

Chapitre 1 : Revue de littérature

1. 1 Les nanoparticules

L'étude des nanoparticules n'est pas tout à fait récente comme certains pourraient le croire. Dès 1850, Michael Faraday réalisa l'une des premières investigations dans le domaine[5]. Il avait préparé une dispersion de nanoparticules d'or en milieu aqueux d'une remarquable stabilité en raison de l'adsorption des ions citrates sur leur surface. Il avait lui-même attribué la couleur rouge-vin de la «pseudo-solution» d'or à la taille infime des nanoparticules. Pour décrire une telle suspension, ce n'est que plus tard en 1861 que le scientifique britannique Thomas Graham inventa le mot «colloïde»[6]. L'étude des phénomènes colloïdaux se sont poursuivis dès lors et ont beaucoup contribué au développement de la chimie-physique durant le 19^e et le début du 20^e siècle. Aujourd'hui, l'engouement sans précédent à l'égard des nanomatériaux a eu un très fort impact sur le progrès dans plusieurs domaines de la science. L'apparition de nouveaux outils d'analyse et de caractérisation tels que le microscope à effet tunnel (STM), le microscope à force atomique (AFM) et le microscope électronique à transmission à haute résolution, ainsi que les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes physiques intervenant à l'échelle nanoscopique ont grandement contribué à l'essor du domaine des nanosciences. Pour fabriquer des structures de taille nanométrique il existe classiquement deux grandes approches. La première consiste en la diminution de la taille des objets déjà existants, c'est la démarche descendante ou «top-down» bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes. Cette approche a besoin de technologie de précision, comme par exemple, la nanolithographie, qui en utilisant la lumière visible permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant cette lumière par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, on parvient à graver des motifs plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm. La seconde approche consiste en un assemblage de précurseurs atomiques ou moléculaires pour construire des systèmes de plus

en plus complexes, c'est la démarche montante «bottom-up». La synthèse chimique figure parmi les méthodes les plus efficaces qui permettent d'obtenir différents types de nanostructurations.

1. 1. 1 Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques et de surface.

a) Les propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité[7]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules chose qui a été observée pour le TiO_2 [2] pour lequel les calculs thermodynamiques montrent que la phase anatase dans sa forme massive est moins stable que la phase rutile. Cependant, lors de la synthèse par la voie sol-gel, l'anatase se forme de façon prédominante, ceci s'explique par la formation de nanocristaux d'une dizaine de nanomètre. À cette dimension, l'énergie de surface se manifeste pour inverser la situation et rendre la phase anatase plus stable que la phase rutile.

b) Les propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes, les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large (Figure 1-1). L'écart entre deux niveaux d'énergie successifs est appelé «Gap de Kubo» et est égale à $\frac{4E_F}{3n}$, E_F étant l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif) et n le nombre d'atomes. Quand le

nombre d'atomes devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique.

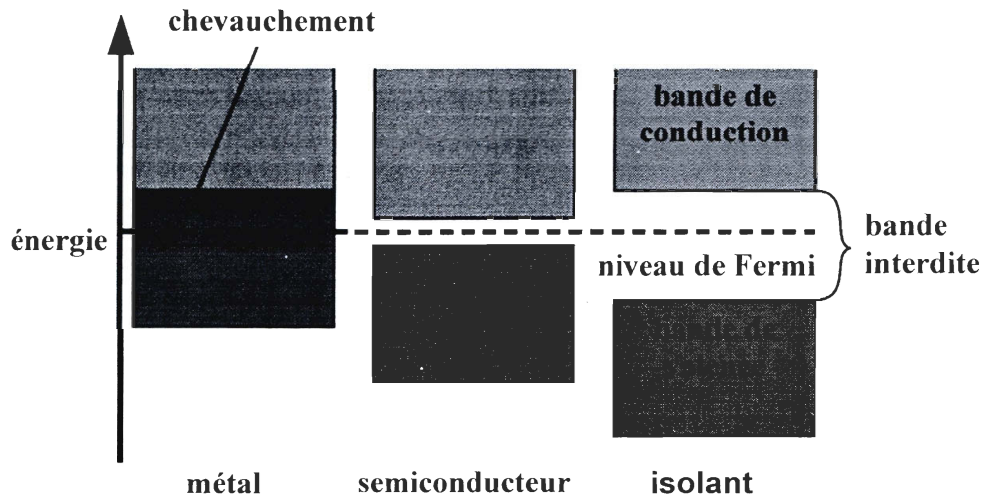


Figure 1-1. Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux : métaux, semiconducteurs et isolants.

L'effet de la taille peut aussi conduire à des transitions métal -non-métal comme c'est le cas du Hg. Les petites nanoparticules de mercure (Hg_3) en phase gazeuse constituées d'atomes de configuration électronique $6s^26p^0$ sont de nature nonmétallique, mais au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente (Hg_{250}), les niveaux $6s$ et $6p$ s'élargissent pour former deux bandes de plus en plus rapprochées jusqu'à chevauchement marquant ainsi la transition vers l'état métallique[8].

c) Les propriétés de surface

Les propriétés de surface sont intimement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les

nanoparticules. À titre d'exemple, pour une nanoparticule sphérique la dispersion passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm. Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. Dans la réalité la surface n'est pas plane, elle contient des défauts qui accentuent l'insaturation des atomes de surface. Ces sites ont plus d'affinité à former des liaisons et sont d'une grande importance pour les réactions catalytiques[9].

1. 1. 2 Synthèse de nanoparticules

Après avoir été considérée durant des décennies comme un champ de recherche fondamentale sans impact réel, la synthèse de particules avec le contrôle de la taille et de la forme s'affirme de nos jours dans plusieurs domaines technologiques. L'apport des nouveaux outils d'analyse et de caractérisation ont été déterminants dans l'évolution du domaine des nanosciences.

1. 1. 2. 1 Aspect thermodynamique

La formation des nanoparticules peut être étudiée dans le cadre de la théorie de la nucléation. Bien que les mécanismes sous-jacents soient difficiles à élucider, elle permet cependant d'établir de bonnes corrélations avec les processus réels de la nucléation et de la croissance des particules.

Au cours de la nucléation homogène, l'énergie libre de formation d'une particule solide de diamètre r dans un milieu (solution ou vapeur) sursaturé dont la valeur de sursaturation S est :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} RT \ln S \quad (\text{Équation 1-1})$$

Où γ est la tension superficielle et V_m le volume molaire de la particule.

Le rayon critique à partir duquel le germe peut croître spontanément est déduit par dérivation $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (\text{Équation 1-2})$$

Le nombre de germes stables formées par unité de volume est donné par l'équation d'Arrhenius :

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (\text{Équation 1-3})$$

Où ΔG_c est l'énergie libre critique.

