

Chapitre 3 : Résultats et discussion

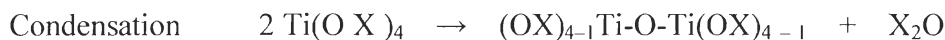
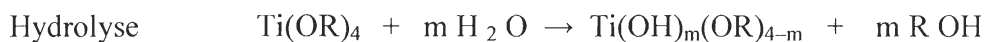
Ce chapitre se divise en deux sections. La première partie porte sur les résultats et les caractérisations des nanoparticules synthétisées (TiO₂, ZrO₂, Cu, et Au). La deuxième présente les résultats relatifs à la préparation des matériaux composites formés de différents types de nanoparticules préalablement synthétisées ainsi que les résultats des essais catalytiques.

3. 1 Synthèse des nanoparticules

3. 1. 1 Nanoparticules de TiO₂ et de ZrO₂

3. 1. 1. 1 Mécanisme de formation des nanoparticules

Dans la technique des deux-phases décrite dans la partie expérimentale, la formation de l'oxyde de titane se déroule à l'interface eau-toluène où les réactions d'hydrolyse et de polycondensation sont favorisées par la rencontre du précurseur de métal (butoxyde de titane ou butoxyde de zirconium) et l'eau :



avec $\text{X} = \text{R}$ ou H

La présence du tensioactif (acide oléique) dans la phase organique permet de stopper la croissance et de stabiliser la nanoparticule contre l'agglomération. La tête carboxylique de l'acide carboxylique étant adsorbée sur la surface de l'oxyde, la chaîne carbonée hydrophobe entraîne le système à l'intérieur de la phase organique conduisant ainsi à des nanoparticules bien isolées. Il est important de signaler que l'hydrolyse-condensation des alcoxydes de métaux de transition est très rapide et conduit à la formation d'oxopolymères de composition mal définie. L'emploi de complexant diminue leur réactivité vis-à-vis de l'eau. L'acide oléique, en plus de stabiliser les nanoparticules, joue le rôle de ligand

unidentate ou bidentate qui inhibe la réaction et ce n'est qu'à haute température, au-delà de 100°C, que la réaction se déclenche [80,81].

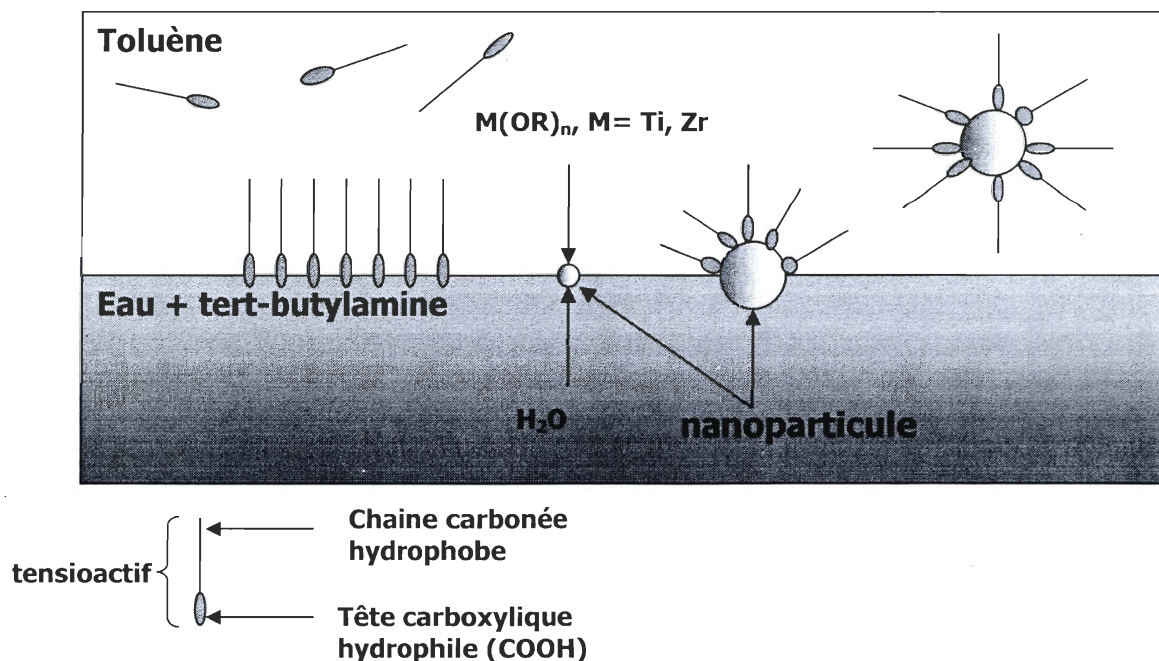


Figure 3-1. Mécanisme de formation des nanoparticules par la méthode des deux-phases.

Le mécanisme évoqué ne constitue en réalité qu'un schéma global et simplifié. Au cours de la formation des nanoparticules, d'autres phénomènes interviennent tels que la diffusion de l'eau vers la phase organique par l'intermédiaire de tertbutylamine. Les solubilités de l'eau dans le toluène et du toluène dans l'eau sont également affectées à haute température et à haute pression, ce qui signifie que l'étape de croissance peut continuer même dans la phase organique. Un autre facteur à ne pas négliger est l'effet du tertbutylamine sur la tension de l'interface des deux phases, qui peut influencer sur la vitesse de diffusion de l'eau. Cependant, sans entrer dans les étapes élémentaires, le mécanisme décrit sur la Figure 3-1 reste valable dans la mesure où il explique le rôle du tensioactif et l'utilité de la présence des deux phases immiscibles contenant chacune l'un des deux réactifs.

3. 1. 1. 2 Détermination de la taille des nanoparticules

D'après les clichés MET (Figure 3-2), l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium synthétisés ont respectivement des diamètres moyens de 8.5 nm et 7.0 nm.

