tout d'abord définir la valeur en énergie du seuil. Sur la ligne, tous les spectres ont été alignés à partir de celui de la feuille d'étain avec une énergie de seuil à 29 200 eV. Ensuite, il faut déterminer le  $\Delta\mu(E)$  qui va permettre de normaliser (voir Figure 3.3).

Le signal EXAFS  $\chi(E)$  est finalement donné par :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E)} \quad (3.2)$$



**Figure 3.3 :** Etape de normalisation des données EXAFS. A gauche, spectre non normalisé et à droite le spectre normalisé. A titre d'exemple, la valeur  $\Delta\mu(E)$  est indiquée sur le graphique pour  $E = E_0$ . La valeur du  $E_0$  a été choisie égale à 29200 eV.

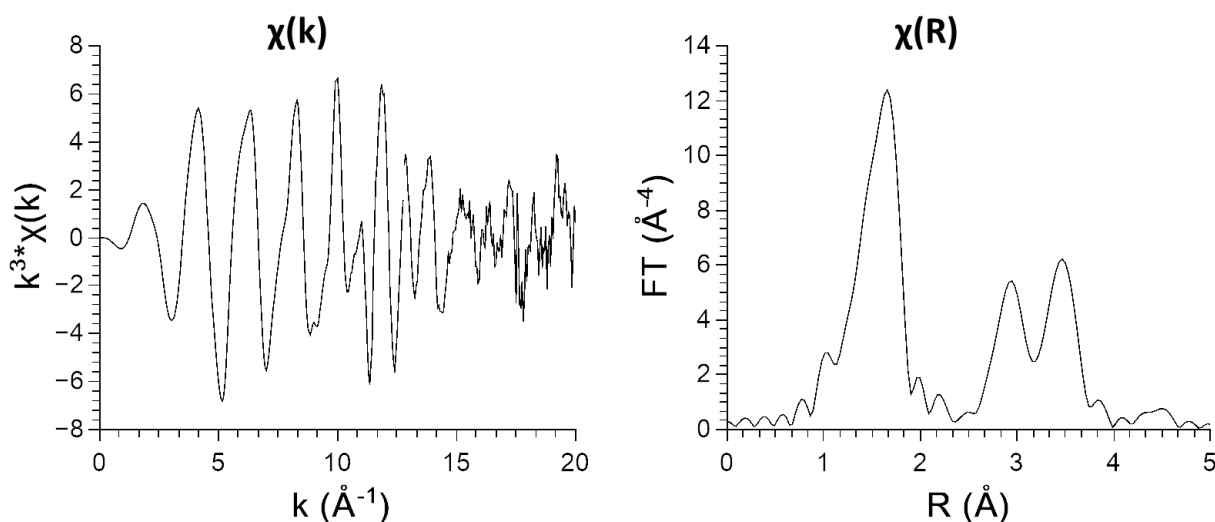
## 2) Passage dans l'espace des $k$ et dans l'espace des $R$

Une fois le signal  $\chi(E)$  extrait, nous pouvons passer dans l'espace des vecteurs d'ondes  $k$  par la relation suivante :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} * (E - E_0)} \quad (3.3)$$

Où  $m_e$  est la masse d'un électron,  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $E_0$  l'énergie du seuil défini précédemment.

A partir de là, on obtient un signal  $\chi(k)$  et la transformée de Fourier de ce signal permet de passer dans l'espace des  $R$  et donc d'obtenir  $\chi(R)$ . Un exemple sur le spectre précédemment normalisé est donné sur la Figure 3.4.



**Figure 3.4 :** Exemple de signal EXAFS obtenu dans l'espace des  $k$  ( $\chi(k)$ ) et la transformée de Fourier de ce signal ( $\chi(R)$ ).

Généralement, on représente plutôt  $k^n * \chi(k)$  pour exalter le signal de la fin du spectre. Dans toute la thèse, les données et les modélisations présentées ont été réalisées avec  $n = 3$ . Le choix de la fenêtre de  $k$  pour la transformée de Fourier (TF) impacte fortement le signal. En

prenant un  $k_{\min}$  trop proche du seuil ou un  $k_{\max}$  trop loin dans le bruit, il en résulte des contributions qui n'ont aucune signification physique sur la TF résultante. Dans toute la thèse, nous avons pris une fenêtre de  $k$  entre 3,5 et 13  $\text{\AA}^{-1}$  avec une fenêtre de type Hanning ( $dk = 2$ ). Ce choix de la fenêtre (Hanning) pour la TF n'est pas très important mais il faut veiller à garder la même pour toutes les analyses.

Nous allons maintenant voir ce que contient le signal EXAFS en termes d'informations structurales.

### III- Formule de l'EXAFS au seuil K

Soit un nombre  $n$  d'atomes absorbeurs entourés de  $N$  voisins, séparés de façon isotrope par une distance  $R$ . En considérant seulement les chemins de diffusion simple (l'électron parcourt une distance  $2R$ ) et un seul électron dans le calcul, la formule simplifiée de l'EXAFS au seuil K est donné par :

$$\chi(k) = \sum_n S_0^2 * e^{-2\sigma_n^2 k^2} * e^{-\frac{2r_n}{\lambda}} * \frac{-N_n * f(\pi, k)}{k r_n^2} \sin(2\vec{k} \cdot \vec{r}_n + \varphi(k)) \quad (3.4)$$

Il s'agit d'une formule simplifiée, obtenue avec de nombreuses hypothèses mais qui suffit amplement pour présenter les idées principales. Les termes vont être présentés dans le désordre :

- ✚ Le terme en  $\sin(2r)/r^2$  est le terme de propagation de l'onde considérée comme sphérique. Il est important de noter que la phase de ce sinus  $\varphi(k)$  dépend de  $k$ . C'est pour cette raison que dans les distances dans la TF du signal sont telles que :  $R_{\text{apparent}} \sim R_{\text{réel}} - 0,5 \text{\AA}$ .
- ✚ La fonction  $f(\pi, k)$  est une fonction liée à l'atténuation de l'amplitude de l'onde lors de la diffusion
- ✚ Le terme  $e^{-\frac{2r_n}{\lambda}}$  est un terme de réduction de l'amplitude lié à la durée de vie de l'état excité (avec  $\lambda$  le libre parcours moyen)
- ✚ La seconde exponentielle décroissante  $e^{-2\sigma_n^2 k^2}$  fait intervenir un facteur lié au désordre  $\sigma_n$ . Ce facteur s'appelle le facteur de Debye-Waller. Il peut se décomposer en deux parties :
 
$$\sigma_n^2 = \sigma_{\text{statique}}^2 + \sigma_{\text{vibrationnel}}^2 \quad (3.5)$$
 Le terme  $\sigma_{\text{statique}}^2$  représente le désordre intrinsèque de l'environnement (atomes pas forcément à la bonne position, défauts..) et  $\sigma_{\text{vibrationnel}}^2$  le désordre lié à la vibration des atomes.
- ✚ Enfin, le terme  $S_0^2$  permet de corriger l'approximation monoélectronique.

### IV- Paramètres obtenus lors des modélisations

La suite de logiciels utilisée pour modéliser les données EXAFS est la suite Ifeffit développée par Bruce Ravel. Plus spécifiquement, les logiciels Athena et Artemis v0.8 ont été utilisés.

#### 1) Principe des modélisations de spectres

Pour modéliser les spectres obtenus, il faut tout d'abord calculer les chemins de diffusion possibles dans le système à partir de références connues. Par exemple, dans le cadre de la thèse, des références comme le complexe  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  et  $\text{SnO}_2$  ont été utilisées. Pour obtenir ces chemins de diffusion, il suffit de partir d'un fichier de cristallographie (.CIF) et de transformer les positions atomiques en coordonnées orthonormées. Ensuite, les chemins de diffusion sont calculés par le code de calcul FEFF intégré dans Athena et Artemis.

Certains paramètres sont ajustables lors de la modélisation des données EXAFS :

- ✚  $\Delta E_0$  : Il s'agit d'une correction sur le choix du  $E_0$  réalisé lors de l'extraction des données. Généralement, un écart de plus ou moins 5 eV est acceptable.
- ✚  $S_0^2$  : Il s'agit du paramètre lié à l'approximation monoélectronique définie précédemment. Il varie entre 0,8 et 1,2.
- ✚ N : la dégénérescence du chemin de diffusion considéré
- ✚  $\Delta R$  : L'écart de distance entre le modèle et l'expérience. Lorsque l'écart trouvé est trop important (disons supérieur à 0,1 Å), la contribution choisie n'est généralement pas la plus appropriée
- ✚  $\sigma^2$  : Le facteur de Debye-Waller défini également précédemment. Il s'échelonne, pour un composé cristallin, entre 0,003 et 0,015.

Les deux premiers paramètres sont à déterminer sur une référence et à fixer pour toutes les autres modélisations. Nous avons déterminé ces paramètres sur une pastille de  $\text{SnO}_2$  massif. Nous avons obtenu  $S_0^2 = 0,946$  et  $\Delta E_0 = 4,69 \pm 0,38$  eV.

Les trois autres paramètres s'ajustent pour chaque chemin de diffusion. Le paramètre  $\Delta R$  joue à la fois sur la phase et l'amplitude du signal tandis que les paramètres N et  $\sigma^2$  jouent seulement sur l'amplitude.