L'une des clés de la synthèse des monodispersions est la séparation entre l'étape de la nucléation et de la croissance. Ceci est réalisé, entre autres, par la nucléation hétérogène sur une semence dans des milieux moins concentrés en monomères, évitant ainsi toute possibilité de nucléation homogène. Une nucléation rapide est aussi envisageable, une brusque formation de germes fait baisser la concentration en dessous de la saturation et les monomères restants ne feront que croître les noyaux existants. En pratique, un chevauchement entre les deux étapes se produit au cours des synthèses. Pour remédier à ce problème, la technique de «focusing» est employée avec efficacité pour obtenir des monodispersions. Elle est basée sur la prédiction de Howard Reiss[10] dans laquelle il affirme que les nanoparticules de petite taille croissent plus rapidement que les grandes, ce qui conduit à une distribution uniforme de la taille. La réalisation expérimentale consiste en une nucléation à plus haut degré de sursaturation suivie d'un maintien de la concentration au dessus d'un seuil mais toujours dans le domaine de sursaturation de sorte à rester dans le régime, où les petites particules croissent plus rapidement que les grandes, c'est la phase du «focusing » qui génère des monodispersions. Au dessous de ce seuil, c'est le mûrissement d'Ostwald qui prend le dessus et ce sont les grosses particules qui croissent aux dépens de petites donnant naissance à une polydispersion. Alivisatos et al.[11] ont mis en évidence l'efficacité de cette technique en préparant des monodispersions de CdSe par injection rapide à haute température (Figure 1-2).

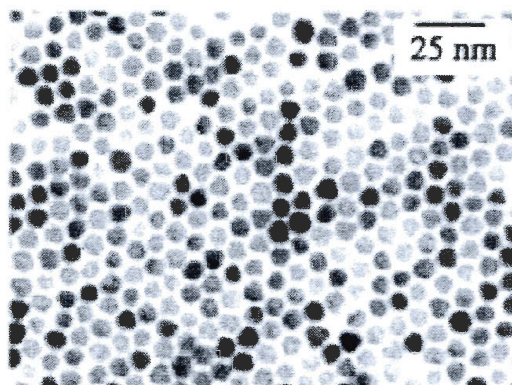


Figure 1-2. Image du MET de nanocristaux de CdSe[2].

Les modèles thermodynamiques présentent certaines limitations liées principalement au fait que γ est considérée constante, alors qu'elle dépend étroitement de la taille des germes. En effet, des phénomènes de reconstruction de la surface et des changements de la structure cristalline surviennent à petite échelle afin de minimiser l'énergie de surface. Toutefois, ces modèles contribuent énormément à la rationalisation des méthodes de synthèse.

1. 1. 2. 2 Stabilisation des nanoparticules et rôle du tensioactif

a- Stabilisation des nanoparticules

L'instabilité des nanoparticules vis-à-vis de l'agglomération constitue un véritable obstacle dans le contrôle de leur taille. Trois approches sont généralement adoptées pour stabiliser les nanoparticules contre l'agglomération et/ou la croissance :

1. la stabilisation stérique : la surface des nanoparticules est protégée par des molécules adsorbées (tensioactif, polymère ou autre espèce organique) engendrant ainsi un effet stérique.
2. la stabilisation électrostatique : elle résulte de l'adsorption d'entité chargée sur la surface entraînant ainsi une répulsion entre les nanoparticules.
3. la synthèse par microémulsion : la taille des nanoparticules est limitée par le volume de la micelle qui constitue une sorte de nano-réacteur dans lequel se déroule la synthèse.

Parmi ces trois approches, la stabilisation stérique est la plus courante. Elle est faiblement sensible à la nature des espèces présentes dans le milieu, alors que dans le cas de la stabilisation électrostatique, la double couche ionique est facilement altérable. Le caractère modulable de la stabilisation stérique permet, de plus, le contrôle de la taille et de la morphologie. Les deux approches peuvent être également combinées.

b- Rôle du tensioactif

Les tensioactifs sont des composés organiques amphiphiles contenant une partie hydrophile polaire et une chaîne carbonée hydrophobe (Figure 1-3). Leur affinité à s'adsorber sur la surface des nanoparticules fait d'eux un élément incontournable dans les procédures de synthèse. Leur rôle principal est de limiter la croissance de la nanoparticule et de la stabiliser contre l'agglomération.

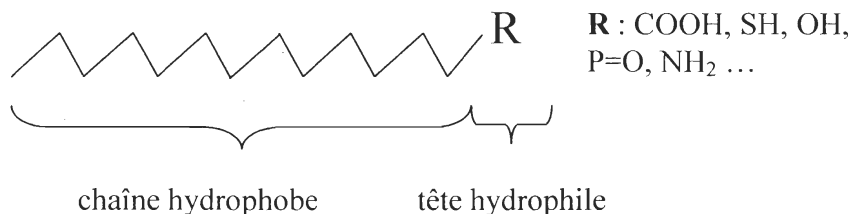


Figure 1-3. Éléments constitutifs d'un tensioactif simple.

Les tensioactifs permettent aussi de confectionner différentes formes et géométries grâce à leur adsorption sélective sur certains plans. La diminution résultante de l'énergie de surface entraîne un ralentissement de la croissance dans certaines directions par rapport à d'autres. Des formes plus complexes peuvent être obtenues par l'élimination des facettes de haute énergie superficielle qui, pendant leur croissance, engendrent des nouvelles faces d'énergie intermédiaire. En effet, les faces à haute énergie croissent rapidement de manière à ce qu'une deuxième ou une troisième couche d'atomes se forme sans que la première soit complétée engendrant ainsi une nouvelle facette d'énergie de surface intermédiaire[12]. Yan et al. [13] ont obtenu différentes morphologies d'oxydes de terres rares (La₂O₃, Pr₂O₃, Sm₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃) en agissant sur les proportions de l'acide oléique (AL) et de

l'oleylamine (OL). L'adsorption sélective conjuguée au polymorphisme de certains matériaux peut être mise à profit pour préparer des morphologies dendritiques encore plus impressionnantes. Dans le cas de CdTe, l'empilement ABC dans la structure blende a une énergie de surface (plan A, B, C) plus élevée que l'empilement ABAB dans la structure würtzite, mais il est cinétiquement plus favorable. Une concentration élevée en monomères favorise la formation de noyaux pyramidaux (tétraèdres) de structure blende. Cette structure partage une face commune (la face du tétraèdre (111)) avec la structure würtzite. Une fois que la concentration des monomères chute, la croissance continue sur ces facettes selon l'empilement ABAB dans la direction [1000] de la phase hexagonale donnant lieu à un tétrapode dont la forme est davantage favorisée par l'adsorption sélective du tensioactif sur les côtés latéraux des branches (Figure 1-4)[14].

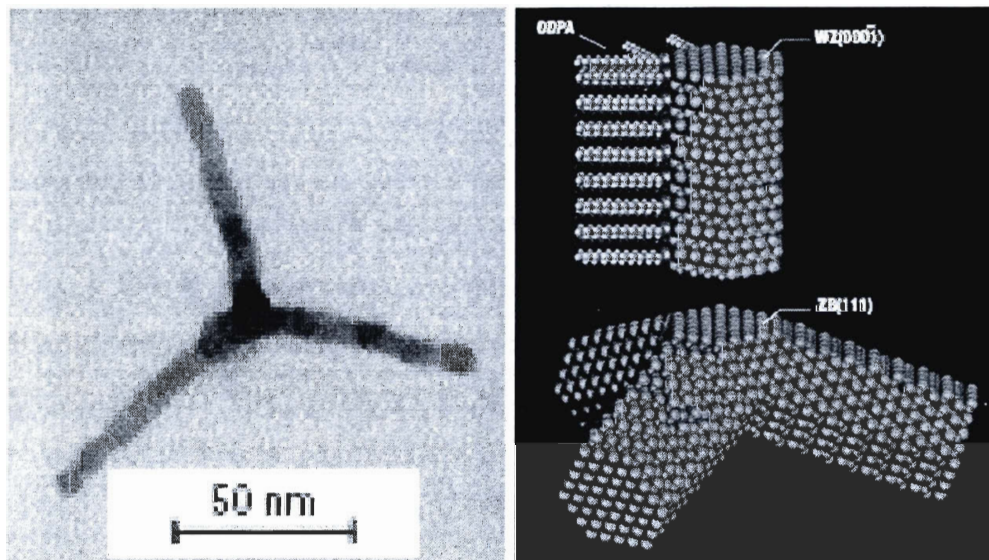


Figure 1-4. Nanocristal de CdTe en forme de tétrapode [14].

