

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2. 1 Synthèse des nanoparticules

2. 1. 1 Synthèse des nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 par la méthode des deux-phases.

La méthode des deux-phases, appelée aussi méthode de Brust, consiste en un mélange de deux phases immiscibles contenant chacune une partie des réactifs qui, lors du contact des deux phases, réagissent en présence d'un tensioactif permettant de stabiliser les nanoparticules en formation. Pour la synthèse de TiO_2 et ZrO_2 , nous avons suivi la procédure décrite par Pan et al [78]. La phase organique est constituée de toluène, alcoxyde de métal et tensioactif. La phase aqueuse est composée d'eau et de tertbutylamine. Les deux phases sont mélangées puis mises dans un autoclave bien étanche, le tout étant placé dans une étuve à 180°C pour la synthèse de TiO_2 et à 210°C pour la synthèse de ZrO_2 . Après 16h de réaction, l'autoclave est refroidi et le mélange réactionnel est récupéré. La séparation des deux phases permet de récupérer les nanoparticules dispersées dans la phase organique.

2. 1. 2 Lavage à l'éthanol, séchage et calcination.

Les nanoparticules contenues dans le toluène (phase organique) sont récupérées par ajout de l'éthanol anhydre. Un précipité[†] est formé puis séparé du reste de la solution par centrifugation. Le solide récupéré est dispersé une nouvelle fois dans le toluène, cette opération pouvant être répétée plusieurs fois.

2. 1. 3 Synthèse des nanoparticules d'or

[†] Le terme précipitation est largement utilisé dans la littérature pour décrire l'apparition de trouble dû à l'agrégation des nanoparticules. La précipitation, dans ce contexte, n'a rien à voir avec le concept classique qui décrit la formation de solide suite à la sursaturation du milieu par ajout d'agent de précipitation. Il s'agit plutôt de nanoparticules solides bien formées, ayant une surface hydrophobe, qui s'agrègent pour diminuer leur surface de contact avec le milieu devenu polaire suite à l'ajout d'un excès d'alcool.

La méthode des deux-phases permet également de synthétiser des nanoparticules d'or à température ambiante (procédure de Brust [79]). Le précurseur d'or utilisé (tétrachloroaurate d'hydrogène trihydraté : HAuCl_4) est très soluble dans l'eau. Le transfert des ions AuCl_4^- vers la phase organique (toluène) est réalisé par une amine tertiaire, le bromure de tétrabutylammonium. L'eau contenant le précurseur d'or est mélangée avec le toluène contenant l'amine tertiaire avec une forte agitation, après une heure d'agitation les deux phases sont séparées. Le dodécane-thiol est alors ajouté comme tensioactif à la phase organique et la réduction du tétrachloroaurate AuCl_4^- est effectuée par l'ajout d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium NaBH_4 fraîchement préparée. Après une heure d'agitation, les deux phases sont séparées et les nanoparticules d'or sont précipitées à l'éthanol puis dispersées dans le toluène.

2. 1. 4 Synthèse des nanoparticules de cuivre.

Les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées en milieu organique, à l'aide d'une méthode mise au point dans notre laboratoire. Elle consiste en la solubilisation du précurseur du cuivre (acétate de cuivre monohydraté : $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, H_2O) dans le toluène à 60°C en présence de l'oleylamine et de l'acide oléique. Un excès du réducteur organique (borohydrure de tétrabutylammonium) est ajouté au mélange pour donner lieu à une solution incolore due à la présence d'un complexe de cuivre. L'ajout de l'éthanol entraîne la décomposition de ce complexe et permet la réduction du cuivre en milieu organique par BH_4^- . Les nanoparticules de cuivre sont précipitées par l'ajout de l'éthanol puis redispersées dans le toluène. (Les quantités employées sont détaillées dans l'annexe)

2. 1. 5 Mélange de plusieurs types de nanoparticules

La préparation de systèmes composites est obtenue par le mélange de différentes dispersions de nanoparticules dans des proportions désirées. Les systèmes préparés sont typiquement composés de nanoparticules métalliques et de nanoparticules d'oxydes de métaux (Au/TiO_2 , Au/ZrO_2 , Cu/TiO_2 , Cu/ZrO_2 , $\text{Au}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $\text{Au}/\text{Cu}/\text{ZrO}_2$). Ces dispersions homogènes et transparentes sont ensuite séchées puis calcinées à 525°C .