**Dans toute la suite de cette annexe, les paramètres obtenus pour les différentes modélisations du Chapitre 3 seront donnés.**

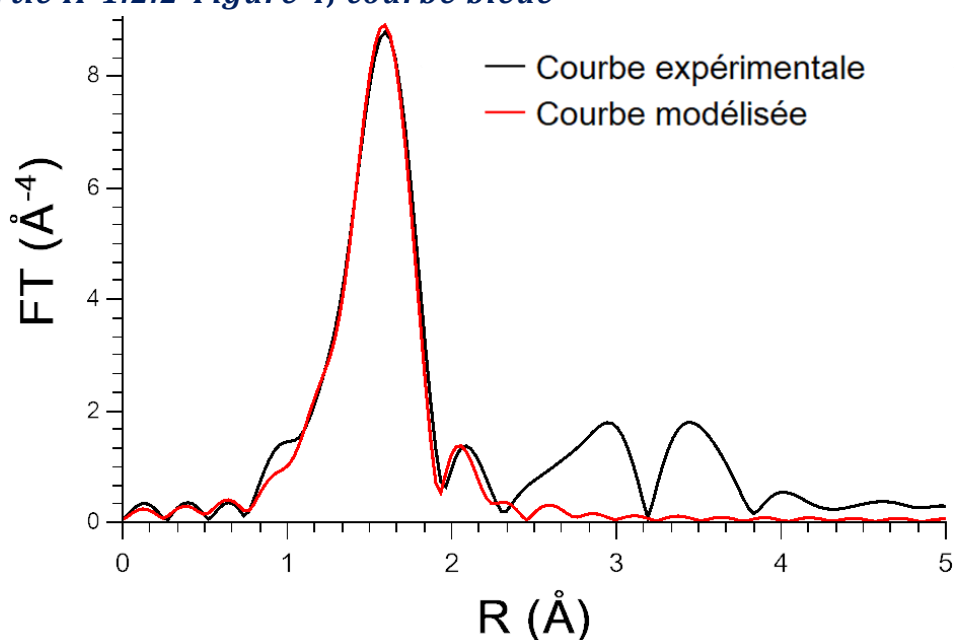
## 2) Paramètres obtenus lors des modélisations

Toutes les modélisations présentées ici ont été réalisées sur la première sphère de coordination seulement. Deux chemins de diffusion ont été considérés de manière systématique : (i) un chemin de diffusion étain-oxygène à 2,04-2,06 Å retrouvé dans la structure cassitérite ou 2,11 Å caractéristique d'un complexe de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  et (ii) un chemin de diffusion étain-chlore à 2,37-2,39 Å caractéristique des complexes  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$ .

### a) Modélisation du module de la TF du signal EXAFS d'une solution fraîche - partie II-1.2.1-Figure 3.

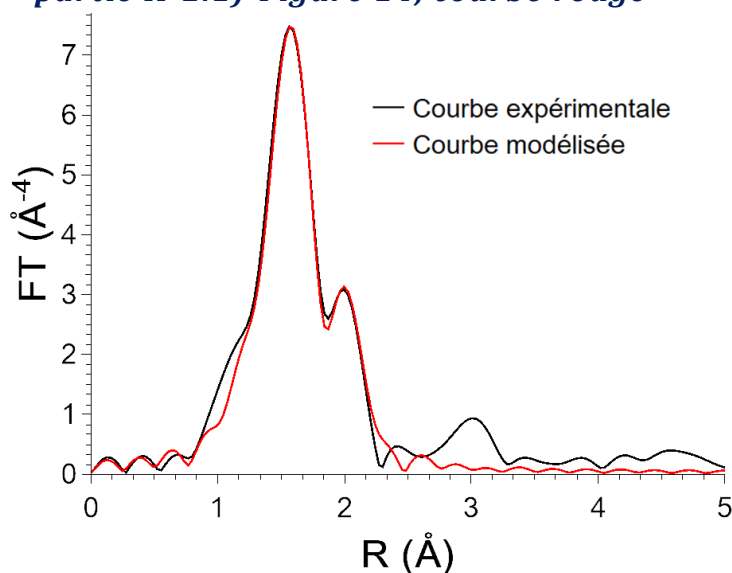
	R	$\sigma^2$	N
Sn-O	$2,04 \pm 0,04$ Å	$0,00324 \pm 0,0004$	$4,5 \pm 0,15$
Sn-Cl	$2,39 \pm 0,04$ Å	$0,0081 \pm 0,0015$	$1,5 \pm 0,15$

**b) Modélisation du module de la TF du signal EXAFS d'une solution vieillie 3h - partie II-1.2.2-Figure 4, courbe bleue**



	R	$\sigma^2$	N
Sn-O	$2,04 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$0,00312 \pm 0,001$	$4,8 \pm 0,19$
Sn-Cl	$2,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,0082 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,19$

**c) Modélisation du module de la TF du signal EXAFS d'une solution fraîche avec 0,1 M HCl - partie II-2.1)-Figure 14, courbe rouge**

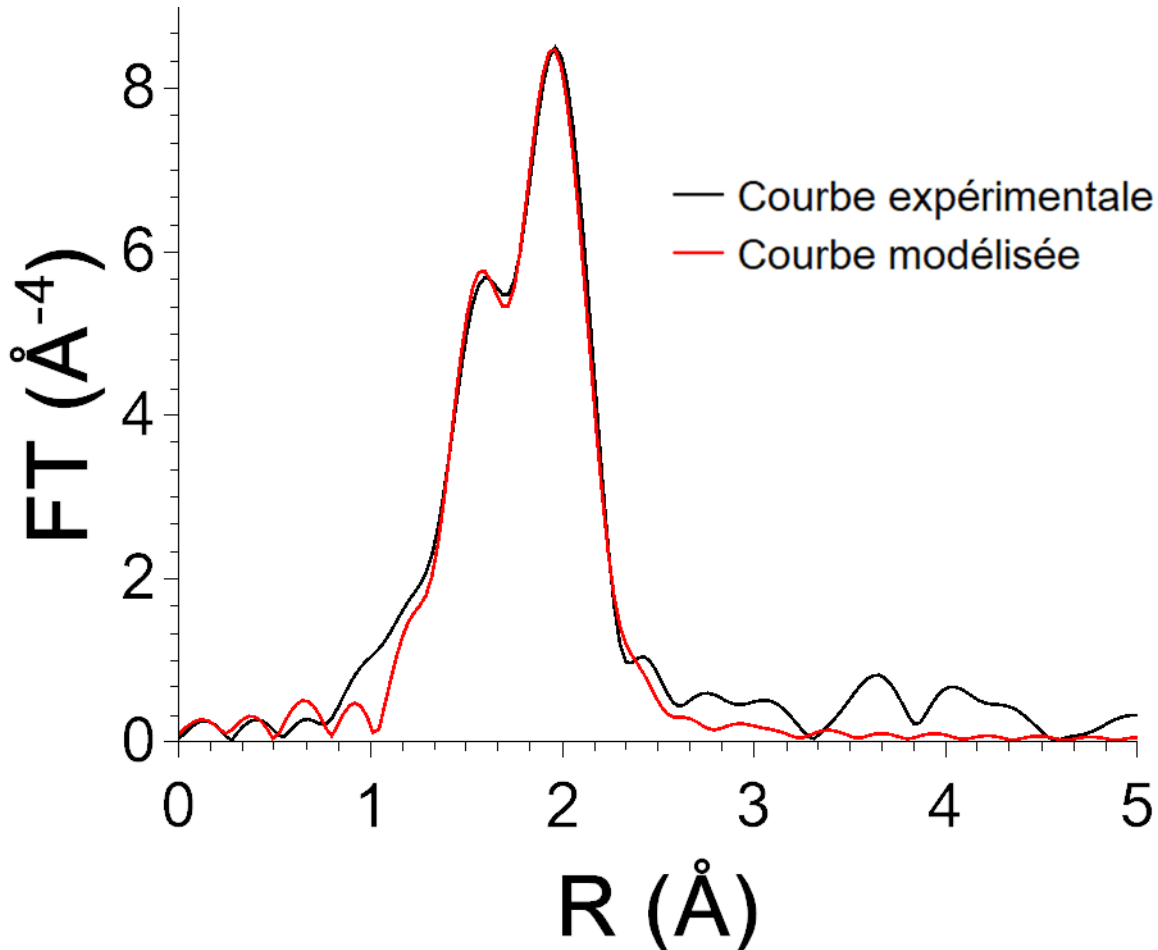


	R	$\sigma^2$	N
Sn-O	$2,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$0,00306 \pm 0,001$	$4,0 \pm 0,19$
Sn-Cl	$2,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$0,0059 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,19$



**d) Modélisation du module de la TF du signal EXAFS d'une solution fraîche avec 0,5 M HCl – partie II-2.1)-Figure 14, courbe violette**

Cet ajustement est caractérisé par une incertitude assez élevée sur le nombre de ligands qui pourrait liée aux choix des distances. En effet, les octaèdres doivent être distordus différemment dans tous les complexes de type  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{Cl})_x]^{-x+4}$  avec x compris entre 1 et 4.