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie, une adsorption dynamique est requise, pour permettre aux monomères d'atteindre la surface lors de la croissance des nanoparticules et aux tensioactifs de différentes natures de se substituer selon l'équilibre d'adsorption-désorption. Par la loi d'action de masse, les molécules du tensioactif initialement adsorbées peuvent être déplacées au profit de nouvelles molécules ajoutées en

excès. Cette opération permet de changer les propriétés des surfaces selon la nature des molécules adsorbées[15]. Un autre effet intéressant, qui peut être exploité, est l'effet complexant de certains tensioactifs vis-à-vis des précurseurs. Leur réactivité et leur vitesse de diffusion se trouvent modifiées, ce qui influe sur la cinétique des étapes de nucléation et de croissance[16].

1. 1. 2. 3 Méthodes de synthèse

Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules ont fait l'objet de plusieurs publications, ces nombreuses approches témoignent du grand foisonnement que connaît ce domaine. Ci-après, une brève description des différentes méthodes et approches adoptées à cet effet.

a) Déposition en phase vapeur

On distingue :

La déposition chimique en phase vapeur (CVD): le précurseur vaporisé est introduit dans un réacteur où il s'adsorbe sur un substrat chauffé à haute température, les molécules adsorbées se décomposent ou réagissent avec d'autres gaz pour former des cristaux. Plusieurs nanoparticules ont été synthétisées par cette voie telles que InGaAs[17], Fe₂O₃[18], TiO₂[19], TiN[20].

La déposition physique en phase vapeur (PVD) : elle consiste en une condensation d'une phase vapeur générée par évaporation ou sublimation d'un matériau (source). La vapeur est ensuite transportée vers le substrat sur lequel se forment des nanoparticules ou des films par nucléation et croissance. Différentes techniques sont utilisées pour l'évaporation de la source à savoir l'énergie thermique, le faisceau électronique, le plasma d'arc cathodique etc. Parmi les matériaux préparés par cette méthode figurent des nanofils de GeO₂[21], des nanobaguettes de ZnO[22], SnO₂ sous différentes morphologies[23].

b) Méthodes pyrolytiques

La préparation pyrolytique consiste en un traitement thermique où un précurseur chimique se décompose entraînant l'évaporation des substances non désirables et la formation d'un

composé solide. Le produit obtenu au terme de ce traitement a généralement une large distribution granulométrique d'où l'importance du contrôle des conditions de la réaction (vitesse de la réaction, nature du solvant, pression...). MCO_3 , MC_2O_4 , $M(C_2O_2)$, $M(CO)_x$, MNO_3 , glycolates, citrates et alcoxydes sont les précurseurs fréquemment utilisés. Le polyéthylène glycol ainsi que l'alcool polyvinylique jouent le rôle d'agents protecteurs. Cette méthode a permis d'obtenir, des nanotubes de différents types[24], des nanoparticules métalliques d'or[25], d'argent[26], d'oxydes métalliques tels que ZrO_2 [27], SnO_2 [28], TiO_2 [29] ainsi que d'oxydes mixtes $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [30].

c) Méthode sol-gel

C'est une polymérisation inorganique qui s'effectue globalement en quatre étapes : hydrolyse, polycondensation, séchage et traitement thermique. Les alcoxydes de métaux (ou de métalloïdes) restent les précurseurs les plus utilisés même s'il est possible d'utiliser d'autres dérivés tels que les chlorures. En effet, la réactivité des alcoxydes est plus modulable grâce à l'effet de leurs groupements alkyles et des complexants ajoutés[31].

L'hydrolyse se caractérise par la conversion des groupements alcoxy en groupement hydroxy selon la réaction suivante :



Lors de l'étape de la polycondensation, les fonctions hydroxy sont converties en pont oxo M-O-M



Un large éventail de nanoparticules d'oxydes a été synthétisé par ce procédé. L'obtention de particules nanométriques est tributaire des conditions de stabilisation de celles-ci. L'emploi de tensioactif permet à la fois le contrôle de la vitesse de réaction en jouant le rôle du complexant et la stabilisation des nanoparticules par l'effet stérique.

d) Coprécipitation

Elle débute par la formation de nucléis (ou germes) dans des solutions sursaturées en monomères. Le contrôle de la cinétique des étapes de nucléation et de croissance, en agissant sur plusieurs paramètres (concentration des cations et des anions, pH, température, solvant, agitation...), permet d'obtenir une monodispersion de la taille des nanoparticules.

On compte parmi ces méthodes de coprécipitation, la synthèse des nanoparticules métalliques par réduction. La coprécipitation est une méthode directe, simple et permet d'obtenir des nanoparticules de taille et de forme très variées.

e) Synthèse par microémulsion

Une microémulsion est un système monophasique thermodynamiquement stable dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle moléculaire, de deux phases initialement immiscibles. Les microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Ces petits domaines jouent le rôle de nano-réacteur où se déroule la formation des nanoparticules, ce qui limite leur croissance et permet de contrôler la diffusion des espèces chimiques mises en jeu à travers l'interface des deux solvants immiscibles[32].

f) Méthodes solvothermiques

Il s'agit de synthèse à haute température et sous pression réalisée généralement dans des autoclaves bien étanches, ce qui permet de générer une élévation de pression de façon autogène. Dans les méthodes solvothermiques la distinction est faite entre les méthodes hydrolytiques où l'eau est employée comme solvant et les méthodes non-hydrolytiques utilisant généralement des solvants apolaires. Cette technique profite de l'augmentation de la solubilité et de la réactivité des sels de métaux et des complexes présents dans le milieu à haute température et haute pression. Elle permet également d'atteindre des conditions critiques où la tension superficielle de l'interface solide-solvant se trouve largement diminuée alors que la viscosité du solvant et sa capacité de solvation demeurent assez élevées. Les produits obtenus sont cristallins et ne nécessitent pas de traitement thermique ultérieur. Le choix du solvant et du tensioactif employés ainsi que la température et la concentration en précurseur permettent d'obtenir des monodispersions de nanoparticules.

Les différentes méthodes citées ci-dessus constituent les principales voies adoptées pour la synthèse des nanoparticules et sont considérées comme des cas limites puisque certaines approches combinent plusieurs de ces méthodes pour obtenir de meilleures performances. Les chimistes travaillant dans le domaine de la synthèse des nanoparticules préfèrent

généralement les méthodes de synthèse en phase liquide vu leur caractère modulable et les conditions opératoires requises assez faciles à mettre en oeuvre. Les chercheurs continuent à prospecter de nouvelles avenues et à élucider les mécanismes élémentaires qui régissent la formation des différents types de nanoparticules; dans un récent travail, Neiderberger et Garnweitner [33] ont tenté de mettre au clair les mécanismes entrant en jeu dans la formation des nanoparticules dans des milieux non-aqueux, ceci en se basant sur la nature des sous produits organiques et en s'inspirant des concepts déjà établis dans la chimie organique. Cette démarche entend rationaliser la synthèse des nanoparticules permettant de prédire les caractéristiques des nanoparticules produites à partir des conditions de la réaction ainsi qu'un meilleur contrôle de la cinétique de croissance.