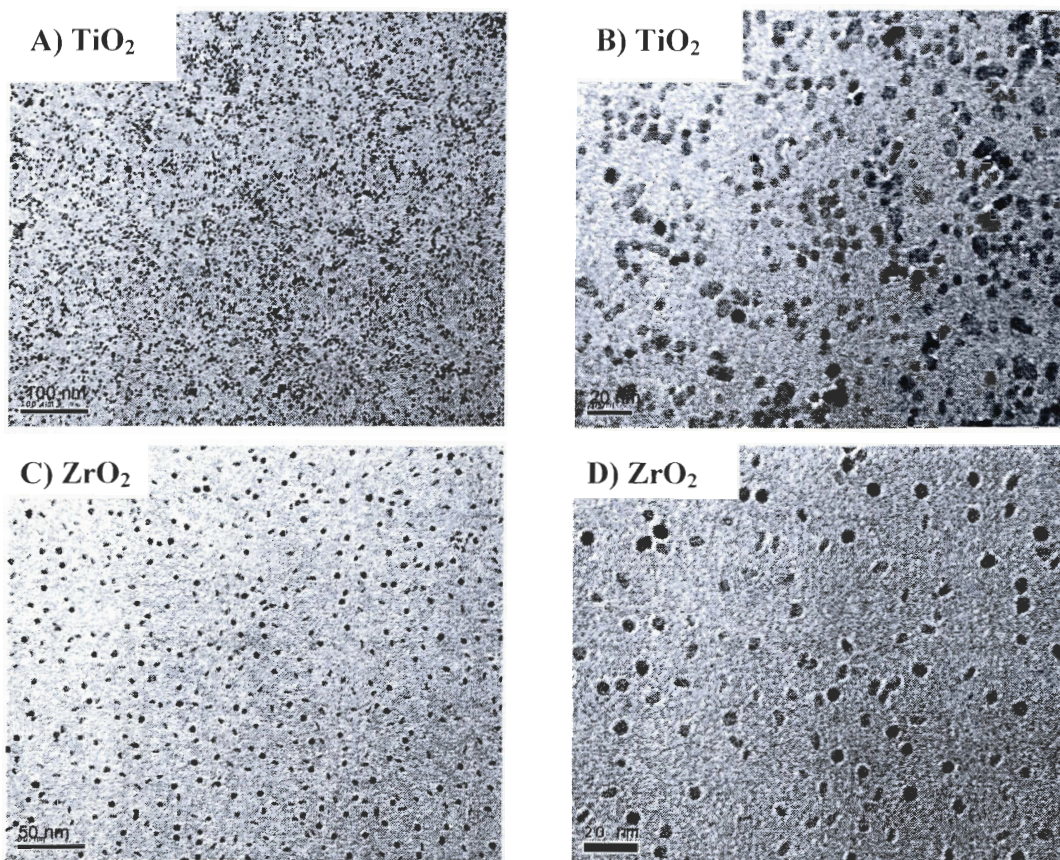


Figure 3-2. Images MET des nanoparticules de TiO₂ et de ZrO₂ à différents grossissements.

La technique de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été également employée pour déterminer la taille des particules (Figures 3-3 et 3-4). Les diamètres moyens des nanoparticules de TiO₂ et de ZrO₂ sont respectivement de 8.7 nm et de 8.6 nm. Les échantillons analysés ont été lavés à l'éthanol 2 fois afin d'éliminer l'excès d'acide oléique susceptible de s'accumuler à la surface des nanoparticules et par conséquent fausser les mesures. Toutefois, les lavages successifs ne permettent pas de nettoyer parfaitement la surface du solide. Des molécules d'acide oléique restent évidemment adsorbées assurant

une bonne dispersion des nanoparticules dans le toluène. Cette technique est une méthode indirecte qui nécessitant l'introduction de plusieurs données sur les nanoparticules et le solvant, parmi lesquelles figure l'indice de réfraction de la phase solide. Nous ignorons l'impact de la présence de ces molécules sur cet indice surtout que la longueur de la chaîne moléculaire est d'environ 1.9 nm, soit une contribution au diamètre moyen de 3.8 nm (1.9×2 nm). Cette valeur pourra diminuer si l'on considère que les molécules du tensioactif sont inclinées par rapport à la surface des nanoparticules. Il est également important de signaler que les valeurs déduites des images du MET (Figure 3-2 B et D) sont des estimations faites à partir de l'ensemble des nanoparticules présentes sur les images et non sur la totalité de l'échantillon. La différence peut également provenir de la formation dynamique d'amas de plusieurs nanoparticules. Le temps qu'ils se dispersent, ces amas sont considérés comme une seule entité dans les mesures de la DLS. Les calculs des surfaces spécifiques théoriques se baseront sur la taille déduite des images MET.

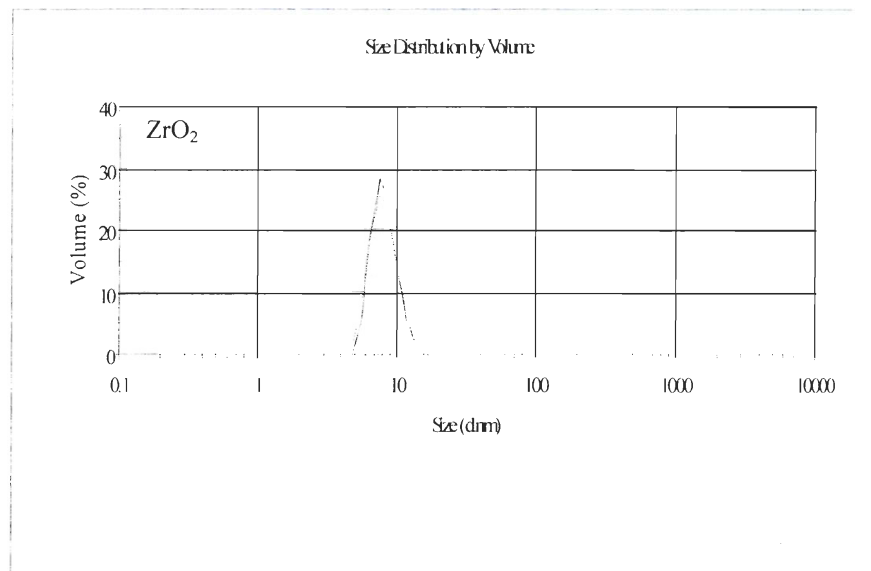


Figure 3-3. Distribution de la taille des nanoparticules de ZrO₂ par la DLS.

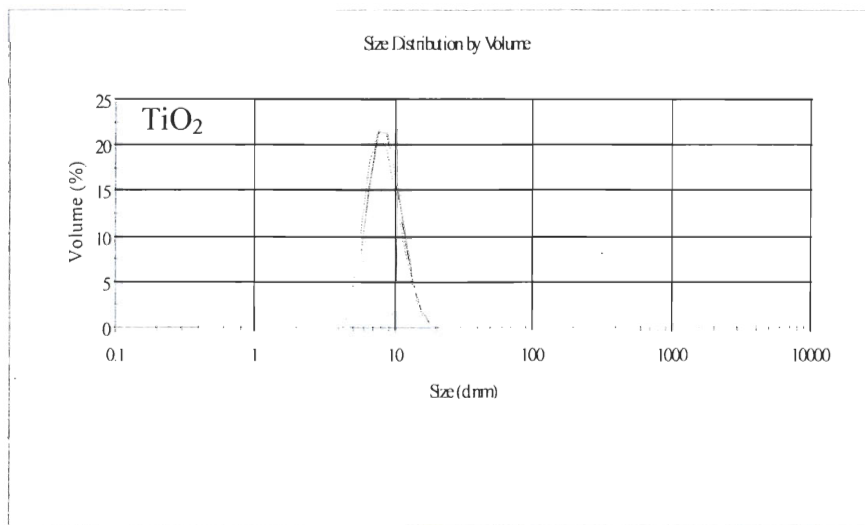


Figure 3-4. Distribution de la taille des nanoparticules de TiO_2 par la DLS.

Remarque : Les différentes courbes sur le graphique correspondent aux nombres de mesures effectuées sur l'échantillon. Elles illustrent également la reproductibilité de la mesure.

3. 1. 1. 3 Détermination de la phase cristalline

Nous remarquons tout d'abord que les diffractogrammes des rayons X de l'ensemble des échantillons présentent de larges pics caractéristiques de la très petite taille des cristallites. Le diffractogramme des rayons X des nanoparticules de TiO_2 non calcinées révèle la présence de la phase anatase (Figure 3-5). En principe, l'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile. La stabilité thermodynamique de la phase anatase a été étudiée par Navrotsky et Kleppa. [82] qui ont conclu que l'anatase est une phase métastable sous toutes les conditions de température et de pression. La formation de l'anatase est due à la taille nanométrique des cristallites. À cette échelle, l'énergie de surface et les contraintes mécaniques deviennent prépondérantes et rendent l'anatase thermodynamiquement plus stable que le rutile. La transformation de l'anatase en rutile s'opère entre 650 à 900°C, selon la taille des nanoparticules, leur morphologie, la nature de l'interface...