	R	$\sigma^2$	n
Sn-O	$2,11 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$0,0015 \pm 0,0025$	$1,90 \pm 0,57$
Sn-Cl	$2,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$0,0045 \pm 0,0012$	$4,10 \pm 0,57$

*e) Modélisation des modules des TF des signaux EXAFS pendant les cinq premières minutes du suivi cinétique de la solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> - partie III-1.2.2--Figure 22-(c)*

Temps (min)		R	$\sigma^2$	N
0	Sn-O	2,05 ± 0,04 Å	0,00324 ± 0,0004	4,5 ± 0,15
	Sn-Cl	2,37 ± 0,04 Å	0,0081 ± 0,0015	1,5 ± 0,15
1	Sn-O	2,05 ± 0,09 Å	0,00305 ± 0,0006	4,8 ± 0,34
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0058 ± 0,0027	1,2 ± 0,34
1,5	Sn-O	2,05 ± 0,03 Å	0,0032 ± 0,0006	4,9 ± 0,37
	Sn-Cl	2,37 ± 0,01 Å	0,0060 ± 0,0029	1,1 ± 0,37
2	Sn-O	2,05 ± 0,05 Å	0,0029 ± 0,0009	5,0 ± 0,37
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0049 ± 0,0034	1,0 ± 0,37
2,5	Sn-O	2,05 ± 0,01 Å	0,0031 ± 0,0008	5,05 ± 0,48
	Sn-Cl	2,37 ± 0,01 Å	0,0068 ± 0,0050	0,95 ± 0,48
3	Sn-O	2,05 ± 0,05 Å	0,0029 ± 0,0006	5,15 ± 0,35
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0045 ± 0,0041	0,85 ± 0,35
3,5	Sn-O	2,05 ± 0,01 Å	0,0031 ± 0,0007	5,2 ± 0,37
	Sn-Cl	2,37 ± 0,03 Å	0,0060 ± 0,0037	0,8 ± 0,37
4	Sn-O	2,05 ± 0,01 Å	0,0030 ± 0,0007	5,25 ± 0,46
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0057 ± 0,0053	0,75 ± 0,46
4,5	Sn-O	2,05 ± 0,01 Å	0,0030 ± 0,0007	5,45 ± 0,46
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0041 ± 0,0052	0,55 ± 0,46

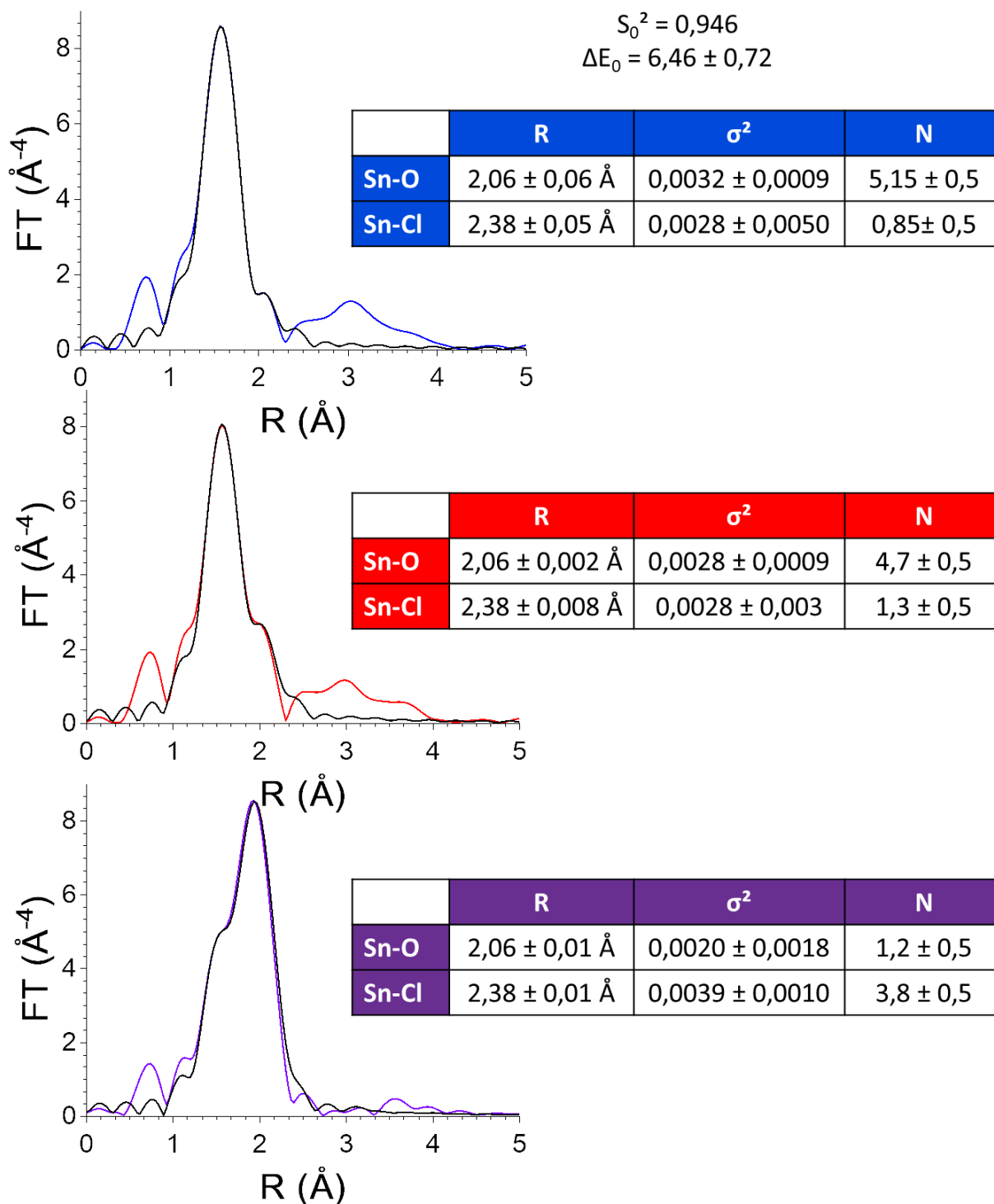
*f) Modélisation des modules des TF des signaux EXAFS pendant les cinq premières minutes du suivi cinétique de la solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans HCl à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> – partie III-2.1)-Figure 26-(c)*

Temps (min)		R	$\sigma^2$	N
0	Sn-O	2,05 ± 0,03 Å	0,00306 ± 0,001	4,0 ± 0,19
	Sn-Cl	2,39 ± 0,05 Å	0,0059 ± 0,02	2,0 ± 0,19
1	Sn-O	2,05 ± 0,05 Å	0,0036 ± 0,0009	4,25 ± 0,45
	Sn-Cl	2,37 ± 0,03 Å	0,0063 ± 0,0022	1,75 ± 0,45
2	Sn-O	2,05 ± 0,04 Å	0,0033 ± 0,0009	4,9 ± 0,52
	Sn-Cl	2,37 ± 0,03 Å	0,0064 ± 0,0028	1,6 ± 0,52
3	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0036 ± 0,0009	4,85 ± 0,28
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0065 ± 0,0031	1,25 ± 0,28
4	Sn-O	2,05 ± 0,01 Å	0,0031 ± 0,0011	5,3 ± 0,23
	Sn-Cl	2,37 ± 0,04 Å	0,0068 ± 0,0010	0,7 ± 0,23
4,5	Sn-O	2,05 ± 0,07 Å	0,0033 ± 0,0011	5,0 ± 0,23
	Sn-Cl	2,37 ± 0,05 Å	0,0055 ± 0,0052	1,0 ± 0,23
5	Sn-O	2,05 ± 0,07 Å	0,0031 ± 0,0014	5,05 ± 0,21
	Sn-Cl	2,37 ± 0,04 Å	0,0041 ± 0,0054	0,95 ± 0,21

*g) Modélisation d'une sélection de modules de TF de signaux EXAFS du suivi cinétique de la solution de SnCl<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans HCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> – partie III-2.2)-Figure 28-(c)*

Temps (min)		R	$\sigma^2$	N
0	Sn-O	2,11 ± 0,04 Å	0,0015 ± 0,0025	1,90 ± 0,57
	Sn-Cl	2,39 ± 0,01 Å	0,0045 ± 0,0012	4,10 ± 0,57
10	Sn-O	2,11 ± 0,02 Å	0,0005 ± 0,0014	1,5 ± 0,17
	Sn-Cl	2,39 ± 0,015 Å	0,0049 ± 0,0007	4,5 ± 0,17
20	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0013 ± 0,0014	1,5 ± 0,17
	Sn-Cl	2,37 ± 0,015 Å	0,0055 ± 0,0007	4,5 ± 0,17
30	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0036 ± 0,0014	2,5 ± 0,22
	Sn-Cl	2,37 ± 0,02 Å	0,0045 ± 0,0010	3,5 ± 0,22
40	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0031 ± 0,0013	2,8 ± 0,21
	Sn-Cl	2,37 ± 0,01 Å	0,0048 ± 0,0011	3,2 ± 0,21
60	Sn-O	2,05 ± 0,006 Å	0,0024 ± 0,0011	3,2 ± 0,23
	Sn-Cl	2,37 ± 0,03 Å	0,0047 ± 0,0012	2,8 ± 0,23
80	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0029 ± 0,0014	4,8 ± 0,23
	Sn-Cl	2,37 ± 0,015 Å	0,0049 ± 0,0019	2,2 ± 0,23
100	Sn-O	2,05 ± 0,02 Å	0,0027 ± 0,0010	4,8 ± 0,27
	Sn-Cl	2,37 ± 0,04 Å	0,0055 ± 0,0016	2,2 ± 0,27
120	Sn-O	2,05 ± 0,015 Å	0,0020 ± 0,0010	4,8 ± 0,22
	Sn-Cl	2,37 ± 0,03 Å	0,0064 ± 0,0022	2,2 ± 0,22

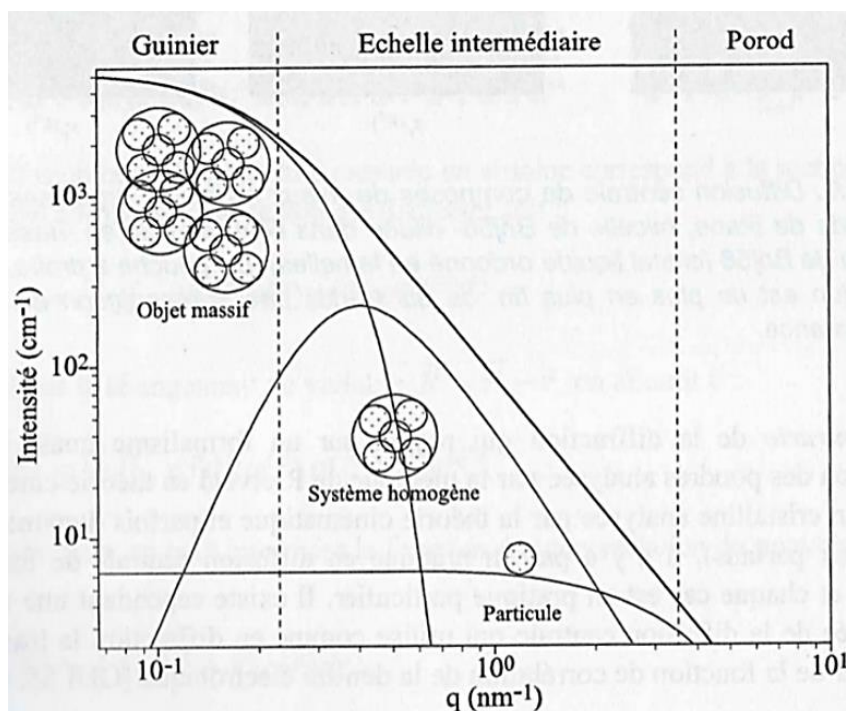
**g) Modélisation des composantes 1 extraites de l'analyse par combinaison linéaire**