2. 1. 6 Calcination

Tous les produits synthétisés sont séchés à l'étuve à 90°C. À ce stade ils contiennent encore du tensioactif qui sera éliminé par calcination à 525°C sous air (2h pour la montée de température et 2h pour l'isotherme).

Remarque : Les quantités de produits chimiques utilisées ainsi que les valeurs d'autres paramètres sont détaillés dans l'annexe.

2. 2 Méthode de caractérisation

2. 2. 1 La volumétrie d'azote

Basée sur le phénomène d'adsorption de l'azote sur une surface solide, cette technique permet à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de calculer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Les points des isothermes d'adsorption et de désorption représentent les quantités d'azote adsorbées (V) en fonction de la pression relative $\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

Cette technique permet de déterminer plusieurs caractéristiques d'un solide à savoir : la surface spécifique, le volume total des pores et la distribution des tailles des pores. Plusieurs modèles ont été élaborés pour exploiter les données recueillies. Brunauer, Emmett et Teller ont proposé un modèle basé sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sont énergétiquement identiques;
- L'absence d'interaction entre les molécules adsorbées;
- L'adsorption d'un nombre infini de couche dont les vitesses d'adsorption et désorption sont égales à l'équilibre.
- À partir de la seconde couche l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction E_l .

Ces hypothèses leur ont permis de déduire l'équation de BET :

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2-1)$$

Où

V : volume d'azote adsorbé

V_m : volume d'azote mesuré dans des conditions spécifiées de température et de pression et correspondant à l'adsorption d'une monocouche complète d'azote.

P : pression de l'azote.

P_0 : pression de saturation à la température de l'isotherme.

C : constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_l , à la température T de l'adsorption selon la relation :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad (2-2)$$

R étant la constante molaire des gaz.

En traçant la droite de $\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1-\frac{P}{P_0}\right)}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ on déduit V_m à partir de la pente et

de l'ordonnée à l'origine. La surface spécifique en m^2/g est égale alors à :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot S_{N_2} \cdot N_A}{V_M} \quad (2-3)$$

Où V_m est la capacité de la monocouche mesurée à température et pression et normale (TPN) en m^3/g , N_A le nombre d'Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_M le volume molaire du N_2 à TPN ($0.0224 \text{ m}^3/\text{mol}$) et S_{N_2} l'aire occupée par une molécule d'azote à la température de l'analyse ($1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$), c'est-à-dire à 77K.

La plage des pressions relatives prise pour tracer la droite est comprise entre 0.05 et 0.3 (plage de validité du modèle BET). La distribution de taille des pores est calculée par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda). Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les pores et utilise dans ses calculs l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma V_l}{r_k RT} \quad (2-4)$$

γ , V_M et r_k sont respectivement la tension superficielle, le volume molaire de l'adsorbant liquide à la température d'adsorption et r_k le rayon de courbure du ménisque liquide.

Le volume total des pores est déterminé à partir du volume adsorbé à TPN à P/P_0 transformé en volume liquide.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-1 qui dispose d'une station de dégazage permettant de nettoyer la surface du solide en éliminant l'humidité et tous les autres gaz adsorbés (N_2 , O_2 , ...). Les échantillons sont dégazés sous vide à 170°C pendant 5h puis connectés à la station d'analyse où sont effectuées les mesures d'adsorption-désorption à 77K.

2. 2. 2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Il permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, joints de grains, phases amorphes, etc. Les techniques de microscopie électronique à transmission et de diffraction d'électrons sont souvent combinées pour l'étude de matériaux cristallisés.