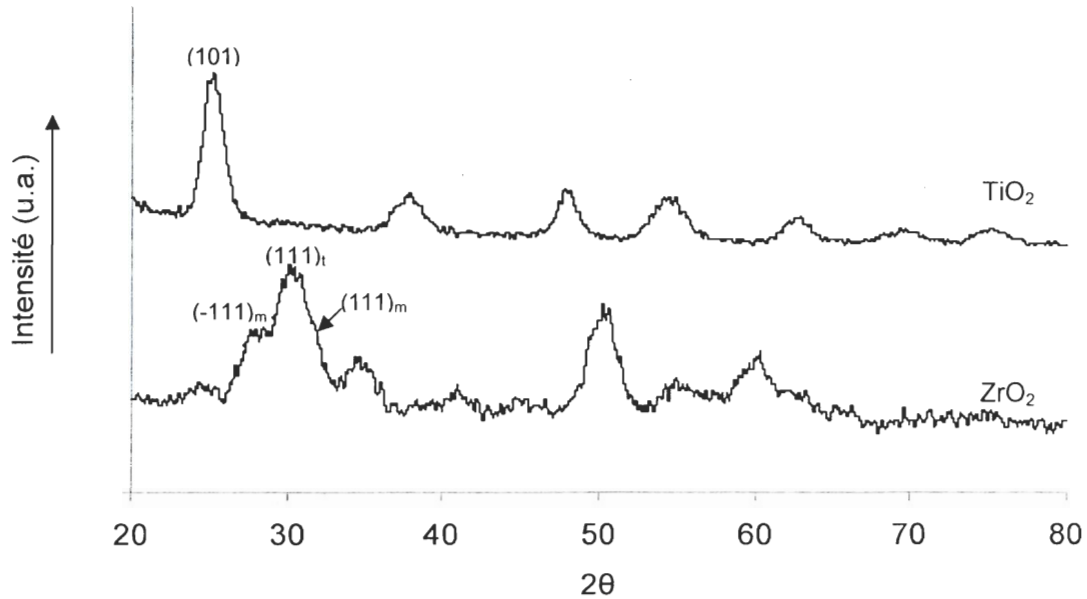


Figure 3- 5. Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de TiO_2 et de ZrO_2 avant calcination.

L'oxyde de zirconium synthétisé quant à lui est formé de deux phases : la tétragonale (ou quadratique) et la monoclinique. Une estimation de la fraction volumique de la phase monoclinique est fournie par l'équation suivante [83] :

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1+0.311X_m}$$

$$\text{avec } X_m = \frac{[I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1})]}{[I_t(111) + I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1})]}$$

$I_m(111), I_m(\bar{1}\bar{1})$: intensité des pics $(\bar{1}\bar{1})$ et (111) de ZrO_2 monoclinique.

$I_t(111)$: intensité du pic (111) de la phase tétragonale.

D'après le calcul, 40% en volume du matériau cristallise en phase monoclinique, cette valeur atteint 45% après calcination à 525°C sous air (2h pour la montée de température et 2h pour l'isotherme).

L'oxyde de Zirconium existe sous trois formes cristallines : monoclinique, tétragonale et cubique. La phase monoclinique est thermodynamiquement stable à température ambiante et ne se transforme en phase tétragonale puis en phase cubique qu'à des températures

respectives de 1170 et 2380°C. De nombreuses études ont traité de la métastabilité de la phase quadratique à basse température, c'est en particulier le cas rencontré lors de l'élaboration de zircon par voie sol-gel. Garvie [84] explique, sur la base de considérations thermodynamiques, qu'en dessous d'une certaine taille critique des cristallites (30 nm), la phase quadratique est stable car elle présente une énergie de surface inférieure à celle de la phase monoclinique dans les mêmes conditions. Mutsuhashi et al. [85] affirment que la stabilisation de la phase tétragonale peut aller au-delà de 30 nm lorsque les deux phases cristallines coexistent dans le même matériau grâce aux contraintes mécaniques à l'interface des deux phases. Nitsche et al. [86] ont montré à l'aide du MET à haute résolution, que la taille critique de l'oxyde de zirconium tétragonale est de 6 nm au-delà de laquelle la phase tétragonale se trouve au cœur de la nanoparticule enveloppée par une couche de ZrO₂ monoclinique. La présence des deux phases cristallines dans l'oxyde de zirconium synthétisé par la méthode des deux-phases et pour des nanoparticules de 7 nm (Figure 3-2 C et D), est plutôt en accord avec la description donnée par Nitsche.

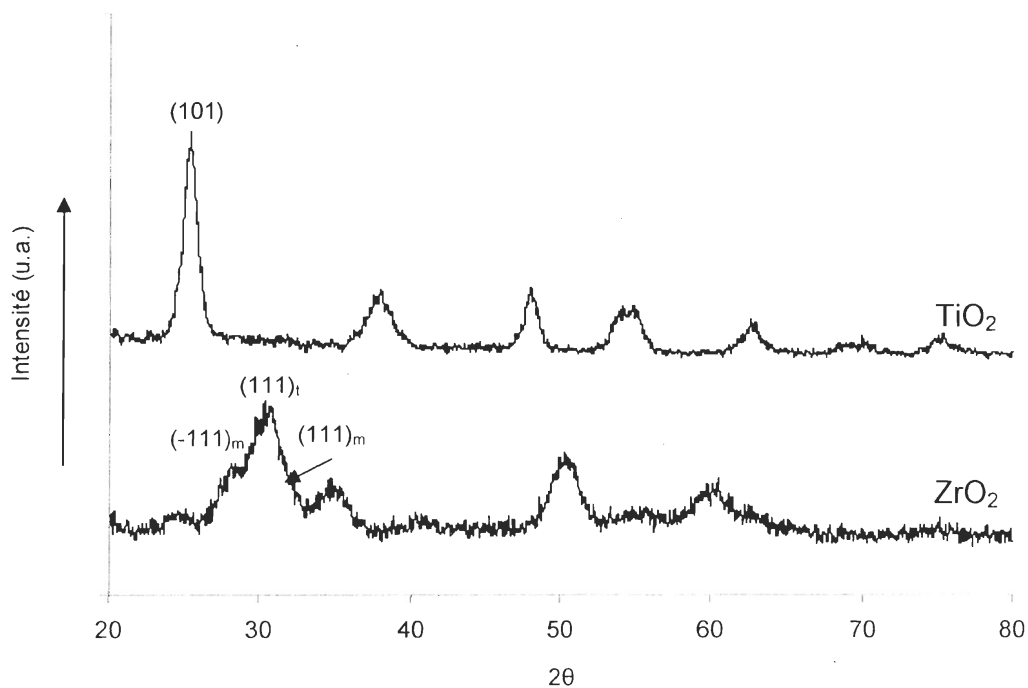


Figure 3-6. Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de TiO₂ et de ZrO₂ après calcination à 525°C.

Après calcination à 525°C, les deux matériaux gardent la même structure cristalline. À partir des diffractogrammes des rayons X, une estimation de la taille des cristallites est calculée à l'aide de l'équation de Scherrer [87] :

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3-1)$$

avec

λ : longueur d'onde des rayons X incidents (0.154 nm).

β : largeur à mi-hauteur corrigée du pic correspondant à 2θ (rad).

θ : angle de diffraction en radians correspondant aux pics (111) et (111)_t respectivement de TiO₂ (anatase) et ZrO₂ (tétragonal).

La taille des cristallites est de 6.8 nm pour le TiO₂ et 7.0 nm pour le ZrO₂. Après calcination, leurs tailles sont respectivement de 8.0 et 7.5 nm (Tableau 3-1). Une légère augmentation de la taille des cristallites est observée après calcination pour les deux matériaux. Cette augmentation est raisonnable mais n'est toutefois pas incluse dans la marge d'erreur.