1. 1. 2. 4 L'auto-assemblage des nanoparticules

1. 1. 2. 4. 1 Nanoparticules auto-assemblées en super-réseau

L'auto-assemblage des nanoparticules revêt un grand intérêt de par les applications potentielles qu'il peut engendrer et de l'aspect fondamental de l'approche. Le dopage de semiconducteurs est un exemple intéressant qui illustre l'importance des effets synergétiques dans ce type de réseau. En effet, le changement des propriétés de conductivité des semiconducteurs par l'introduction d'impuretés dans leur réseau cristallin n'est plus possible quand il s'agit de cristaux nanométriques. Plusieurs études ont émis l'hypothèse d'une «auto-purification» qui s'opère à cette échelle et qui s'oppose à l'opération du dopage[34]. L'auto-assemblage des nanoparticules en super-réseau pourrait constituer une alternative à ce problème, les tentatives réalisées par Urban et al. en formant des super-réseaux de nanoparticules de PbTe et de Ag₂Te sont très prometteuses[35].

À partir de monodispersions, des super-réseaux peuvent être préparés par une lente évaporation du solvant et par le contrôle de l'espacement entre les nanoparticules en modifiant la taille ou la nature du tensioactif. Il s'agit d'un arrangement de nanoparticules sphériques en trois dimensions qui donne lieu à des structures semblables à celles des formes cristallines issues du modèle des sphères rigides.

Partant d'une dispersion de nanoparticules stabilisées par un tensioactif, une évaporation lente génère un milieu de plus en plus concentré. Des conditions bien contrôlées durant

cette étape permettent aux nanoparticules de se rapprocher tout en ayant suffisamment de temps pour trouver une position d'équilibre. Bien sûr, cela suppose que les interactions entre les nanoparticules soient assez faibles pour que ces dernières aient la mobilité nécessaire, d'où l'importance du choix du tensioactif. Plusieurs systèmes ont été préparés parmi lesquels CdS[36], AgS[37], Ag[38], BaCrO₄[39], FePt[40], etc.

Par le même principe, des systèmes binaires ont été obtenus par O'Brien et al. [41] à partir du mélange de deux types de monodispersions A et B. Partant de différentes stoechiométries (AB, AB₂, AB₃, AB₄, AB₅, AB₆, et AB₁₃), un ensemble de structures a été identifié rappelant celles de NaCl, CuAu, AlB₂, MgZn₂, MgNi₂, Cu₃Au, Fe₄C, CaCu₅, CaB₆ et de NaZn₁₃. La figure 1-5 représente un super-réseau de type AB₁₃ préparé par auto-assemblage de nanoparticules de γ -Fe₂O₃ (A) et de PbSe (B) de tailles respectives de 11 nm et 6 nm[42]. Ces structures munies d'un ordre à grande distance s'écroulent suite à l'élimination du tensioactif par calcination ou par l'ajout d'un solvant. Les interactions de Van Der Waals sont d'une grande importance dans le mécanisme de formation de telles structures. La manière par laquelle elles interviennent est complexe et n'a pas encore été élucidée d'autant plus qu'elles sont conjuguées à d'autres facteurs tels que la concentration du milieu, la taille des nanoparticules ou encore le rapport de leurs rayons dans le cas des systèmes binaires. Il faut signaler que ces matériaux sont préparés en très petites quantités, le nombre de couches de nanoparticules déposées la grille de préparation ne dépasse pas cinq couches pour permettre leur caractérisation par la microscopie électronique à transmission.

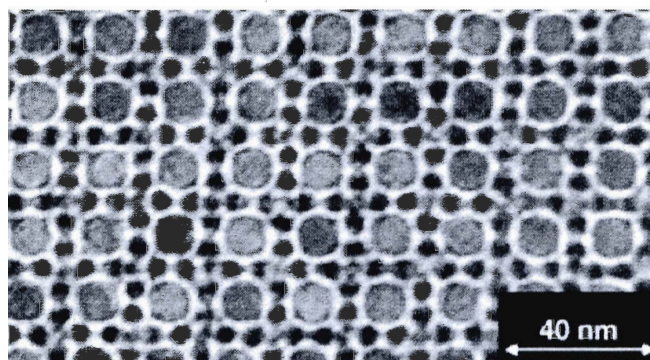


Figure 1-5. Projection du plan (100) d'un super-réseau de type AB_{13} formé de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (11 nm) et de PbSe (6 nm) [41].

1. 1. 2. 4. 1 Nanoparticules auto-assemblées en structures mésoporeuses

Cette catégorie de matériaux consiste en un assemblage de nanoparticules en présence d'un agent structurant (tensioactif). Une calcination ultérieure du matériau hybride permet d'éliminer le composé organique et d'assurer une bonne cohésion entre les nanoparticules qui forment la paroi du matériau mésoporeux*. Cette stratégie a été utilisée dans la préparation de matériaux zéolithiques mésoporeux à partir de clusters protozéolithiques (nanoslabs) dans différents milieux (acides[43], neutres, [44] alcalins[45]). Cette stratégie a été adoptée pour combiner les avantages émanant de la porosité des matériaux mésoporeux, puis de la haute cristallinité et de l'acidité des zéolithes.

Des oxydes de métaux de transition et de métalloïdes mésoporeux ont été préparés par la même méthode à partir de nanoparticules préalablement synthétisées à l'exemple de CeO_2 et de ZrO_2 synthétisés par Corma et al. [46]. Dans leur approche, afin de favoriser un auto-assemblage entre les nanoparticules et la phase des cristaux liquides, une modification de la surface des nanoparticules de CeO_2 a été effectuée par la fonctionnalisation par l'acide 6-aminocaproïque $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$. Le groupement carboxylique se fixe sur la surface tandis que le groupement amine interagit avec le tensioactif (P123 ou bien F127) dans un milieu aqueux légèrement acide. Le produit récupéré est alors calciné à 600°C , ce qui permet d'obtenir un oxyde de cérium mésostructuré ordonné dont la surface spécifique est

* D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) un matériau mésoporeux est un solide poreux dont la taille des pores varie de 20 à 500 Å.

de $125 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1-6). Cette approche a été appliquée aussi à la synthèse de ZrO_2 et $\text{Al}(\text{OH})_3$ mésostructurés.

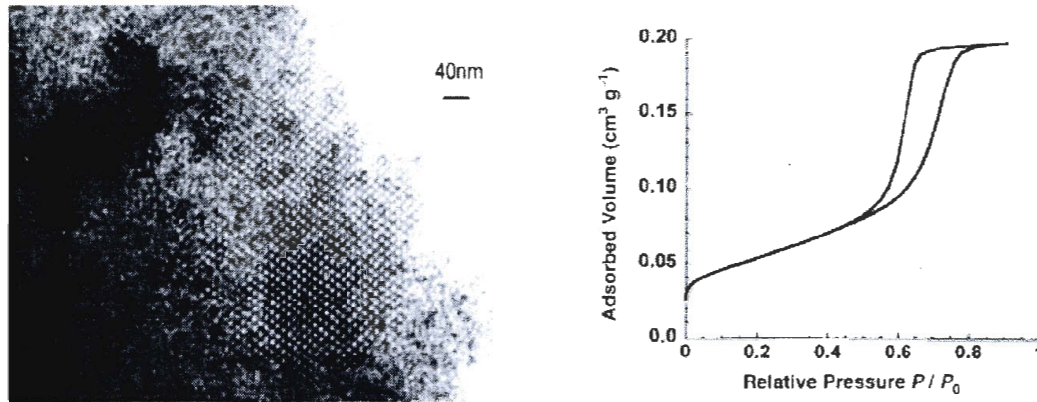


Figure 1-6. Image du MET et isotherme d'adsorption/désorption d'azote de CeO_2 [46].