## Annexe 4 : Diffusion des rayons X aux petits angles

L'interaction rayonnement-matière peut mener à de nombreux phénomènes d'origine diverses. Il y a par exemple les phénomènes d'absorption, associés à la présence d'un élément spécifique dans un échantillon ou encore les phénomènes de diffusion inélastique comme la spectroscopie Raman. Ces deux types de phénomènes permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des éléments présents dans le milieu d'analyse. Par opposition, les phénomènes de diffusion élastique, où le rayonnement est réémis par l'échantillon sans perte d'énergie ou changement de fréquence et de façon isotrope dans l'espace, permet d'obtenir des informations sur les propriétés physiques de l'objet diffusant. En effet, la diffusion élastique provient des hétérogénéités d'un échantillon donné.

La diffusion considérée dans ce travail est la diffusion des rayons X aux petits angles (en anglais Small Angle X-ray Scattering SAXS). Elle est à opposer à la diffusion dite de Bragg (plus généralement appelée diffraction) qui est une diffusion qui fait intervenir une périodicité des hétérogénéités de l'échantillon. Le SAXS permet d'obtenir des informations structurales comme la taille, le volume ou encore la morphologie des particules. Lors de la mise en œuvre de telles expériences, un faisceau X monochromatique est transmis à travers l'échantillon et le signal diffusé est collecté avec un détecteur en deux dimensions situé à grande distance (de l'ordre du mètre). Le signal à deux dimensions est ensuite converti par une moyenne radiale pour conduire à une courbe  $I(q)$  où  $q$  représente le vecteur d'onde de diffusion.



**Figure 4.1 :** Illustration des différents régimes dans un diagramme de diffusion X aux petits angles. Graphique extrait du livre *Rayons X et matière* 4<sup>3</sup>.

Comme l'illustre la Figure 4.1, il existe différents régimes dans un diagramme de diffusion. En regardant aux petites valeurs de  $q$ , nous sommes dans le régime de Guinier qui décrit

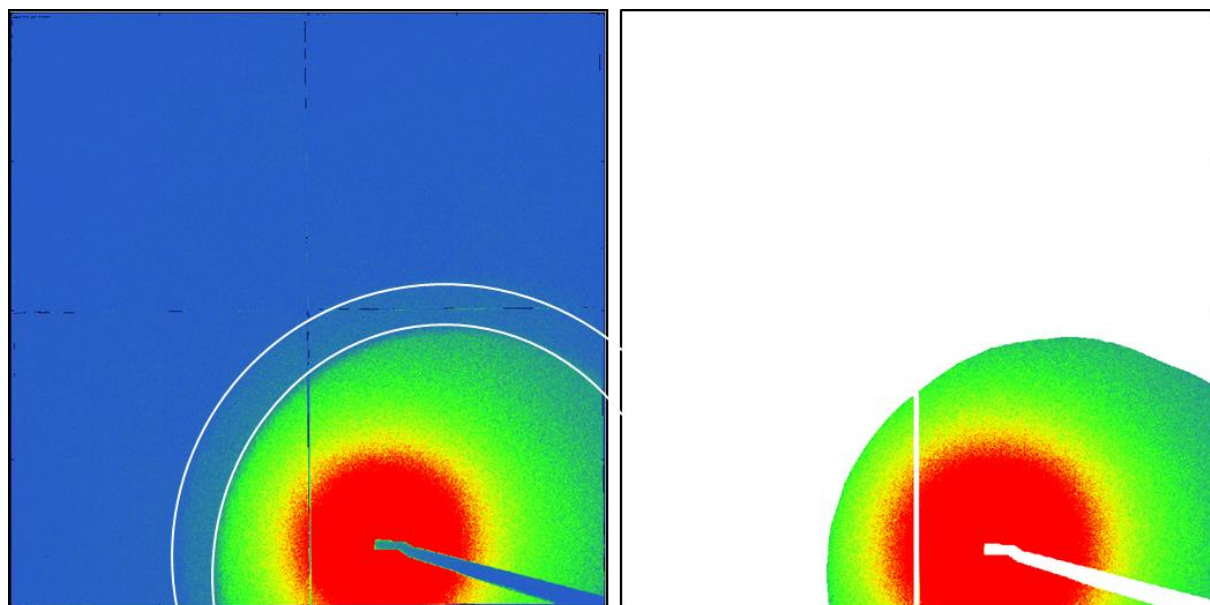


notamment des gros objets. Par opposition, pour les plus grands valeurs de  $q$ , proche du régime de diffraction, il y a le régime de Porod qui décrit des petits objets.

Nous avons travaillé sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL. Le rayonnement X utilisé pour nos expériences était de 15 keV. Le détecteur peut être placé entre 0,5 m et 5,5 m et nous avons réalisé nos expériences avec le détecteur placé à 1 m. La fenêtre de vecteur d'ondes  $Q$  obtenue par nos mesures est restreinte car nous avons été limités par l'utilisation du micro-onde. De ce fait, le traitement des données a été difficile et long.

## I- Extraction du signal et normalisations des données

Les données brutes obtenues lors des expériences SAXS sont des images 2D (Figure 4.2) où chaque pixel représente  $N$  photons déviés d'un angle  $\theta$  rapport au faisceau initial. La première étape consiste ainsi à appliquer un masque à l'image 2D pour enlever les pixels qui ne contiennent aucune information. Nous pouvons constater sur l'image de gauche de la Figure 4.2 qu'une ombre est présente sur nos données expérimentales (délimitée par les deux arcs de cercles blancs). La taille du cercle limite davantage les angles récupérés et donc le domaine de vecteur d'onde  $Q$ . En revenant sur la Figure 4.1, nous avons obtenu des données avec une partie du régime de Guinier et une partie de la région intermédiaire.



**Figure 4.2 : Application d'un masque pour conserver seulement les pixels qui contiennent un signal de diffusion.**

Soit  $R$  la distance entre le détecteur et l'échantillon (ici 1 mètre) et  $r$  la distance entre la tache centrale et le pixel considéré, il est possible de calculer l'angle de diffusion associé par :

$$\theta = \arctan \frac{r}{R} \quad (4.1)$$

Ensuite, cet angle de diffusion est relié au vecteur de diffusion  $q$  par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} * \sin \theta \quad (4.2)$$

On obtient finalement un diagramme de diffusion  $I(q)$  qui contient à la fois la diffusion liée au solvant, au réacteur utilisé et aux objets d'intérêts. Il faut donc soustraire les signaux du

solvant pour ne garder que ce qui nous intéresse. De plus, pour travailler en intensité absolue, un facteur de normalisation doit être appliqué aux données.

Pour trouver ce facteur de normalisation, on peut se servir du signal de l'eau pure :

$$I_{eau\ pure} = I_{eau\ dans\ le\ réacteur} - I_{réacteur\ vide} \quad (4.3)$$

$$K * I_{eau\ pure} = 1,62.10^{-2} cm^{-1} \quad (4.4)$$

Cette valeur de  $1,62.10^{-2} cm^{-1}$  pour le signal de l'eau pure a été reportée dans la littérature<sup>4</sup>.

Une fois cette constante de normalisation trouvée, il vient :

$$I(q)(cm^{-1}) = K * (I_{brute} - I_{eau\ dans\ le\ réacteur}) \quad (4.5)$$

## II- Modèle de Beaucage

Pour modéliser les courbes expérimentales dans la fenêtre de données, nous avons utilisé le modèle de Beaucage<sup>5</sup> donné ci-dessous :

$$I(q) = Ge^{-\frac{q^2 * Rg^2}{3}} + B * q^{-p} \quad (4.6)$$

Avec Rg le rayon de Giration (ou de Guinier) de l'objet diffusant considéré. Ce modèle est général et ne nécessite aucune hypothèse. Il s'agit de décomposer le signal de diffusion X en deux parties. La première partie est une gaussienne correspondant à une loi de type Guinier et sa contribution est plus importante pour les faibles valeurs de Q. La loi de puissance est une loi de type Porod qui intervient pour les plus grandes valeurs de Q. La valeur de l'exposant p peut donner des informations sur les objets considérés. Par exemple, des valeurs de 3 ou 4 sont caractéristiques d'objets denses. Des valeurs en dessous de 3 sont caractéristiques d'objets avec une porosité non nulle comme par exemple des agrégats.

A partir de la modélisation des données expérimentales, on obtient le rayon de giration Rg et la valeur de l'intensité à Q = 0. En combinant ces données, en supposant un mélange binaire homogène, avec le théorème de l'invariant qui permet d'obtenir la fraction volumique, nous pouvons extraire d'autres paramètres. Le théorème de l'invariant est donné par :

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) * q^2 * dq = 2\pi * (\Delta\rho)^2 * \phi * (1 - \phi) \quad (4.7)$$

Dans cette expression,  $\phi$  est la fraction volumique des objets diffusants définie comme le rapport entre le volume occupé par les objets et le volume total.  $\Delta\rho$  représente le contraste de densité de longueur de diffusion électronique. Ce terme est relié à la différence de densité électronique entre les objets considérés et le solvant :

$$\Delta\rho = r_e * \Delta\mu \quad (4.8)$$

Avec  $r_e$  le rayon classique de l'électron donné par  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2,8.10^{-13} cm^{-1}$

Et  $\Delta\mu$  le contraste de densité électronique en électrons/Å<sup>3</sup>

Nous avons supposé dans tout le travail que les espèces condensées d'étain ont une densité électronique constante et égale à celle du cristal, c'est-à-dire 1,8 électrons/Å<sup>3</sup>.