	TiO ₂	ZrO ₂
d(nm) équation de Scherrer produit non calciné	6.8	7.0
d(nm) équation de Scherrer produit calciné	8.0	7.5
d(nm) à partir du MET (nanoparticules dispersées)	8.5	7.0

Tableau 3-1. Taille des cristallites calculée par l'équation de Scherrer.

La taille des cristallites de TiO₂ (non calciné) calculée à partir de l'équation de Scherrer est une moyenne en volume et devrait être supérieure à celle déduite des images TEM, qui est une moyenne en nombre[‡], en considérant que les nanoparticules sont constituées de monocristaux. Ceci peut être expliqué par la présence de nanoparticules formées de

[‡] La taille moyenne en nombre est mathématiquement supérieure à la taille moyenne en volume.

plusieurs cristallites. Cette tranche de nanoparticules reste néanmoins très minoritaire étant donné la faible différence entre les deux valeurs.

Remarque : Le calcul de la taille des cristallites d'oxyde de zirconium est effectué pour la phase tétragonale ayant le pic le plus intense. Celui-ci chevauche les deux pics moins intenses et caractéristiques de la phase monoclinique, dont les largeurs à mi-hauteur sont grandement affectées.

3. 1. 1. 4 Analyse du tensioactif adsorbé par infrarouge à transformée de Fourier IRTF

Deux échantillons de TiO_2 et de ZrO_2 , lavés deux fois à l'éthanol et non calcinés, ont été analysés par infrarouge. Les spectres IR des deux échantillons présentent la même allure et presque les mêmes pics attribués à la présence du tensioactif à surface des nanoparticules (Figure 3-7).

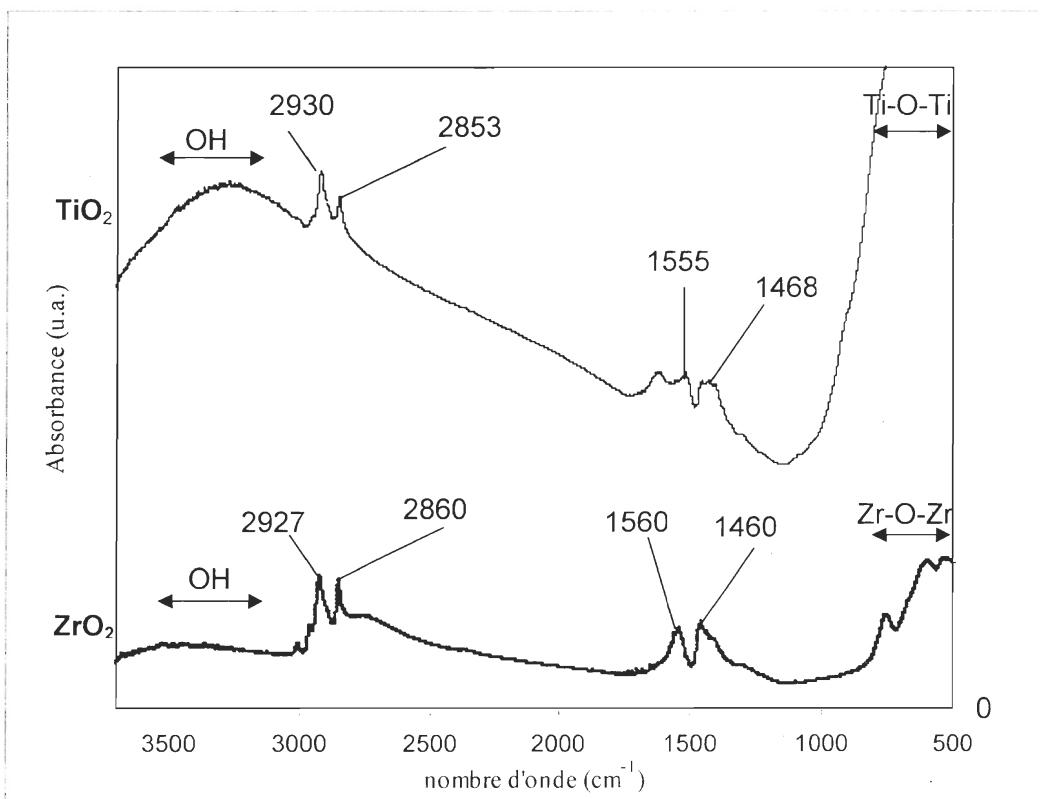


Figure 3-7. Spectres IRTF de TiO_2 et ZrO_2 lavés deux fois et non calcinés.

Le pic associé à la vibration d'élongation de C=O du groupement carboxylique, qui est habituellement situé à 1710 cm^{-1} , n'est pas observé. En revanche il y a deux pics caractéristiques de l'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate (COO^-) respectivement à 1460 et 1560 cm^{-1} . Deacon et Phillips ont étudié plusieurs complexes de carboxylate de métaux et ont établi une corrélation entre le mode de coordination et l'écart entre ces deux signaux [88]. Un écart $\Delta\nu \geq 200\text{ cm}^{-1}$ est associé généralement à la présence d'une coordination monodentée, tandis qu'un écart $\Delta\nu \leq 200\text{ cm}^{-1}$ est assigné à une coordination bidentée. Le pontage entre deux centres métalliques, quant à lui, donne des écarts $\Delta\nu \leq 100\text{ cm}^{-1}$ (Figure 3-8). Dans notre cas, la valeur de l'écart ($\Delta\nu \approx 100\text{ cm}^{-1}$) suggère que le groupement carboxylate forme une chélation bidentée avec le métal de la surface ou un pontage entre deux centres métalliques. Sachant que ces corrélations ont été établies de façon empirique et souffre tout de même de certaines anomalies, on ne peut affirmer avec certitude le mode de coordination avec précision.

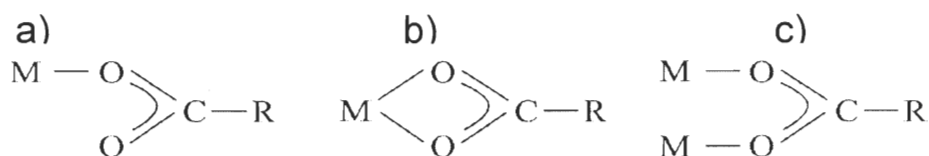


Figure 3-8. Modes de coordinations du groupement carboxylate avec les métaux de surfaces. a) coordination monodentée. b) chélation bidentée. c) pontage entre deux centres métalliques.

Les pics situés à 2855 et 2925 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations asymétrique et symétrique du groupement $-\text{CH}_2-$ de la chaîne hydrocarbonée. Un autre pic apparaît pour TiO_2 aux environs de 1650 cm^{-1} qui est probablement associé à la vibration de la liaison C=C du toluène résiduel, pas complètement évaporé. Ce pic n'est pas observé pour tous les échantillons et dépend de leur état de séchage, ceci est reflété aussi par la différence de l'intensité du signal du groupement OH présent à la surface des deux oxydes et du OH de l'éthanol résiduel. L'oxyde de titane qui est soupçonné contenir du solvant résiduel a un signal plus intense puisque le solvant lui-même est un mélange de toluène et d'éthanol. Le signal de faible intensité observé aux environ 3000 cm^{-1} est associé à la

vibration de liaison =C-H éthylique existant à la fois dans l'acide oléique qui est acide gras insaturé et dans le toluène résiduel.