Deux paramètres cruciaux ont été discutés et mis en exergue dans ce travail à savoir :

- ✓ le rapport $\Sigma = (V_{\text{copolymère}}) / (V_{\text{copolymère}} + V_{\text{nanoparticule}})$ qui représente la fraction du polymère dans le système avant la formation du composite. Un optimum du rapport Σ permet d'avoir le matériau ou la proportion du domaine mésostructuré est la plus élevée. Ce rapport optimal peut se traduire comme étant le nombre de nanoparticules capables de couvrir la totalité de la surface des micelles du polymère.
- ✓ La longueur de la chaîne hydrophile du copolymère la moins longue (P_{123} au lieu de F_{127}) génère une structure avec des parois formées d'une seule couche de nanoparticules.

Un autre exemple intéressant est l'oxyde de l'étain mésoporeux dont la synthèse à partir de précurseur chimique conduit à des structures très fragiles vis-à-vis de la calcination. L'auto-assemblage des nanoparticules permet de contourner ce problème. Niederberger et al. [47] ont récemment réussi à synthétiser un oxyde d'étain (SnO_2) mésoporeux ordonné à partir de nanoparticules de diamètre de 3.5 nm préparées par une méthode non hydrolytique[48]. Dans cette approche, les nanoparticules sont mélangées à un copolymère à dibloc $\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CHCH}_2)]_{310}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{560}\text{OH}$ désigné aussi par (KLE). Ce tensioactif a été déjà utilisé pour la synthèse d'une silice mésoporeuse ayant de larges pores sphériques. Il est caractérisé aussi par un haut contraste hydrophobe entre les deux blocs faisant de lui un copolymère bien adéquat pour l'assemblage des nanoparticules. Après séchage à 100°C , le

produit est calciné à 500°C sous air pour donner lieu à un matériau mésoporeux bien ordonné et hautement cristallisé et caractérisé par un large diamètre de pore d'environ 20 nm (Figure 1-7).

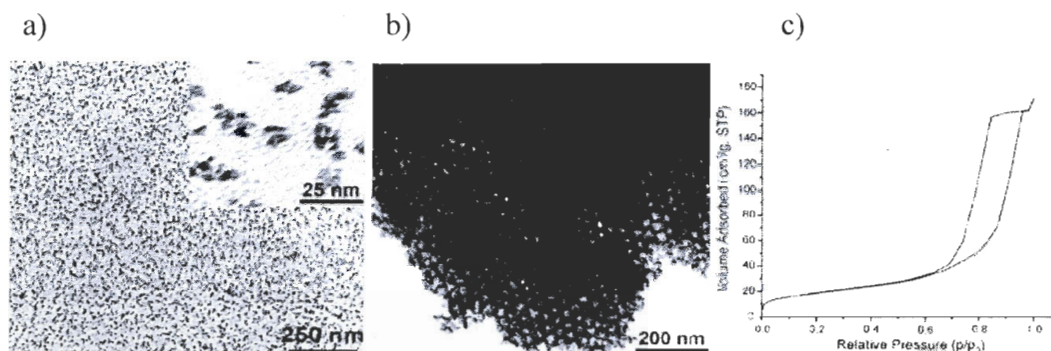


Figure 1-7. a) Image MET des nanoparticules de SnO₂. b) SnO₂ mésostructuré calciné à 600°C. c) Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de SnO₂ mésostructuré calciné à 600°C [47].

Cette étude révèle aussi que les parois de ce matériau sont constituées de deux couches de nanoparticules ce qui lui confère une stabilité thermique remarquable. Elle montre également que le rapport du volume poreux au volume du composé minéral correspond bien au rapport du volume des nanoparticules au volume du copolymère initial, prouvant donc qu'aucun rétrécissement de la structure ne s'est produit lors de la calcination. Les mêmes auteurs ont appliqué cette stratégie à la synthèse d'un oxyde de cérium (CeO₂) mésostructuré hautement ordonné[49].

1. 2 Nanoparticules supportées

Le domaine de la catalyse porte un intérêt particulier aux propriétés des nanoparticules. Il compte beaucoup sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse pour l'élaboration de nouveaux nanocatalyseurs plus performants. Les nanoparticules métalliques sont les plus utilisées en catalyse hétérogène. Elles sont généralement dispersées sur un support de surface spécifique élevée. Les métaux concernés jusqu'à présent se limitent à 12 éléments appartenant aux groupes VIII b et I b. Les plus courants sont les métaux 3d à savoir le Fe, Co, Ni et Cu; les éléments 4d comme Rh, Pd, et Ag; les éléments 5d représentés par le Pt, tandis que Ru (4d) et Ir (5d) ont des applications limitées.

L'osmium est exclu comme catalyseur à cause de la toxicité de son oxyde. Le dernier de ces douze éléments est l'or qui a été longtemps considéré comme inactif jusqu'à 1987 où Haruta et al. [3] découvrirent les propriétés catalytiques extraordinaires pour l'oxydation de CO.

1. 2. 1 Méthodes de préparation

Les méthodes de préparation des métaux supportés les plus répandues sont :

a) Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par remplissage des pores du support avec la solution. Le support est mis en contact avec les espèces ioniques du précurseur métallique présentes dans la solution. Après évaporation, le solide subit soit une calcination, soit une réduction en phase gazeuse par l'hydrogène ou en solution par l'acide oxalique. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère. Dans le cas de l'or le précurseur le plus fréquemment utilisé est l'acide tétrachloraurique (HAuCl_4) [50].

b) Dépôt- précipitation

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en augmentant le pH. La nucléation hétérogène permet aux hydroxydes de métaux de se former sur la surface du support. En évitant les concentrations locales élevées qui conduisent à des précipitations hors de la surface du support, cette méthode s'avère très efficace. Dans ce cas, l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support [51].

Dans le cas de l'or qui possède un caractère amphotère, la précipitation sélective de $\text{Au}(\text{OH})_3$ peut être obtenue par un contrôle précis de la concentration, du pH et de la température. Plusieurs agents précipitants (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , urée) peuvent être

utilisés. Au cours de la préparation des agents dispersants peuvent être ajoutés, par exemple les citrates de magnésium, d'ammonium ou de sodium[51]. L'addition de ces agents provoque la diminution de la taille des particules d'or.

c) Coprécipitation

La méthode consiste en une coprécipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Le support peut être considéré comme un solvant solide. Les nitrates des métaux de transition (fer, cuivre, manganèse, cobalt, nickel) et aussi, ceux de l'aluminium, magnésium, zinc, étain et du cérium sont les précurseurs du support les plus utilisés. Les composés basiques utilisés pour augmenter le pH au cours de la précipitation sont le plus souvent le carbonate de sodium, mais aussi le carbonate ou l'hydroxyde d'ammonium ou la soude[52].

d) Échange ionique

Les zéolithes sont les plus concernées par cette méthode dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active[53]. Le complexe éthylène diamine d'or $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$ est utilisé pour l'échange cationique alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique. Cette méthode est cependant peu utilisée.

e) Dépôt d'or colloïdal

Cette méthode consiste à préparer des solutions d'or colloïdal dont les nanoparticules seront adsorbées à la surface du support après ajout de celui-ci dans le milieu. Les nanoparticules en question sont généralement protégées par des espèces ioniques ou neutres. Dans le premier cas l'adsorption est favorisée par la variation du pH suivant le point de charge zéro du support et la charge à la surface des nanoparticules[54], tandis que dans le deuxième cas, un simple contact permet, par le biais des interactions de Van Der Waals, aux nanoparticules de s'adsorber à la surface du support[55].