Un MET est composé principalement de :

- Système de pompes à vide,
- Système de refroidissement à azote ;
- Canon à électrons composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons ;
- Colonne optique électronique contenant des lentilles magnétiques et des diaphragmes ;
- Porte échantillon ;
- Détecteur d'électrons ;

Le faisceau électronique, extrait d'un filament puis accéléré au niveau du canon, est focalisé sur l'échantillon par un système de lentilles magnétique, le faisceau étant plus au moins absorbé suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon. Les électrons pouvant être traités comme des particules ou des ondes, la physique de la formation de l'image devient analogue à celle de l'optique photonique. En plaçant un détecteur dans le plan de l'image, on obtient, par transparence, une image de la zone irradiée. La technique peut aussi fonctionner en mode diffraction en se plaçant dans le plan focal. Par une simple action sur la tension dans les lentilles magnétiques, on obtient des clichés de diffractions semblables à ceux de Laue.

Les images MET ont été obtenues en utilisant un appareil JEOL JEM 1230 opérant à 120 kV. Les échantillons des solutions colloïdales ont été préparées en déposant une petite goutte (~ 50 µL) sur une grille de nickel et Formvar de 200 mesh. Après évaporation du solvant, la grille est prête pour l'observation.

2. 2. 3 Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_o , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion (loi de Descartes : angle de réflexion égal à l'angle d'incidence). Dans ces conditions, la différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est la même quels que soient les points de ces plans considérés. En particulier entre deux points O et O' situés sur une même normale aux plans (hkl), la différence de marche se déduit de la Figure 2-1 par l'équation :

$$\delta = HO' + O'K = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2-5)$$

Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux rayons soit un multiple de la longueur d'onde λ , ce que traduit la loi de Bragg. Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl) . La méthode des poudres utilise une longueur d'onde λ fixe et un angle θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réfraction, peut être inclus dans la distance d .

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2-6)$$

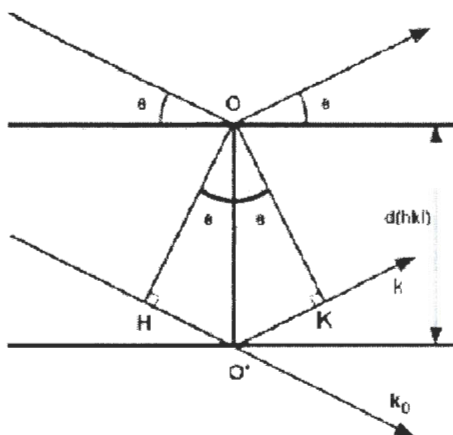


Figure 2-1. Différence de marche donnant lieu à la loi de Bragg.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un appareil Siemens D5000 utilisant le rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Un balayage est fait sur l'intervalle 20 à 80° avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition de 1.2 s.

2. 2. 4 La spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire utilisant la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons) de fréquence bien définie. L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome donné n'est possible que si la différence d'énergie

entre le niveau initial E_b et le niveau E_h , après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :

$$\nu = (E_h - E_b)/h \quad (2-7)$$

avec h constante de Planck.

La faculté qu'ont les atomes d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée est le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre des atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée.

L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme « absorbance » A , liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I/I_0) = k l c \quad (2-8)$$

avec :

k : coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes.

l : la longueur du trajet lumineux.

c : la concentration des atomes absorbants dans la flamme.

I_0 : intensité de la lumière incidente.

I : intensité de la lumière transmise.

L'absorbance est donc, d'après cette équation, proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

Un spectromètre d'absorption atomique comprend de façon classique

- Une source génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse
- Une source d'atomisation : flamme, four graphite
- Un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau
- Un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme Perkin - Elmer (A. Analyst 800) en utilisant une lampe à cathode creuse multiélément.

2. 2. 5 Analyse Infrarouge à transformée de Fourier

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les analyses ont été effectuées par un spectromètre BIO-RAD FTS-60 FTIR. Les pastilles ont été préparées en mélangeant et broyant 5 mg du matériau à analyser et 95 mg de KBr. La référence est constituée de 100mg de KBr.

2. 2. 6 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic light scattering DLS) est une technique de mesure de la taille des particules en suspension. Elle mesure le mouvement Brownien des particules (mouvement aléatoire) provoqué par les chocs des molécules du liquide environnantes. La vitesse du mouvement Brownien est proportionnelle au coefficient de diffusion des particules D , La taille de la particule est calculée à partir de l'équation de Stokes-Einstein

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

d_H : diamètre hydrodynamique de la particule.