3. 1. 1. 5 Détermination du rendement de récupération

Le mélange réactionnel récupéré au terme des différentes étapes de la synthèse est constitué de deux phases immiscibles. Afin de déterminer la proportion des nanoparticules récupérées dans la phase organique, chaque phase a été soigneusement placée dans des creusets, séchée à 90°C pendant une nuit puis, calcinée à 550°C pendant 4h (2h pour la montée de température et 2h pour l'isotherme) pour ne peser à la fin que la masse de l'oxyde. Le Tableau 3-2 regroupe les résultats des rendements de récupération et des bilans de synthèse. Le rendement de récupération correspond à la proportion des nanoparticules dans la phase organique par rapport aux nanoparticules dans les deux phases (rendement de

récupération : $\frac{\text{oxyde}\varphi_{\text{org}}}{\text{oxyde}\varphi_{\text{org}} + \text{oxyde}\varphi_{\text{aq}}}$). Le terme bilan de synthèse exprime le rapport entre la

masse du métal contenu dans les nanoparticules des deux phases et la masse du métal

initialement introduit dans le milieu réactionnel (bilan : $\frac{\text{métal}\varphi_{\text{org}} + \text{métal}\varphi_{\text{aq}}}{\text{métal}_{\text{initial}}}$).

		TiO ₂	ZrO ₂
Essai 1	Rendement (%mass.)	94	96
	Bilan (%mass.)	96.9	97.5
Essai 2	Rendement (%mass.)	93	94.3
	Bilan (%mass.)	98.1	98.7
Essai 3	Rendement (%mass.)	93	95
	Bilan (%mass.)	98.5	98.8
Essai 4	Rendement (%mass.)	95	96.3
	Bilan (%mass.)	98.1	97.8
Moyenne	Rendement (%mass.)	94	95

	Bilan (%mass.)	97.9	98.2
--	----------------	------	------

Tableau 3-2. Calcul du rendement de récupération et du bilan de la synthèse de TiO_2 et de ZrO_2 par la méthode des deux-phases.

Nous remarquons que 5 à 6% de l'oxyde métallique passe dans la phase aqueuse. Ceci est probablement dû à la formation de particules dont la surface n'est pas totalement protégée par le tensioactif et donc qui ont plus de chance de s'agglomérer avec d'autres particules. La phase aqueuse montre un léger trouble dû, d'ailleurs, à la présence de ces particules qui décanent avec le temps. La formation d'une émulsion peut aussi justifier la turbidité de la phase aqueuse qui contiendrait dans ce cas-là des particules nanométriques emprisonnées dans le solvant.

Le calcul de rendement sera utile pour l'étape de préparation des mélanges composites étant donné qu'il sera important de connaître les concentrations en nanoparticules des suspensions colloïdales.

3. 1. 1. 6 Effet du lavage sur la surface spécifique

Différents lavages successifs à l'éthanol ont été effectués sur les nanoparticules. Le fait de précipiter les nanoparticules à l'aide de l'éthanol, de les séparer du reste de la solution contenant du tensioactif puis de les disperser dans un nouveau solvant permet d'éliminer à chaque lavage une certaine quantité de tensioactif (Figure 3-9). En effet, les molécules de tensioactif sont en équilibre adsorption-désorption, et le lavage est une manière de déplacer cet équilibre vers la désorption. L'efficacité de cette opération dépend du nombre de lavage et surtout de la stabilité de l'adsorption des molécules, c'est-à-dire de leur énergie de liaison à la surface des nanoparticules (équilibre très déplacé vers l'adsorption).

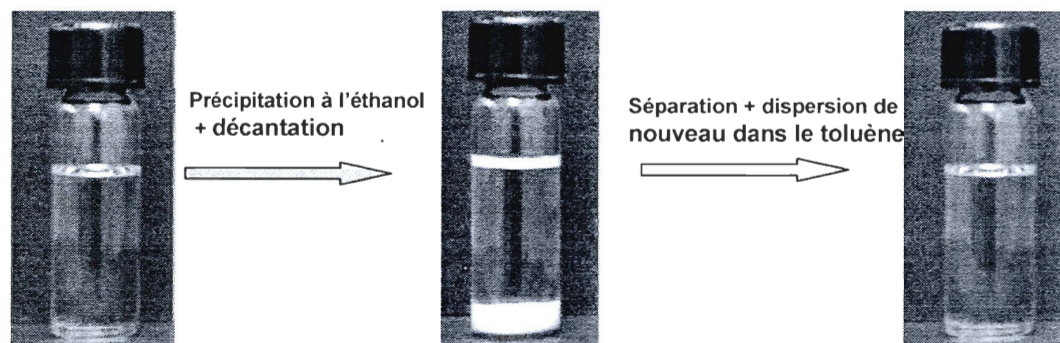


Figure 3-9. Photos des nanoparticules de ZrO_2 précipitées à l'éthanol puis dispersées à nouveau dans du toluène.

Tous les échantillons étudiés ont été calcinés à $525^\circ C$ (montée de température de 2h et une isotherme de 1h) puis caractérisés par l'adsorption-désorption d'azote. Les surfaces spécifiques en fonction du nombre de lavages figurent dans le Tableau (3-3).

Nombre de Lavages	Surface spécifique de TiO_2 (m^2/g)	Perte de masse après calcination de TiO_2 (%)	Surface spécifique de ZrO_2 (m^2/g)	Perte de masse après calcination de ZrO_2 (%)
2	47	20	27	29
4	98	14	47	26
6	161	11	-	-
8	-	-	46	24

Tableau 3-3. Surfaces spécifiques en fonction du nombre de lavages de TiO_2 et de ZrO_2 .

Durant les expériences, une simple observation permet de remarquer que la dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans le toluène, après les deux premiers lavages, nécessite 5 à 10 min pour obtenir une solution totalement transparente. La vitesse devient de plus en plus

faible jusqu'à atteindre 3h pour le sixième lavage. Après le huitième lavage aucune dispersion n'est observée. L'ajout de quelques gouttes du tensioactif permet d'accélérer la dispersion. Les pertes de masse montrent bien que les lavages parviennent à déplacer l'équilibre vers la désorption. La surface devenant moins hydrophobe, la vitesse de dispersion devient plus lente.

Une nette augmentation de la surface spécifique en fonction du nombre de lavages est observée pour TiO_2 , ce qui suggère qu'au cours de la calcination. La disparition du tensioactif permet d'atténuer l'effet de frittage et de se rapprocher de plus en plus de la surface spécifique théorique de $171 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette surface est calculée pour des nanoparticules sphériques de diamètre moyen de 8.5 nm déduit des images MET. Le frittage doit s'expliquer par la formation de ponts oxo entre deux centres métalliques. durant la calcination, comme le montre la Figure 3-10 :

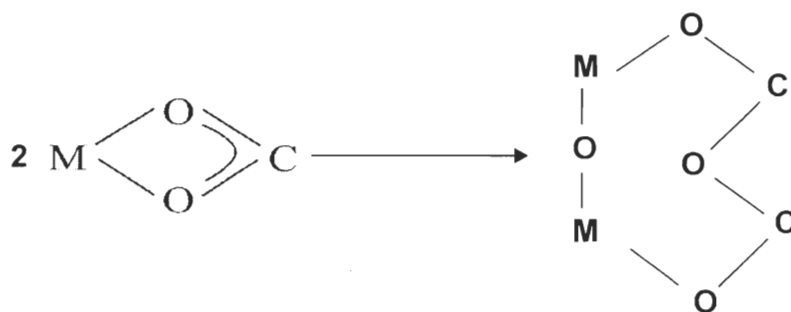


Figure 3-10. Formation de ponts oxo entre deux centres métalliques.

Plus la nanoparticule est couverte de tensioactif, plus les liaisons oxo seront nombreuses et l'agglomération des nanoparticules sera favorisée.