A partir de la fraction volumique obtenue par le théorème de l'invariant et la valeur de I(Q = 0), on obtient l'ensemble des équations données ci-dessous permettant de calculer le volume V des objets diffusants et  $\bar{n}$  le nombre d'objets par unité de volume.

$$\left\{ \begin{array}{l} I(Q=0) = n * \Delta l^2 = \bar{n} * (V * \Delta \rho)^2 \\ V = \frac{2\pi^2 * I(Q=0)}{Q} \\ \bar{n} = \frac{\phi^2 * \Delta \rho^2}{I(Q=0)} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

Le volume V obtenu est indépendant de l'hypothèse sur la densité électronique alors que le nombre d'objets par unité de volume fait intervenir  $\Phi$ , qui suppose une densité électronique constante. Nous allons maintenant évaluer les modélisations obtenues sur les données expérimentales.

### III- Vieillessement à température ambiante

Cette partie concerne le suivi cinétique à température ambiante de la solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pendant 7 h 30 et fait donc référence à la partie II-1.3) du Chapitre 3.

#### 1) Choix du $q_c$

Les données aux grands angles étant absentes, l'extraction de la fraction volumique des données nécessite de prendre des précautions. La Figure 4.3 présente un exemple d'un ajustement d'un diagramme de diffusion par un modèle de Beaucage. Rapidement, on se rend compte que des écarts existent entre le modèle et la courbe expérimentale (marqués par des cercles rouges). Notamment, la courbe rouge est au-dessus de la courbe expérimentale pour les plus grands angles et malgré le fait que l'écart semble léger (on est tout de même en échelle logarithmique), cela peut avoir de grosses répercussions sur le calcul de l'invariant qui se calcule de 0 à  $+\infty$  (amener une incertitude jusqu'à 50%).

Une astuce consiste à séparer l'intégrale en deux parties en coupant les données à partir d'une valeur critique de q. On se retrouve alors avec deux intervalles :

- Pour  $q < q_c$  :  $Q_{\text{low}} = \int_0^{q_{\text{cutoff}}} I(q) q^2 dq$
- Pour  $q > q_c$  :  $Q_{\text{high}} = Bq^{-4}$

L'expression pour les grandes valeurs de q est une loi de Porod caractéristique d'un objet dense lisse (typiquement une sphère). La difficulté réside ici dans le choix de la valeur de  $q_c$ . Nous avons supposé que cette valeur de  $q_c$  est la même pour tous les temps de réaction. Ensuite, les courbes obtenues ont permis de retenir certaines valeurs (Figure 4.4). Toutes les courbes au-dessus de la courbe théorique ne sont pas retenues (ou qui s'en approchent). Finalement, nous avons retenu  $q_c \geq 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  car c'est la valeur à partir de laquelle le choix de la valeur de q critique n'impacte plus les données et les évolutions temporelles des paramètres.

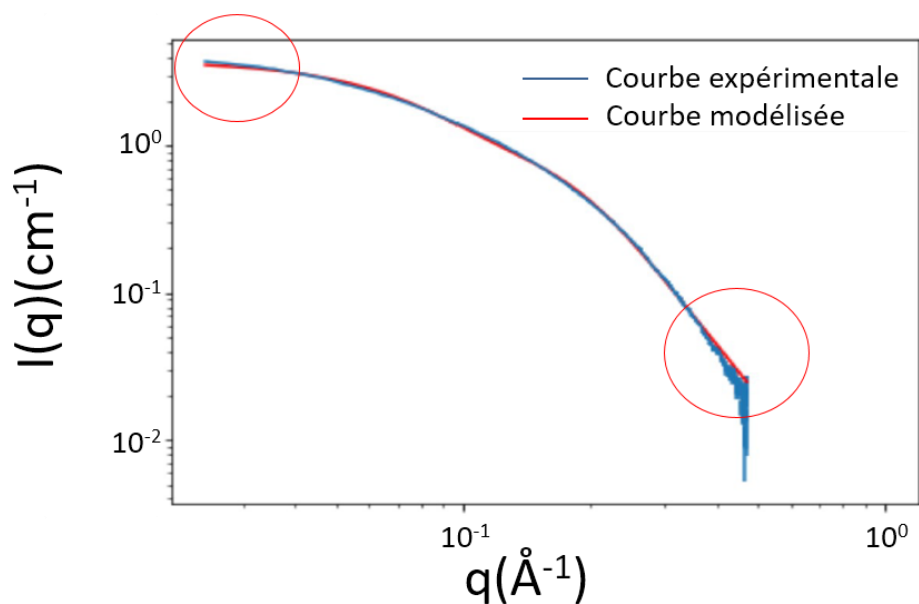


Figure 4.3 : Exemple de fit de Beaucage sur les données expérimentales. Les cercles rouges indiquent des zones où il y a un écart entre la courbe expérimentale et la courbe extraite du modèle.

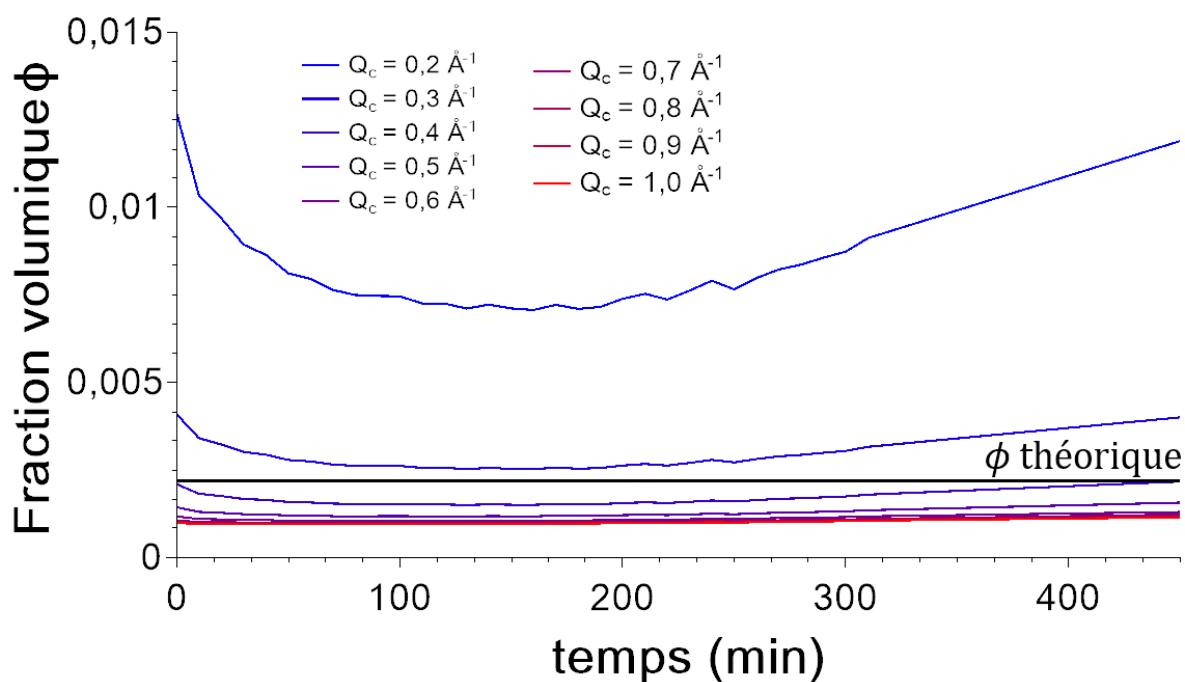


Figure 4.4 : Fraction volumique calculée en fonction du choix de la valeur du  $q_c$ .

Nous avons vu dans cette partie que les modélisations sont ainsi sujettes à des incertitudes notamment à cause de la fenêtre de données restreintes. Pour finir sur le suivi cinétique à température ambiante, nous allons maintenant évaluer certaines hypothèses évoquées dans le Chapitre 3.

## 2) Vérification de l'hypothèse que les particules sont indépendantes

Les analyses SAXS réalisées sont valables si les particules en solution sont indépendantes entre elles, c'est-à-dire qu'elles ne subissent pas d'interactions électrostatique ou de type Van der Waals (VdW).

Pour vérifier cela, il faut essayer d'évaluer la distance entre deux particules et le comparer à la longueur de Bjerrum qui correspond à la longueur à laquelle l'énergie d'interaction électrostatique est égale à  $k_bT$ .