D'autres méthodes de préparation sont rapportées dans la littérature mais sont moins utilisées telles que le dépôt photochimique[56], la déposition en phase vapeur (CVD) [57] ou liquide[58], et le greffage[59].

Vu les innombrables travaux réalisés dans les domaines des métaux supportés, nous nous contenterons dans ce qui suit de parler de l'or et de ses propriétés catalytiques. Les catalyseurs à base d'or se sont montrés actifs dans plusieurs réactions chimiques telles que :

- Les réactions d'hydrogénation (hydrogénation de CO et CO₂, hydrogénation des cétones α , β –insaturées en phase liquide, hydrogénation de l'éthylène...)
- Réaction de gaz à l'eau.
- Réduction des oxydes d'azote.
- Réactions d'oxydation (oxydation partielle du propylène, oxydation des composés volatils organiques, oxydation des alcools, oxydation totale des hydrocarbures1/, oxydation du monoxyde de carbone...)

Dans ce qui suit la réaction, nous nous intéressons particulièrement à l'oxydation complète du CO, qui est d'ailleurs la réaction la plus étudiée dans le domaine de la catalyse par l'or.

1. 2. 2 Catalyseurs à base d'or : oxydation complète de CO

L'activité des catalyseurs à base d'or vis-à-vis de l'oxydation complète du CO dépend de plusieurs facteurs tels que la méthode de préparation, la taille des particules et leur morphologie, la nature du support et le traitement thermique.

1. 2. 2. 1 Paramètres affectant l'activité catalytique

a) Méthode de préparation

Dans les premiers travaux qui ont étudié l'effet de la méthode de préparation sur l'activité de l'oxydation de CO, Bamwenda et al.[60] ont déduit que les catalyseurs issus de la déposition – précipitation sont plus actifs que ceux préparés par imprégnation ou photo-déposition. De plus leur activité est dix fois plus élevée que celle des catalyseurs à base de platine. Plusieurs auteurs s'accordent à dire que les méthodes de préparation telles que déposition – précipitation, coprécipitation et déposition en phase vapeur produisent des

nanoparticules de haute dispersion et qui sont très actives en oxydation de CO. Alors que l'imprégnation conduit à des catalyseurs mal dispersés avec des tailles de particules supérieures à 10 nm qui sont très peu actifs en oxydation de CO. Toutefois, Schüth et al. ont montré que le dépôt d'or colloïdal est capable de générer des catalyseurs aussi actifs que ceux préparés par déposition – précipitation et thermiquement plus stables[55].

b) Taille et morphologie des particules

L'origine de l'activité de l'or est sa taille réduite à moins de 5 nm. Cependant, au sein de cette plage les performances catalytiques dépendent étroitement de la taille des nanoparticules. Janssens et al. ont tracé une courbe (la figure 1-8) de l'activité catalytiques de l'or supporté sur plusieurs oxydes pour l'oxydation de CO[61]. Les données relatives à cette figure ont été tirées de plusieurs travaux dans la littérature et montre le rôle déterminant de la taille des nanoparticules. Pour expliquer cet effet, Goodman et al. ont suggéré qu'une transition métal-non métal survenant à cette échelle est à l'origine des propriétés catalytiques de l'or[62].

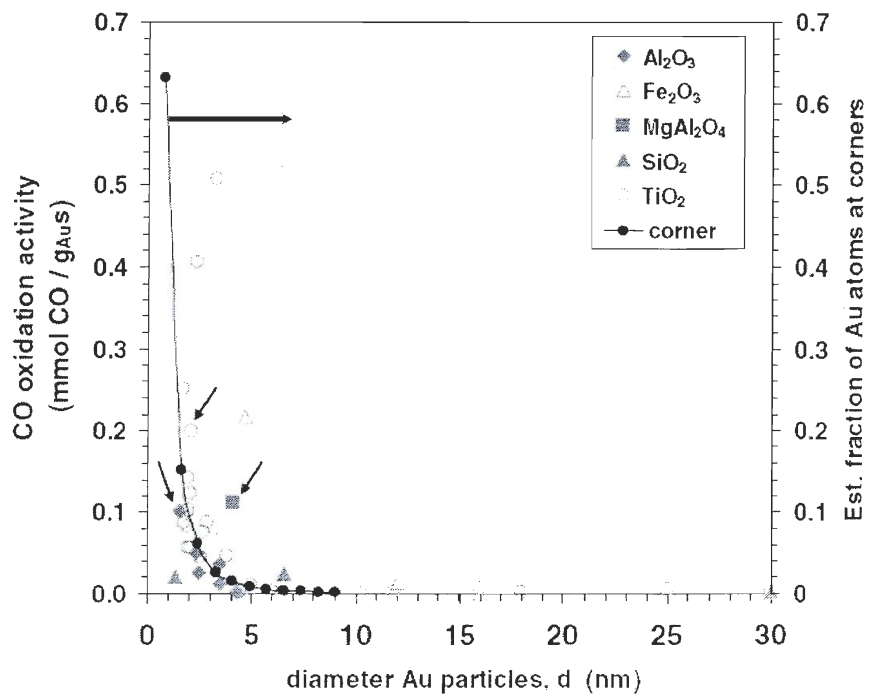


Figure 1-8. Activité catalytique de l'or pour l'oxydation complète de CO en fonction de la taille des nanoparticules. La courbe continue correspond à la fraction d'atomes aux coins de la moitié supérieure d'un cuboctaèdre. La légende montre les différents oxydes utilisés comme supports[61].

Gupta et Tripathi ont suggéré que l'activité catalytique du catalyseur Au/Fe₂O₃ pour l'oxydation de CO est due au transfert de la chaleur de chimisorption de CO de la particule d'or vers le support, ce qui provoque une augmentation de la température à l'interface métal – support qui joue le rôle de site actif[63].

Bäumer et al. ont montré dans leur récent travail que l'or nanoporeux non supporté est hautement actif[64]. Ces performances ont été confirmées par le travail de Xu et al.[65]. Ce catalyseur a été préparé par lixiviation sélective d'un alliage Ag/Au par l'acide nitrique concentré. La dissolution de l'argent génère un matériau nanoporeux d'une surface spécifique de 3.7 m²/g et dont l'épaisseur de la paroi est inférieure à 2 nm. Ces résultats prouvent que l'or métallique est intrinsèquement actif s'il présente un grand nombre d'atomes de faible coordinance. En effet, le calcul de la fraction d'atomes sur les faces et sur les arêtes dans la partie supérieure d'un octaèdre tronqué ne varie pas trop quand la taille varie de 10 à 2 nm. En revanche, la fraction des atomes de coins est inversement proportionnelle à d³, elle augmente d'une manière significative quand la taille passe au dessous de 4 nm (Figure 1-9). Ce comportement est en corrélation avec l'évolution de l'activité catalytique pour l'oxydation de CO en fonction de la taille des nanoparticules[1]. En effet, pour une forme géométrique déterminée, le nombre d'atomes de coins par particule est indépendant de la taille de celle-ci, donc le nombre d'atomes de coins, pour une même quantité d'or, est proportionnel au nombre de particules c'est-à-dire à d⁻³, tandis que le nombre d'atomes d'arêtes est proportionnel à d⁻² et celui d'atomes des faces à d⁻¹. Norskov et al [1] ont montré que la vitesse de réaction d'un catalyseur Au/TiO₂ (4.5 et 7.2 mass. %) est proportionnelle à d⁻ⁿ où 2 ≤ n ≤ 3, ce qui corrobore l'idée que la haute activité catalytique de l'or est étroitement liée au nombre d'atomes de faible coordinance (atomes de coins et d'arête).