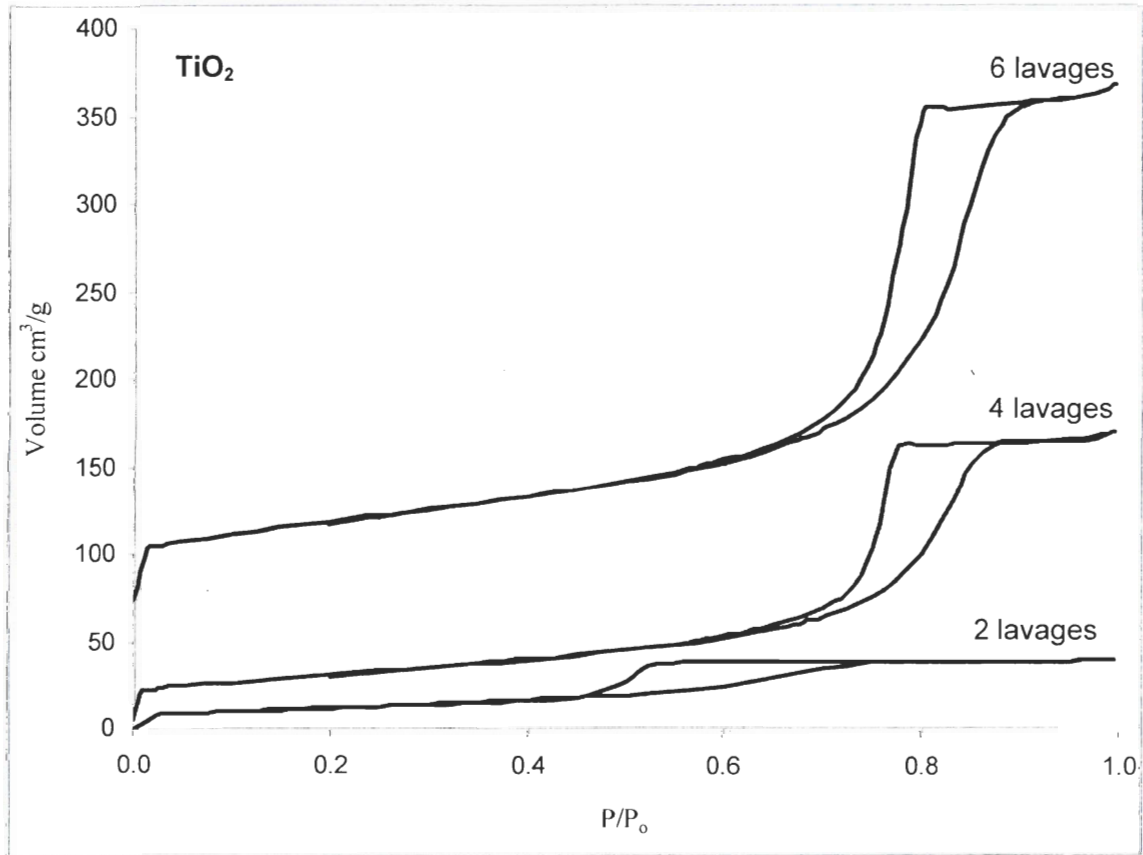


Figure 3-11. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote de TiO_2 après 2, 4, et 6 lavages. Les isothermes correspondant à 4 et 6 lavages sont respectivement décalées de 5 et 75 cm^3/g .

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons calcinés de TiO_2 sont de type IV, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux (Figure 3-11). Une mésoporosité interparticulaire désordonnée s'est créée au cours de la calcination pendant laquelle les nanoparticules se sont agglomérées sans que leur surface soit totalement recouverte. La forte cohésion entre les nanoparticules conduit à une porosité rigide (Figure 3-12).

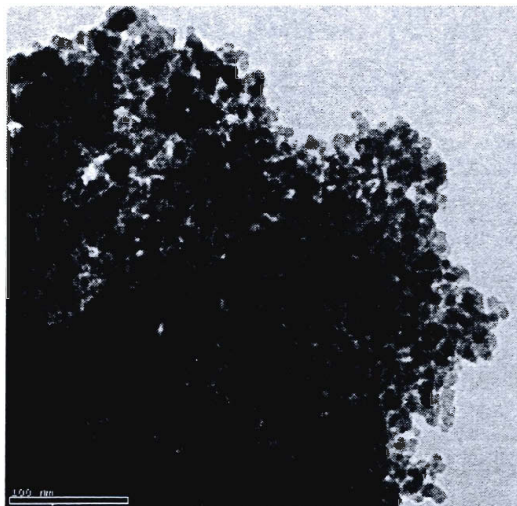


Figure 3-12. Image du MET de TiO₂ après six lavages et calcination à 525 °C.

L'effet du lavage du tensioactif sur la surface spécifique de ZrO₂ est moins important que pour le TiO₂. La perte en masse après calcination montre que même après le huitième lavage la désorption du tensioactif n'est pas très importante. Ceci est corroboré par la vitesse de dispersion des nanoparticules dans le toluène qui est restée aussi rapide durant les différents lavages. Sachant que les deux types de nanoparticules d'oxyde métalliques ont été préparées pour le même rapport métal-tensioactif, deux suspensions dans le toluène de TiO₂ et de ZrO₂, lavées deux fois ont été laissées au repos pendant plusieurs mois. Les nanoparticules de TiO₂ ont commencé à montrer un trouble en raison de l'agglomération au bout de 5 mois, tandis que la suspension de ZrO₂ n'a jamais montré aucun changement lors des 20 mois de suivi. Nous pouvons donc en conclure que l'adsorption de l'acide oléique est plus stable sur la surface de ZrO₂ que celle de TiO₂. Jusqu'à présent il n'existe pas de méthodes théoriques ou expérimentales pour déterminer de la force d'adhésion d'un tensioactif à la surface d'un nanocrystal, et donc le choix et la comparaison entre les tensioactifs se font encore de manière empirique.