### 1- Calcul de la longueur de Bjerrum

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 * \epsilon_r * k_B T} \quad (4.10)$$

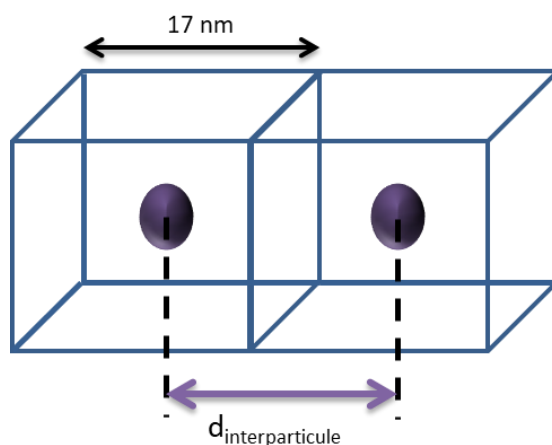
En se plaçant à  $T = 298$  K et dans l'eau ( $\epsilon_r = 78,5$ ), on obtient une longueur de Bjerrum de 0,71 nm

### 2- Estimation de la distance moyenne entre deux particules

Un calcul simple peut tout d'abord être effectué. On peut calculer une unité volumique à partir du nombre d'objets diffusants par unité de solution. En regardant la courbe bleue de la Figure 12 du Chapitre 3, il y a  $2 \times 10^{17}$  objets dans  $1 \text{ cm}^3$  au maximum. On a donc :

$$\text{Unité volumique} = \frac{\text{Volume tot}}{\text{Nombre d'objets}} = \frac{1 \times 10^{21} (\text{nm}^3)}{2 \times 10^{17}} = 5000 \text{ nm}^3$$

En considérant des unités volumiques cubiques, on obtient des cubes d'environ 17 nm de côté. Si on place une particule au centre du cube, on a donc le schéma suivant :



**Figure 4.5 : Schéma de la distance interparticulaire dans les conditions de notre solution.**

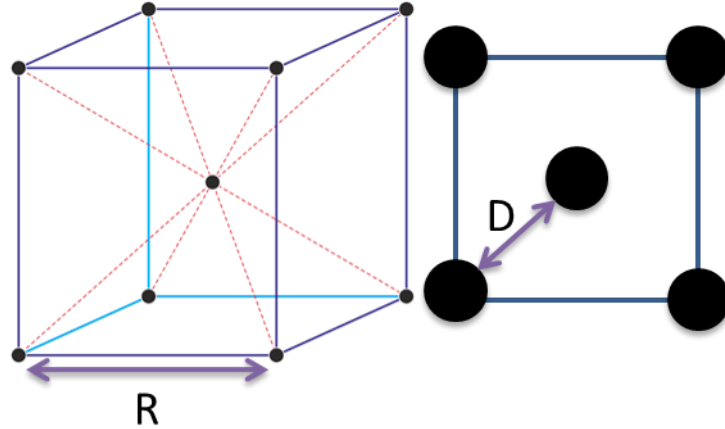
En prenant les deux volumes extrêmes de la courbe rouge de la Figure 12 du Chapitre 3 soit  $6000 \text{ \AA}^3$  et  $10\,000 \text{ \AA}^3$ , on trouve des rayons de particules de 1,1 nm et 1,3 nm respectivement soit finalement des distances moyennes 14,8 nm et 14,4 nm. Ces distances sont largement plus grandes la longueur de Bjerrum donc il n'y a pas d'interaction électrostatique *a priori* et *a fortiori* d'interactions de VdW.

En faisant un calcul en partant de la fraction volumique dans une structure cubique centrée par exemple, on a alors :

$$\phi = \frac{V_{particules}}{V_{liquide}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{(R+2r)^3} \quad (4.11)$$

En isolant R, on obtient :

$$R = \left( \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3\phi}} - 2 \right) * r \quad (4.12)$$



**Figure 4.6 :** Estimation de la distance interparticulaire à partir d'une structure cubique centrée (à gauche). Vue selon la grande diagonale du cube (à droite)

En regardant la grande diagonale du cube, on a :

$$2D + 4r = \sqrt{3} * (R + 2r)$$

$$D = \frac{\sqrt{3}}{2} * (R + 2r) - 2r$$

En remplaçant R par son expression puis en simplifiant :

$$D = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} * \sqrt[3]{\frac{8\pi}{3\phi}} - 2 \right) * r \quad (4.13)$$

Avec les valeurs numériques de 0,0021 pour la fraction volumique et  $r = 1,1$  nm, on trouve une distance de 12,9 nm. Une distance toujours plus grande que la longueur de Bjerrum donc les particules sont suffisamment diluées dans les conditions utilisées ici.

### 3) Hypothèse des particules ellipsoïdales

Pour essayer de résoudre les incohérences entre les données obtenues du rayon de giration et du volume, nous avons considéré le scénario d'objets denses anisotropes de type ellipsoïdes. Deux cas de figures existent pour ces ellipsoïdes : soit  $a < c$  et dans ce cas les ellipsoïdes sont prolates soit  $a > c$  et les ellipsoïdes sont oblates (voir la Figure 4.7). Dans la suite, les objets prolates seront assimilés à des aiguilles et les oblates à des pastilles. On a alors les équations suivantes :

$$\begin{cases} V = \frac{4}{3} \pi abc \\ Rg^2 = \frac{1}{5} * (a^2 + b^2 + c^2) \end{cases} \quad (4.14)$$



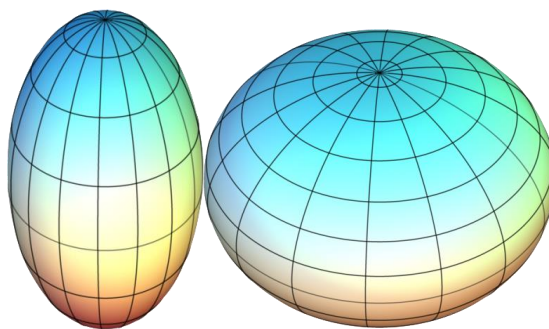
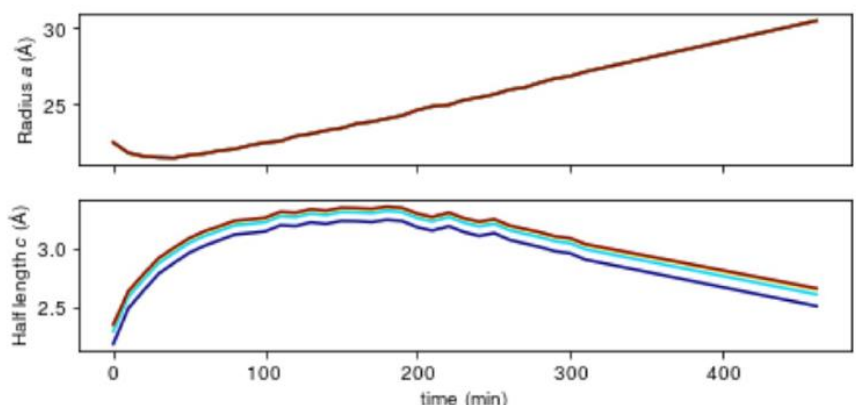


Figure 4.7 : Ellipsoïdes prolates à gauche et oblate à gauche

En considérant les aiguilles ( $a > c$ ) tout d'abord, on obtient des longueurs de 150 nm par 3 angströms ce qui est totalement déraisonnable avec la microscopie.

Ensuite, en considérant l'autre cas de figure, on obtient la courbe suivante :



On se ramène à des valeurs plus raisonnables de taille. Les valeurs sont de l'ordre de 4-5 nm par 0,4-0,5 nm. Si on suppose que les résultats trouvés sont correct, cela signifie que l'épaisseur de l'objet correspond à peu près à 1,5 maille selon  $c$  (les paramètres de maille du  $\text{SnO}_2$  rutile sont de  $a = 0,47$  nm et  $c = 0,318$  nm).

En comparant avec la Cryo-MET (Figure 5 du Chapitre 3), faite après 2-3 h de vieillissement, les valeurs de taille semblent surestimées puisque la taille estimée des particules est de 1,9 nm. De plus, la diffraction des rayons X montre la présence de composantes périodiques selon les trois directions de l'espace ce qui est incompatible. Nous n'avons pas retenu cette hypothèse

#### IV- Cinétique sans acide

Cette partie concerne la synthèse assistée par micro-ondes de la solution de  $\text{SnCl}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 min et fait donc référence à la partie III-1.3) du Chapitre 3.

##### 1) Ajustement par un modèle de Beaucage modifié

Le modèle de Beaucage tel qu'il est présenté dans l'équation (4.3) n'est absolument pas satisfaisant pour modéliser les courbes expérimentales notamment pendant la rampe de température, où le système évolue beaucoup trop. Les paramètres G et B qui apparaissent dans le modèle sont quelconques et peuvent être ajustés par n'importe quelle valeur. Une astuce pour améliorer la qualité des ajustements est de contraindre le système. Pour cela, nous avons utilisé la proposition d'Hammouda<sup>6</sup> qui exprime B en fonction de G.

Ainsi dans le modèle d'Hammouda, on pose :