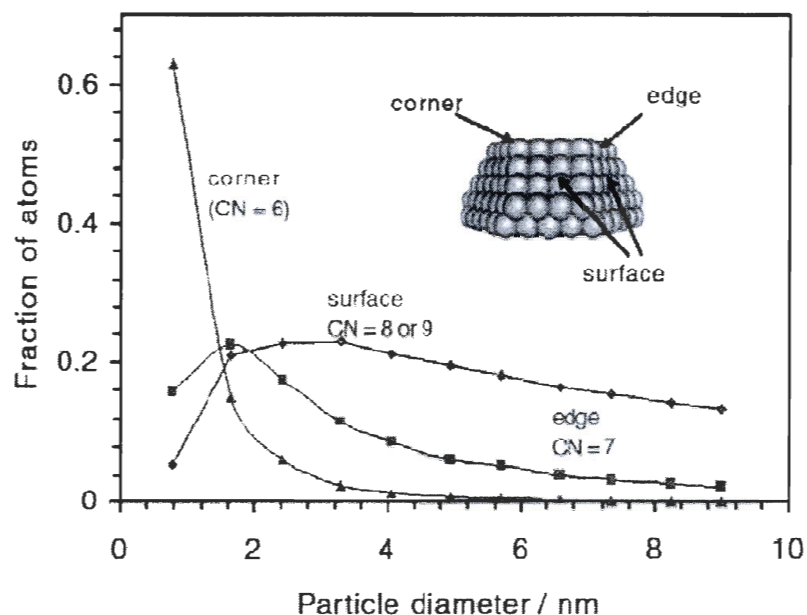


Figure 1-9. Calcul de la fraction d'atomes de face, d'arête et de coin en fonction de la taille pour des nanoparticules uniformes ayant une géométrie d'un demi octaèdre tronqué[1].

c) Nature du support

En ce qui concerne l'oxydation du CO, les supports catalytiques ont été divisés par Schubert et al. [66] en deux catégories : les supports «actifs» et les supports «inertes». L'or supporté sur les oxydes irréductibles comme Al_2O_3 , MgO et SiO_2 , sont peu actifs tandis que ceux employant des oxydes réductibles comme Fe_2O_3 , NiO_x , CoO_x , TiO_2 , sont actifs. L'activité de l'or supporté sur des oxydes irréductibles montre une forte dépendance à la taille des particules et donc à celles qui disposent de plus de défauts de surface (coins, arête) sur lesquels s'adsorbe l'oxygène[67, 68]. La capacité des supports réductibles à libérer de l'oxygène est à l'origine de la plus grande activité catalytique de l'or d'où l'importance de l'interface métal-support qui intervient dans le mécanisme réactionnel[69]. Cette classification suggérant que les supports réductibles contribuent à une plus grande activité catalytique de l'or que les supports irréductibles n'est pas un facteur déterminant. Schüth et al. ont testé des catalyseurs d'or supportés sur Al_2O_3 et ZnO , et se sont aperçus qu'ils présentent des activités catalytiques différentes bien que les nanoparticules d'or aient la même taille moyenne. Malgré le fait que l'oxyde de zinc ait plus d'aptitude à stocker et à fournir de l'oxygène que Al_2O_3 , son effet sur l'activité catalytique de l'or pour

l'oxydation de CO est largement inférieur à celui de l'or supporté sur Al_2O_3 , ce qui suggère que d'autres effets découlent de la nature du support à savoir l'effet sur la géométrie des nanoparticules supportées[55].

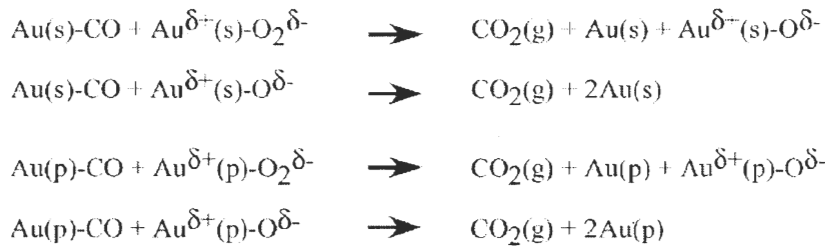
d) Traitement thermique

L'une des conséquences de la faible taille des nanoparticules est la baisse du point de fusion. Le traitement thermique peut entraîner la fusion et le frittage des nanoparticules d'où l'importance du choix de la température de calcination. La majorité des travaux dans la littérature remarque une diminution de l'activité catalytique accompagnant le traitement thermique. Park et Lee ont rapporté une diminution de l'activité des catalyseurs $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 , $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec l'augmentation de la température de calcination[70]. La calcination des catalyseurs préparés par précipitation des hydroxydes d'or montre une évolution de $\text{Au}(\text{OH})_3$ vers l'oxyde Au_2O_3 puis la réduction en Au (0) en fonction de la température. L'existence de l'or oxydé et la facile obtention d'une interface métal – support ont été jugées bénéfiques pour l'oxydation de CO. Haruta a attribué la bonne stabilité thermique des catalyseurs obtenus par dépôt-précipitation sur TiO_2 au contact épitaxial entre les nanoparticules et le support[71]. L'atmosphère de calcination a également une grande influence sur les performances catalytiques, l'or supporté sur l'oxyde de manganèse traité sous air est plus actif que s'il est traité sous hydrogène ou sous vide du fait d'une interaction plus forte entre le métal et le manganèse oxydé[72]. Boccuzzi et al. ont suivi l'évolution du frittage de l'or supporté sur TiO_2 synthétisé par dépôt-précipitation en fonction de la température de calcination. Ils ont observé que de la taille des particules passe de 2.4 à 10.6 nm avec l'augmentation de la température de calcination de 200°C à 600°C . Cette augmentation de la température conduit à une distribution différente des coins et des arêtes. L'activation d' $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 200°C sous hydrogène a été proposée par Chen et Yeh. Schüth et al. ont remarqué que l'activité catalytique du premier essai est beaucoup inférieure à celle des tests suivants. Ces auteurs ont suggéré que les nanoparticules préparées par dépôt colloïdal et qui sont protégées par un tensioactif subissent une activation pendant le premier test 200°C [55].

1. 2. 2. 2 Mécanismes réactionnels possibles

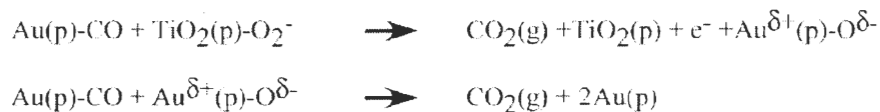
Tous les mécanismes proposés dans la littérature reposent sur la nature de la phase active considérée par les auteurs. Deux mécanismes généraux pour les catalyseurs à base d'or supporté sur les oxydes réductibles et un mécanisme pour les catalyseurs supportés sur alumine ont été proposés. Les différences proviennent de la nature de la phase active et des intermédiaires de la réaction. Haruta al. [73] ont proposé un mécanisme en quatre étapes pour les catalyseurs Au/ZnO et Au/TiO₂ en supposant que les sites actifs sont les particules d'or métallique. Le mécanisme inclut l'adsorption de CO sur l'or, suivie par l'adsorption d'oxygène sur le support sur le périmètre des particules d'or, la formation d'espèces carbonées sur le support et leur décomposition en CO₂. Ce mécanisme a été modifié plus tard par Haruta et Date qui ont considérés comme sites actifs Au(0) et Au^{δ+} situés à l'interface Au-TiO₂ [74] (Figure 1-10).