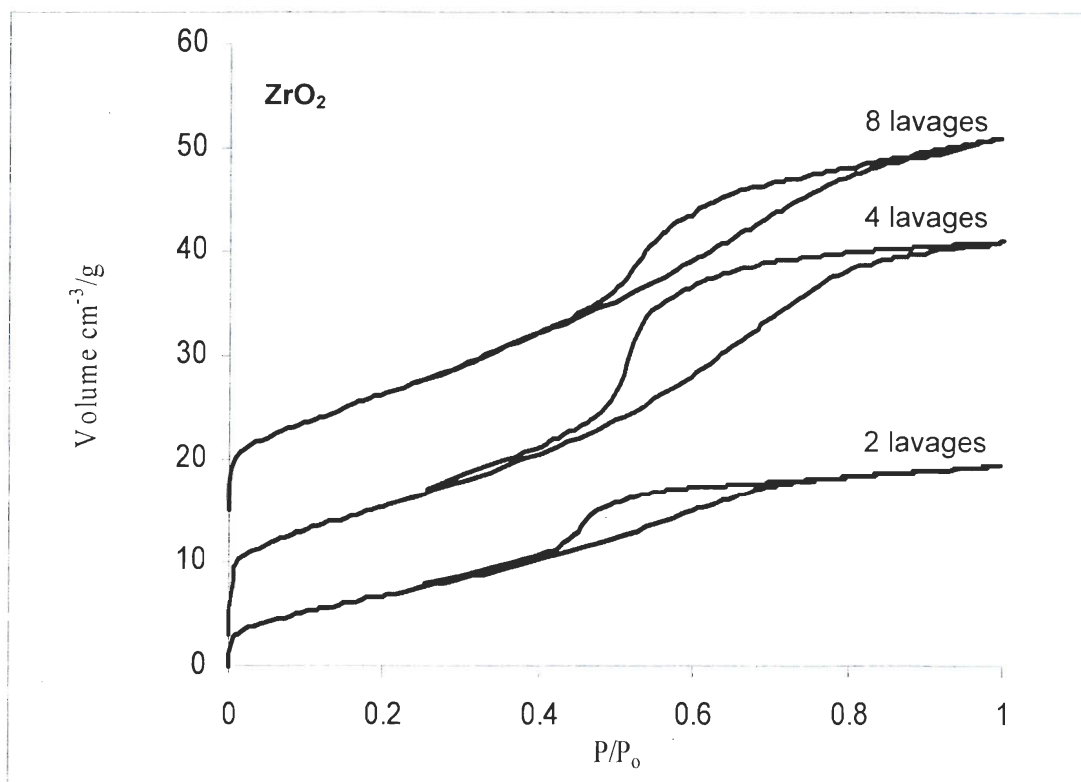


Figure 3-13. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote de ZrO₂ après 2, 4, et huit lavages. Les isothermes correspondant à 4 et 8 lavages sont respectivement déplacées de 3 et 15 cm³/g.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons calcinés de ZrO₂ sont de type IV témoignant du caractère mésostructuré du matériau. Cependant, l'écart entre les surfaces spécifiques mesurées et la surface théorique (145 m²/g) est encore important en raison du phénomène de frittage. Ces surfaces spécifiques restent tout de même plus élevées que celle de ZrO₂ conventionnel préparé par la méthode sol-gel (4 à 10 m²/g).

Une plus grande stabilité thermique a été observée pour le TiO₂ lavé six fois. Aucun changement de la surface spécifique n'a été enregistré même après 8 heures de calcination (3h de montée et 5h à 525°C). En revanche, les échantillons aux nombres de lavage inférieurs sont très sensibles à la durée du traitement thermique, et leur surface spécifique diminue jusqu'à 20 m²/g. L'oxyde de zirconium montre une instabilité thermique pour tous les échantillons même après le huitième lavage, leur surface spécifique diminue jusqu'à 11 m²/g après 8 heures de calcination (3h de montée et 5h à 525°C).

3. 1. 2 Nanoparticules de Au et de Cu

3. 1. 2. 1 Nanoparticules de cuivre

La méthode décrite dans la partie expérimentale permet de synthétiser en une seule étape des nanoparticules de cuivre. L'ajout d'un excès de Borohydrure de tétrabutylammonium à la solution du précurseur du cuivre conduit à la formation d'un complexe incolore de type $\text{Cu}(\text{BH}_4)_n(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NH}_2)_m^{-(n-1)}$. Plusieurs types de complexes formés en présence d'excès d'ions borohydrure ont été rapporté dans la littérature [89]. L'ajout de l'éthanol entraîne la décomposition du complexe et la réduction du cuivre selon la réaction suivante :



Les nanoparticules sont stabilisées par l'acide oléique présent dans le milieu, et s'oxydent facilement en Cu_2O à l'air libre et au cours de l'évaporation du toluène dans l'étuve. Cette transformation s'accompagne d'un changement de couleur de la suspension d'un rouge-brun en vert foncé. Jana et Peng [90] ont également constaté l'aptitude des nanoparticules de cuivre à s'oxyder. Selon eux l'emploi des thiols comme tensioactif permet de prévenir cette oxydation. La présence de Cu_2O est confirmée par les analyses de DRX d'un échantillon lavé puis séché à 80°C (Figure 3-14).

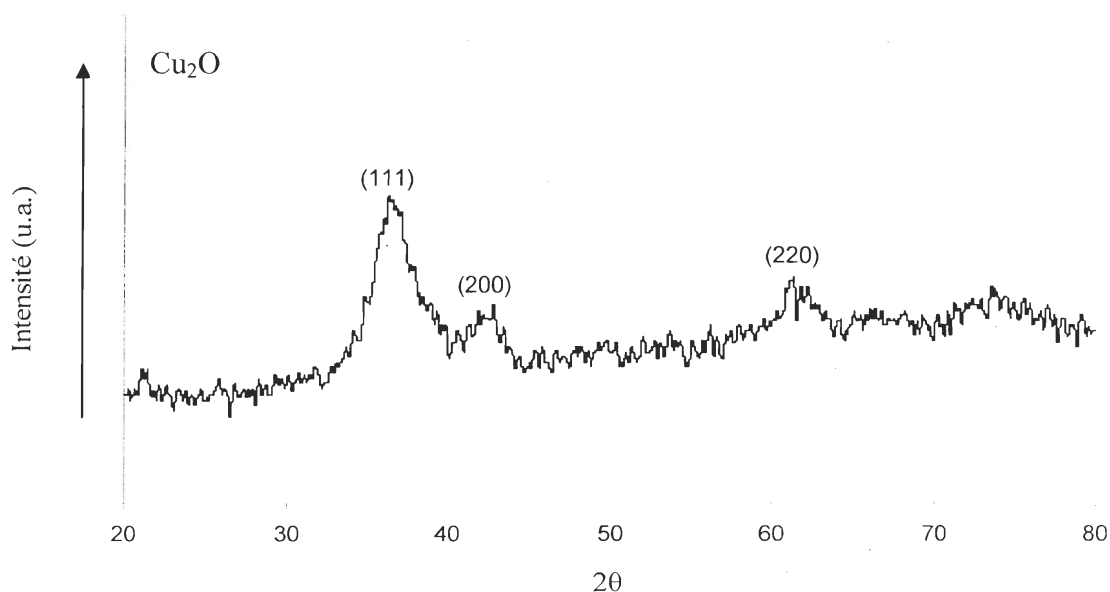


Figure 3-14. Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de Cu_2O .

Les images MET montrent que les nanoparticules de Cu_2O présentent une taille d'environ 5 nm (Figure 3-15). Le calcul de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer donne un diamètre moyen de 6.5 nm. L'écart entre les deux valeurs correspond à la différence entre le diamètre moyen en nombre (image MET) et le diamètre moyen en volume déterminé par l'Équation de Scherrer.

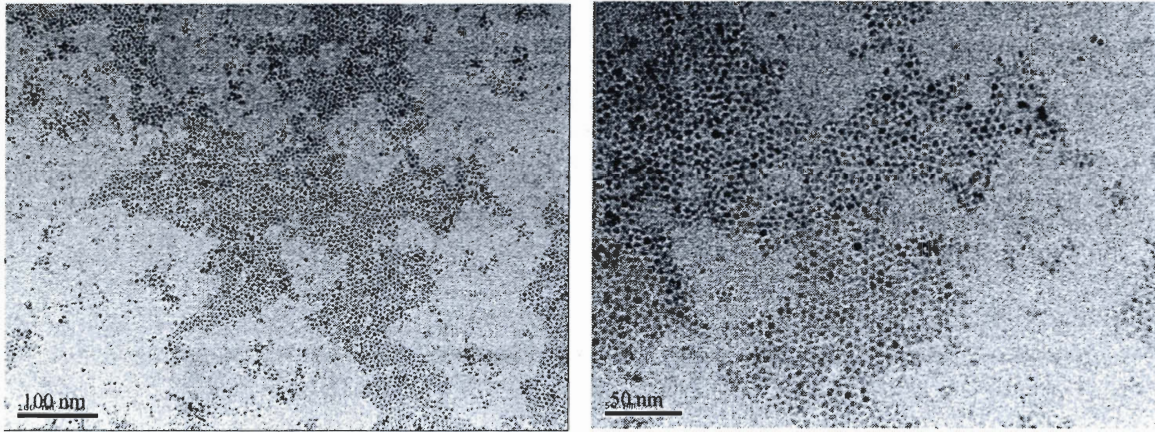


Figure 3-15. Images MET des nanoparticules de Cu_2O avant calcination à différents grossissements.