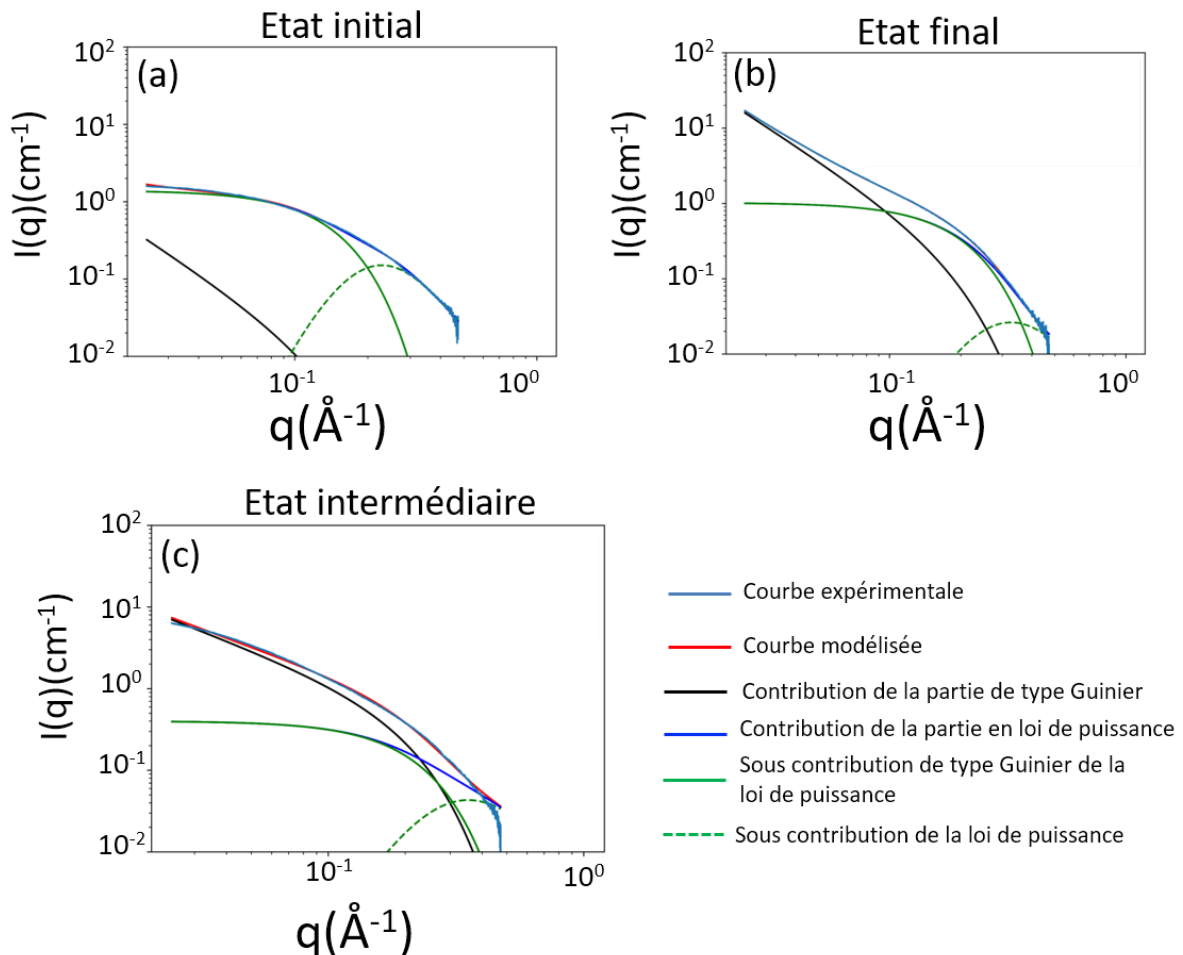
$$I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 * Rg^2}{3}\right) \text{ pour } q \leq q_1 \quad (4.15)$$

$$I(q) = B_{Hammouda} * q^{-p} \text{ pour } q \geq q_1 \quad (4.16)$$

Avec :

$$\begin{cases} q_1 = \frac{1}{Rg} * \left(\frac{3p}{2}\right)^{1/2} \\ B_{Hammouda} = G \exp\left(\frac{-q_1^2 Rg^2}{3}\right) * q_1^p \end{cases} \quad (4.17)$$

En utilisant ce modèle, les données sont bien ajustées pour les données initiales et les données aux temps longs comme le montrent la Figure 4.8-(a) et (b) ci-dessous :



**Figure 4.8 :** Exemples de modélisations des diagrammes de diffusion pour trois temps : (a) état initial, (b) état final et (c) état intermédiaire pendant la rampe de température. La somme des deux courbes vertes donne la courbe bleu ( $I(q) = B_{Hammouda} * q^{-p}$ ) et la courbe noire correspond à la contribution  $I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 * Rg^2}{3}\right)$ .

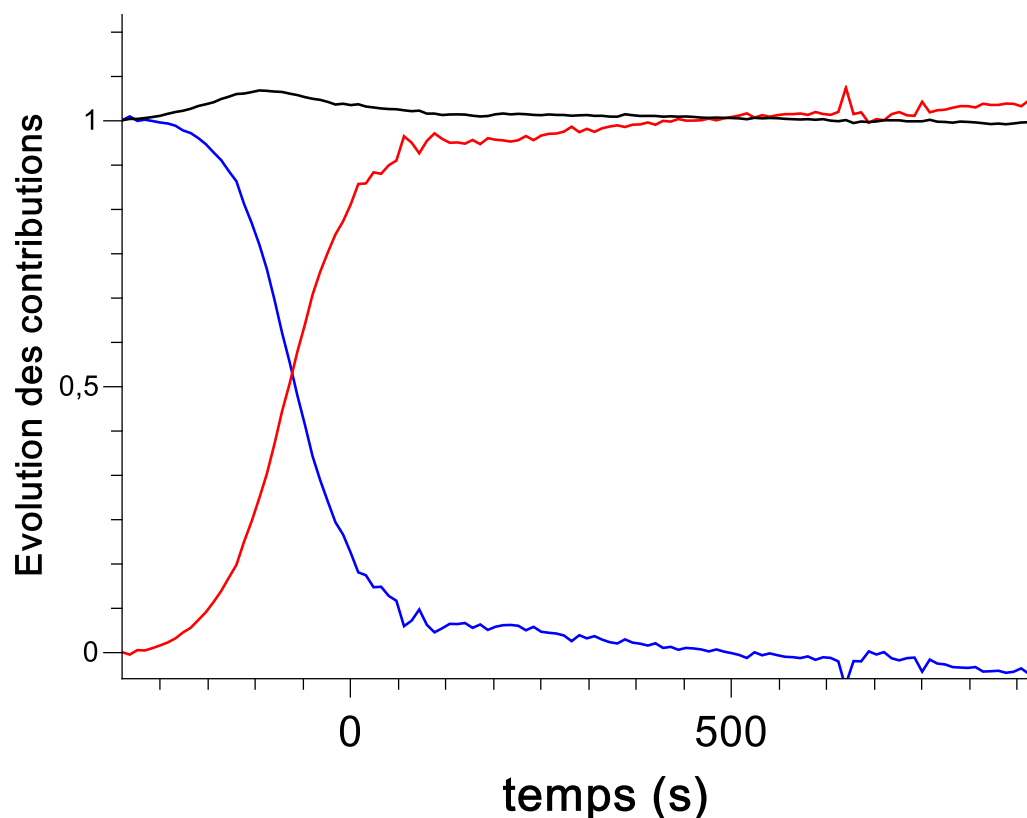
Par contre, aux temps intermédiaires (Figure 4.8-(c)), le système évolue fortement et le modèle n'est pas vraiment satisfaisant. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une analyse par combinaison linéaire pour décrire tous les temps de la réaction.

## 2) Analyse par combinaison linéaire

Par cette approche, l'intensité du signal peut être décrit à tout temps  $t$  par :

$$I(Q) = a * I(t = 0) + b * I(t = \infty) \quad (4.18)$$

Autrement dit, chaque diagramme peut se décrire comme la somme pondérée par les coefficients  $a$  et  $b$  de deux contributions choisies à  $t = 0$  s et à un temps long où le système n'évolue plus. Au départ, nous avons supposé que la fraction volumique était constante mais nous avons obtenu de mauvais résultats puisque la somme des coefficients  $a$  et  $b$  était supérieure à 1 pour les états intermédiaires (voir Figure 4.9-courbe noire). Nous avons finalement montré de manière indirecte que la fraction volumique augmente au cours du temps.



**Figure 4.9 :** Evolution temporelle du poids de chaque contribution dans les diagrammes de diffusion X modélisés correspondant à la cinétique de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chauffée à  $80^\circ \text{C}$ . La courbe **bleue** correspond à la contribution  $I(t = 0 \text{ s})$  tandis que la **rouge** représente celle de  $I(t = \infty)$ . La courbe noire est la somme des deux.

Nous avons alors laissé la fraction volumique évoluer au cours de la réaction :

$$\phi = \alpha \phi_0 + \beta \phi_\infty \quad (4.19)$$

En écrivant la fraction volumique de cette façon, cela permet aux objets initiaux d'apparaître au cours de la réaction. Les fractions volumiques sont calculées à partir du modèle modifié de Beaucage et imposent donc de choisir un  $q_c$ . Du coup, nous avons choisi :

$$\phi_i (q_c = 0,5 \text{ \AA}^{-1}) \leq \phi_i \leq \phi_i (q_c = 1 \text{ \AA}^{-1}) \quad (4.20)$$

Une grande quantité de courbes, issues de la modélisation, ont été obtenues par cette approche. Du coup, nous avons sélectionné les courbes selon trois critères :

- ✚ Toutes les courbes décrivant une fraction volumique qui devient supérieure à la fraction théorique n'ont pas été considérées.
- ✚ Toutes les courbes présentant un overshoot aux temps intermédiaires n'ont pas été considérées.
- ✚ La batterie de courbe a été restreinte en restreignant la valeur finale de fraction volumique autour du rendement de la réaction (84 %) à plus ou moins 5 %.

## Annexe 5 : Catalyse

### I- Conditions du test catalytique

#### 1) Catalyse à température ambiante (Conditions 1)

Le protocole expérimental et les conditions choisies pour les tests catalytiques sont donnés ci-dessous :

*Une masse de 50 mg de catalyseur préalablement tamisée (fraction entre 150  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ ) est placée dans un réacteur tubulaire en U, en verre (diamètre interne 6 mm), et entourée de laine de verre. Une purge du réacteur de 20 min sous hélium est tout d'abord réalisée. Ensuite, un traitement réducteur sous flux de  $\text{H}_2$  (50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 200  $^\circ\text{C}$  pendant 1 h avec une rampe de température de 120  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) est réalisé. Après retour à température ambiante, le réacteur est une nouvelle fois purgé sous hélium pendant 20 min. Le réacteur est alors placé dans un bain thermostaté à  $T = 20^\circ\text{C}$ .*

*Le test catalytique est réalisé avec le mélange de gaz suivant ( $D_{\text{total}} = 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) :*

*✚ 1,50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de CO soit 1% du mélange*

*✚ 13,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  soit 9% du mélange*

*✚ 135  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de He soit 90% du mélange*

*Le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres électroniques Brook<sup>®</sup> 5850 Tr et l'analyse des résultats se fait par un micro-chromatographe en phase gazeuse (Varian CP4900). Avant chaque test catalytique, 5 mesures sont réalisés en by-pass pour déterminer précisément le pourcentage de CO dans le milieu réactionnel. Le test est finalement lancé pendant 15h avec une analyse du mélange de gaz en sortie de réacteur toutes les 3 minutes.*

L'objectif est de pouvoir discriminer les catalyseurs entre eux et donc de trouver des conditions de réaction pour lesquelles les catalyseurs présentent une conversion catalytique du CO raisonnablement élevée. Les conditions choisies pour cette étude catalytique ont été optimisées sur le catalyseur à base d'or supporté sur  $\text{TiO}_2$  P25. Le traitement réducteur effectué avant test est exactement le même que celui qui est utilisé avant les caractérisations des catalyseurs.