D : coefficient de diffusion.

k : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

η : viscosité.

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion d'une partie de la lumière incidente par les particules. La vitesse du mouvement brownien dépend de la taille des particules, plus la taille est petite plus le mouvement est rapide. Le mouvement des particules ajoute un déphasage aux ondes diffusées conduisant à une fluctuation de l'intensité de la lumière selon que les interférences sont constructives ou destructives. L'analyse de la fluctuation de la lumière au cours du temps à l'aide de fonctions d'autocorrélation (fonction mathématique qui analyse les signaux aléatoires) permet de déduire le coefficient de diffusion D et d'estimer la largeur de la distribution de la taille des particules.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer nano ZS fonctionnant avec une source Laser He-Ne d'une longueur d'onde de 633 nm. Les nanoparticules sont dispersées dans le toluène (5% de dilution à partir de la phase organique synthétisée). La température de l'enceinte d'analyse est fixée à 20°C.

2. 2. 8 Essais catalytiques

Pour évaluer l'activité catalytique des matériaux composites synthétisés, des essais catalytiques de l'oxydation complète du CO ont été effectués sur le montage de la Figure 2-2.



L'échantillon (200mg) est placé dans un microréacteur à lit fixe en forme de U. Il subit d'abord une activation à 250°C avec un flux d'hélium pur (30 mL/min) puis avec un

mélange H₂/He à 10% d'hydrogène (60 mL/min) à la même température. Un mélange de 2.3% de CO et 2.5% de O₂ dilué dans de l'hélium est introduit dans le microréacteur à différentes températures. La sortie du microréacteur est connectée à un chromatographe équipé d'une colonne carboxen -1010 et d'un catharomètre (T.C.D) Varian CP3800.

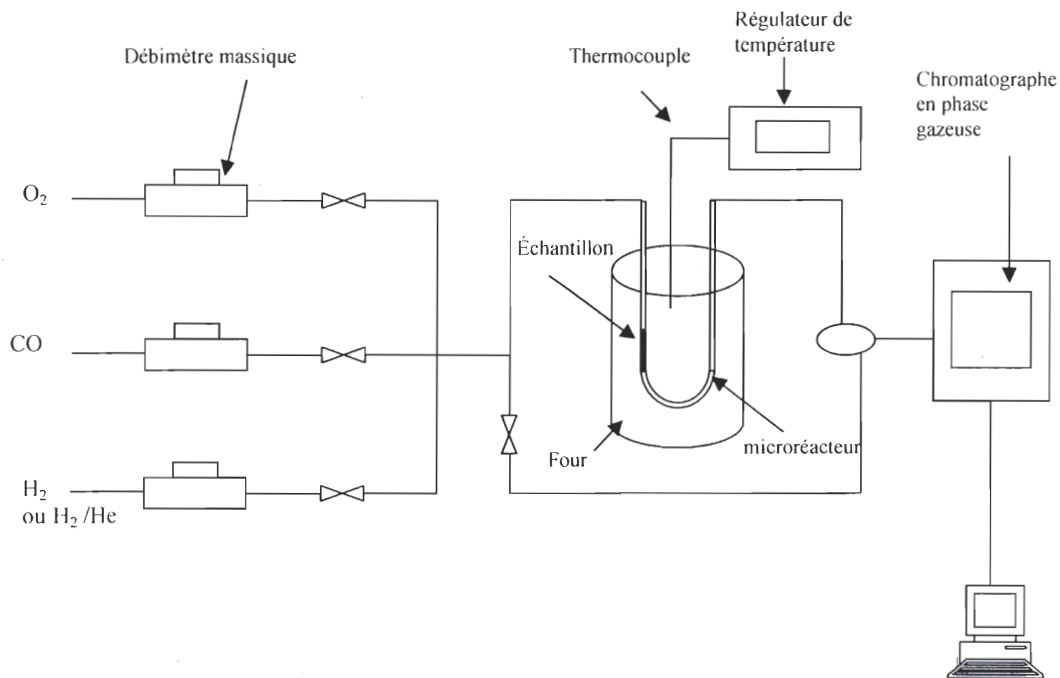


Figure 2-2. Schéma du montage des essais catalytiques.