Réaction à la surface à T < 200°C



Réaction à la surface

à T < 200°C



à T < 200°C



Figure 1-10. Mécanisme de l'oxydation de CO sur Au/TiO₂ proposé par Haruta [74]. (s) marche, (p) périmètre, (g) phase gazeuse.

Bond et Thompson ont proposé un mécanisme où interviennent l'or métallique et Au^{3+} comme sites actifs (Figure 1-11). Le CO est d'abord adsorbé sur un atome d'or de faible coordination et un groupement OH du support se déplace vers Au^{3+} en formant un groupement carboxylique et une lacune anionique, celle-ci étant remplie par l'oxygène sous la forme d' O_2^- . Cet ion (O_2^-) va oxyder le groupe carboxylique en formant CO_2 et un groupe OH_2^- à la surface. Ce groupe (OH_2^-) réagit à nouveau avec CO donnant du CO_2 et deux groupe OH à la surface[75].

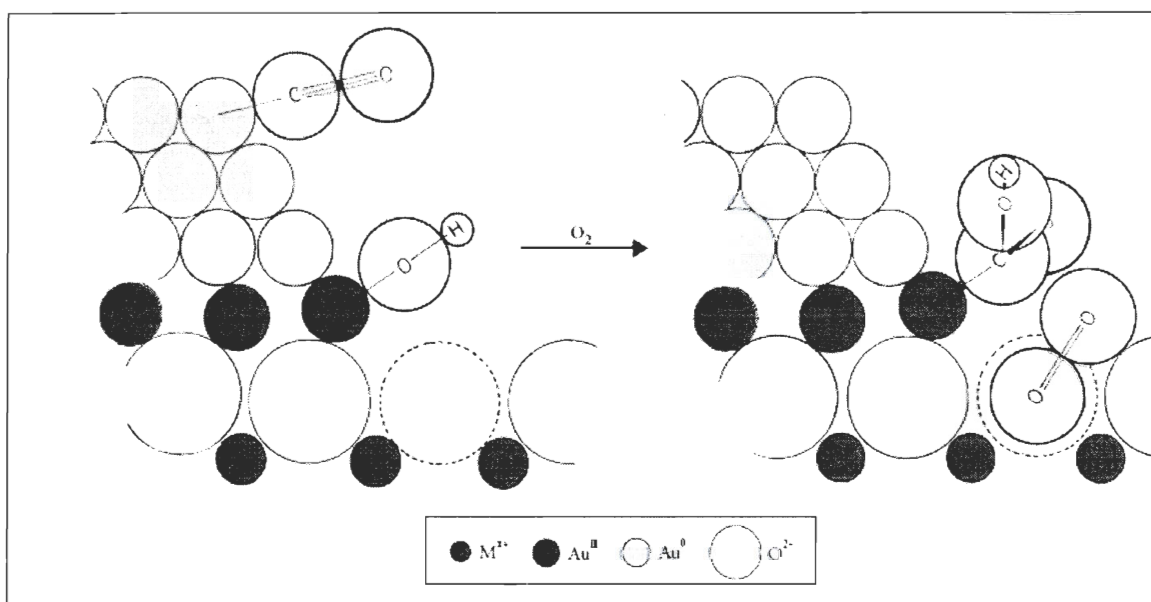


Figure 1-11. Mécanisme de l'oxydation de CO proposé par Bond et Thompson[75].

Un autre mécanisme a été proposé par Costello et al. pour l'oxydation du CO sur Au/ Al_2O_3 en considérant $(Au^+)-OH$ et $Au(0)$ comme sites actifs. La réaction procède par insertion du CO adsorbé dans la liaison $(Au^+)-OH$ en formant un hydroxycarbonyle. La réaction peut passer soit par l'oxydation de ce groupe en bicarbonate, suivie par sa décomposition en CO_2 et $(Au^+)-OH$, soit par décarboxylation de l'hydroxycarbonyle en CO_2 et $Au-H$, qui est oxydé plus tard par l'oxygène en $(Au^+)-OH$. Le rôle de $Au(0)$ dans ce mécanisme est d'activer l'oxygène, alors que Au^+ est le site de transformation de CO en CO_2 [76, 77].

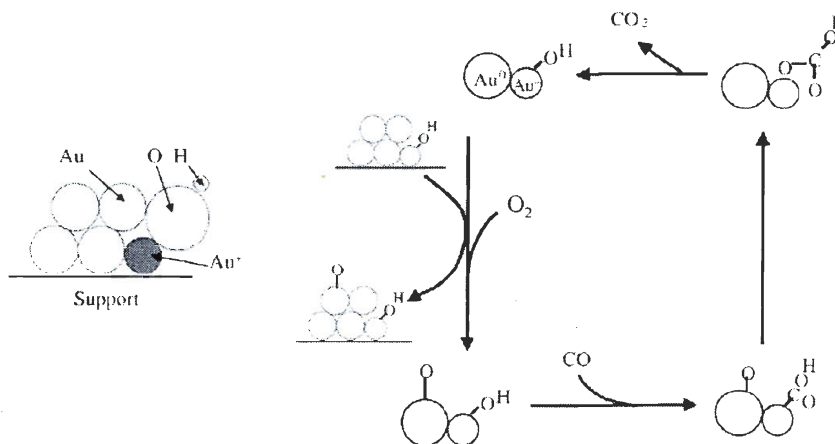


Figure I-12. Mécanisme de l'oxydation de CO proposé par Costello et al. [77].

Conclusion

La synthèse des nanoparticules a connu un grand développement depuis les deux dernières décennies. Les progrès réalisés dans la compréhension des mécanismes élémentaires de formation des nanoparticules ont permis la rationalisation des méthodes de synthèse. Plusieurs voies de préparation ont été élaborées et ont permis de synthétiser avec succès des nanoparticules de différentes tailles et morphologies. L'auto-assemblage est une nouvelle approche qui permet de mettre à profit les propriétés des nanoparticules, en formant des systèmes plus complexes et dont les propriétés sont davantage intéressantes.

Malgré les divergences des points de vue des chercheurs concernant l'origine de l'activité catalytique des métaux supportés notamment l'or, un long chemin a été parcouru dans la compréhension du rôle de plusieurs facteurs dans l'amélioration de l'activité catalytique. La nature du support est l'un de ces facteurs qui ont été mis en évidence. Cependant, son effet synergétique pourrait encore être amélioré. En effet, Corma et al.[4] ont montré que l'effet synergétique d'un support formé de nanocristaux d'oxyde de cérium conduit à une activité deux fois plus importante qu'un oxyde de cérium conventionnel. Dans cette optique, le

travail dont ce mémoire fait l'objet vise à préparer, à partir de nanoparticules séparément synthétisées, des matériaux composites où coexistent à la fois les nanoparticules métalliques et les nanoparticules d'oxydes métalliques, afin de favoriser les effets synergétiques d'interface.