#### 2) Catalyse sur les échantillons préparés par photo-dépôt (Conditions 2)

Les échantillons obtenus ne présentent aucune activité à température ambiante. Nous avons donc réalisé un test catalytique en température comme décrit ci-dessous :

*50 mg d'échantillon, tamisé au préalable (fraction entre 125  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ ), est placé dans un réacteur tubulaire en U, en verre (diamètre interne 6 mm), et entourée de laine de verre. Le réacteur est tout d'abord purgé 30 min sous He. Ensuite, l'échantillon est soumis au mélange de gaz et chauffé entre  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $T = 300^\circ\text{C}$  (rampe de température de 120  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ).*

*Le mélange de gaz est le suivant ( $D_{\text{total}} = 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) :*

*✚ 1,50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de CO soit 1% du mélange*

*✚ 13,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  soit 9% du mélange*

✚ 135 mL.min<sup>-1</sup> de He soit 90% du mélange

Le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres électroniques Brook<sup>®</sup> 5850 Tr et l'analyse des résultats se fait par micro-chromatographie en phase gazeuse (Varian CP4900) Avant chaque début de test, 5 mesures sont réalisés en by-pass pour déterminer précisément le pourcentage de CO dans le milieu réactionnel. Le mélange de gaz en sortie de réacteur est analysé toutes les trois minutes (ce qui équivaut à tous les 6 °C).

## II- Activité catalytique et fréquence de rotation

D'un point de vue industriel, un catalyseur doit être performant, sélectif et durable pour une réaction donnée. L'activité, la sélectivité et la stabilité sont ainsi les points essentiels pour évaluer un catalyseur et le comparer à d'autres. Dans le cadre de l'oxydation de CO, il n'y a qu'un seul produit de réaction donc la sélectivité ne sera pas discutée dans le manuscrit.

L'activité catalytique correspond à la vitesse de réaction ramenée à une caractéristique du catalyseur comme la surface ou la masse de métal. Une activité catalytique élevée est évidemment souhaitée et plus celle-ci est élevée, plus la quantité de catalyseur engagée est faible. De plus, plus l'activité est importante, plus les conditions de réactions sont généralement douces. La fréquence de rotation (turnover frequency TOF en anglais) est recommandée pour évaluer précisément l'activité d'un catalyseur puisqu'il correspond aux nombres d'actes catalytiques pour un site donné par unité de temps.

Dans le cadre de ce manuscrit, les expressions utilisées sont résumés ci-dessous :

### 1) Conversion

$$\text{Conversion (CO)} = \frac{\text{Quantité de CO}_2 \text{ produit}}{\text{Quantité de CO introduite}} \quad (5.1)$$

### 2) Activité catalytique

L'activité est exprimée par rapport à la masse d'or contenue par le catalyseur et elle est définie comme suit :

$$\text{Activité (mol. s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{métal}}^{-1}) = \frac{n_{\text{CO}_2} \text{ (mol.s}^{-1})}{m_{\text{catalyseur}} \cdot \% \text{ massique d'or}} \quad (5.2)$$

$$\text{Activité (mol. s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{métal}}^{-1}) = \frac{\% \text{ CO}_2 \text{ produit} \cdot Q \cdot P}{RT \cdot m_{\text{catalyseur}} \cdot \% \text{ massique d'or}} \quad (5.3)$$

Avec Q = 2,5x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> le débit réactionnel, P la pression atmosphérique.

### 3) Fréquence de rotation

Pour calculer la fréquence de rotation, il faut ramener l'activité à une quantité de sites actifs. En supposant que tous les atomes d'or sont actifs, on peut calculer la dispersion de l'échantillon défini par :

$$D = \frac{\text{Nombre d'atomes de surface}}{\text{Nombre d'atomes total}} = \frac{\rho_{\text{site}} \cdot 4\pi r^2}{Na \cdot \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}} \quad (5.4)$$

Ce qui amène après développement

$$D = 10^{21} \frac{6 \cdot M_{\text{Au}} \cdot \rho_{\text{site}}}{d \cdot \rho_{\text{Au}} \cdot Na} \quad (5.5)$$



Avec  $M_{Au}$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) la masse molaire de l'or ;  $\rho_{\text{site}}$  ( $\text{atomes}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) la densité d'atomes métalliques de surface ;  $d$  (nm) la taille moyenne des nanoparticules d'or déterminée par microscopie électronique ;  $\rho_{Au}$  la masse volumique de l'or ( $19.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et  $N_A$  ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) le nombre d'Avogadro.

La densité d'atomes de surfaces peut être estimée à partir des surfaces parfaites d'or (qui cristallise dans un système cubique à faces centrées). On trouve  $12 \text{ atomes}\cdot\text{nm}^{-2}$  pour la face (100) et  $17 \text{ atomes}\cdot\text{nm}^{-2}$  pour une face (111).

On en déduit finalement la fréquence de rotation :

$$TOF (s^{-1}) = \frac{\text{Activité} \cdot M_{Au}}{D} \quad (5.6)$$

## Références :

- (1) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
- (2) Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. Size Tailoring of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 877–882.
- (3) Gibaud, A.; Chavez-panduro, A. E.; Beuvier, T.; Fernandez Martinez, M.; Breiby, D. W. Les Rayons X Aux Petits Angles. In *Rayons X et matière 4*; ISTE editions, 2011; pp. 49–84.
- (4) Zemb, T.; Taché, O.; Né, F.; Spalla, O. Improving Sensitivity of a Small Angle X-Ray Scattering Camera with Pinhole Collimation Using Separated Optical Elements. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2456–2462.
- (5) Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *28*, 717–728.
- (6) Hammouda, B. Analysis of the Beaucage Model. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1474–1478.

## Résumé :

Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé de stimuli originaux, les micro-ondes et la lumière, pour l'élaboration d'hétérostructures or/oxyde en solution aqueuse. Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé des nanoparticules de supports oxydes ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ ) de tailles et de morphologies contrôlées. Des particules isotropes et des nanobâtonnets de  $\text{CeO}_2$  ont été obtenues. Des nanoparticules d'anatase et de rutile, avec des morphologies variées, exposant différentes faces cristallines, ont été synthétisées. Des synthèses simples, dans l'eau, ont permis de préparer des nanoparticules isotropes de  $\text{SnO}_2$  tandis que l'utilisation d'un milieu acide promeut l'obtention de particules allongées. Pour élucider la différence de mécanismes, une étude *in situ* combinant la diffusion et la spectroscopie d'absorption X, au sein d'un four à micro-ondes, a permis de dresser un tableau d'ensemble des mécanismes de formation des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  en solution aqueuse. Un protocole de synthèse en flux continu de  $\text{SnO}_2$  a également développé permettant la production significative de matériaux. Finalement, en utilisant la diversité des morphologies de  $\text{TiO}_2$  obtenues, nous avons réalisé la préparation de catalyseurs  $\text{Au/TiO}_2$  pour l'oxydation de CO par deux méthodes : le dépôt-précipitation à l'urée (DPU) et le photo-dépôt. Le DPU a permis d'obtenir des catalyseurs présentant des performances comparables à leurs homologues préparés sur  $\text{TiO}_2$  commerciaux et de mettre en évidence un effet potentiel des faces cristallines du support. La méthode par photo-dépôt a également permis de préparer des nanoparticules d'or de tailles comparables à la méthode DPU. Des conclusions préliminaires, sur le mécanisme intervenant lors de ce photo-dépôt, ont finalement été proposées.

Mots clés : Synthèses assistées par micro-ondes, nanoparticules d'oxydes, étude *in situ*, hétérostructures or/oxyde, oxydation de CO

## Microwave coupled with a UV source of nanomaterials for catalysis applications

### Abstract :

The main objective of this study was to carry the one step synthesis of metal/oxide heterostructures combining microwave and UV irradiation. During this work, we prepared nanoparticles of high industrial potential oxides ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$ ) with a precise control of the size and morphology. Isotropic particles and nanorods of  $\text{CeO}_2$  were first synthesized. Then, a large variety of anatase and rutile nanoparticles, with specific crystalline faces were obtained. Syntheses of  $\text{SnO}_2$  were finally developed, without or with HCl, to obtain isotropic and elongated nanoparticles respectively. To understand the fundamental difference between formation mechanisms of  $\text{SnO}_2$ , we performed an *in situ* study, in our microwave apparatus, combining small angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy. We were able to give new insights on the formation of these nanoparticles in aqueous solutions. We developed then the first microwave assisted continuous flow synthesis of  $\text{SnO}_2$  to produce significant amount of materials. Finally, we used the synthesized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles as support to prepare gold catalysts with two different methods: the deposition-precipitation with urea (DPU) and the photodeposition. DPU provided as active nanocatalysts as equivalent catalysts prepared with commercial  $\text{TiO}_2$ . We highlighted a potential impact of crystalline faces of the support. Finally, the photodeposition method led to similar supported gold nanoparticles size range as the DPU. We proposed preliminaries conclusions on the mechanism of the photodeposition.

Keywords : microwave synthesis, oxide nanoparticles, *in situ* study, metal/oxide heterostructure, CO oxidation