La calcination à 500°C pendant 2.5h conduit à l'oxydation de Cu_2O en CuO , dont la taille moyenne des cristallites déterminée par l'Équation de Scherrer est de 14 nm. Il est probable qu'une partie du cuivre métallique subsiste au cœur des nanoparticules et dont la faible proportion ne permet pas d'être détectée par DRX.

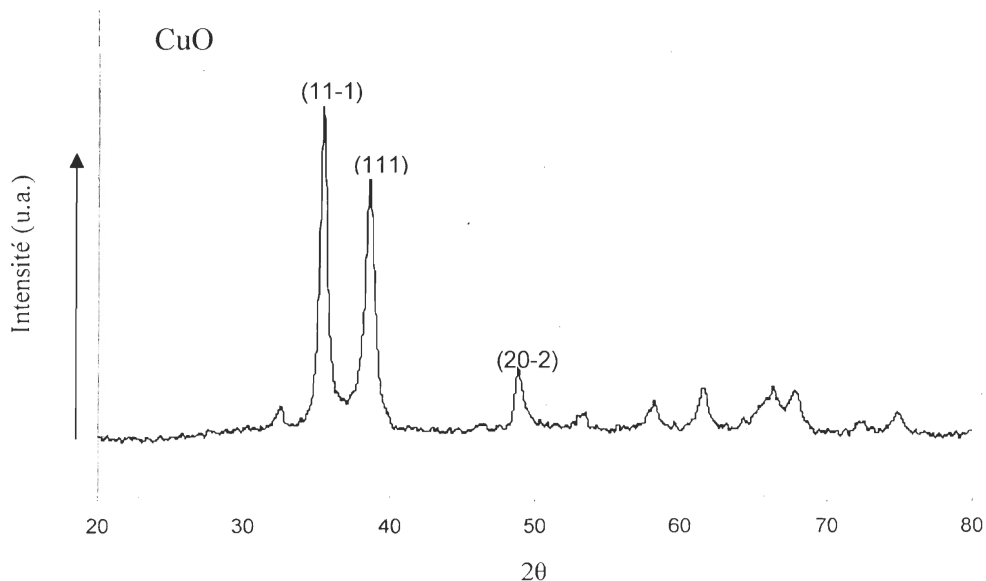


Figure 3-16. Diffractogramme des rayons X de CuO formé par calcination de Cu_2O à 500°C .

3. 1. 2 Nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or ont été préparées selon la procédure de Brust et al. [79] Les images MET présentent des nanoparticules d'or de diamètre moyen de 3 nm (Figure 3-17). La faible quantité d'or synthétisée n'a pas permis d'effectuer d'autres caractérisations.

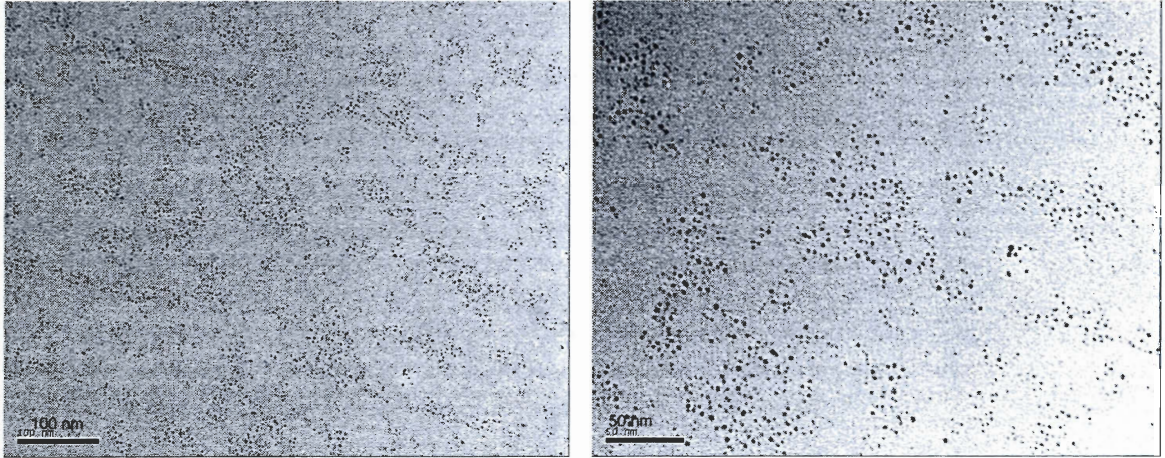


Figure 3-17. Images MET des nanoparticules d'or à différents grossissements.

Les nanoparticules de TiO_2 , ZrO_2 , Cu et Au synthétisée dans cette partie seront utilisées afin de préparer des matériaux composites.

3. 2 Synthèse des matériaux composites formés de nanoparticules préalablement synthétisées

Des mélanges binaires et homogènes de nanoparticules métalliques et d'oxydes de métaux ont été réalisés afin d'obtenir, après séchage et calcination, des matériaux composites présentant une forte cohésion entre les différentes nanoparticules. Les matériaux composites obtenus sont caractérisés par une certaine porosité permettant l'accès des réactifs à la surface active des métaux (Figure 3-18).

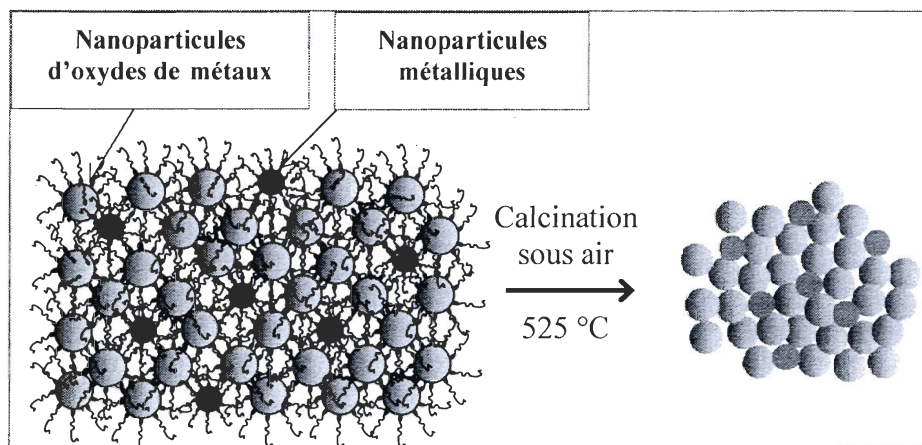


Figure 3-18. Schéma représentant la formation du nanocomposite à partir d'un mélange binaire homogène de nanoparticules.

3. 2. 1 Synthèse des matériaux composites

Les nanoparticules étant bien dispersées dans le toluène, des mélanges binaires homogènes et transparents sont facilement préparés. Les nanoparticules d'oxydes métalliques lavées six fois sont mélangées avec celles des nanoparticules métalliques dans des proportions désirées. La Figure 3-19 représente les images MET des mélanges binaires d'à peu près 5% de nanoparticules métalliques (Cu/ZrO_2 , Cu/TiO_2 , Au/ZrO_2 et Au/TiO_2). Les nanoparticules d'or sont plus denses et donc plus faciles à distinguer des nanoparticules d'oxyde métallique, tandis que les nanoparticules de cuivre s'oxydent en Cu_2O moins denses et donc plus difficiles à repérer.

Les images MET montrent les mélanges des nanoparticules après évaporation du toluène. Les nanoparticules d'or ne présentent aucune ségrégation après le séchage, ce qui est supposé être le cas pour les nanoparticules de Cu_2O . En effet, les surfaces des nanoparticules étant protégées par le tensioactif, des interactions de même nature (interaction de Van Der Waals) existent entre les différents types de nanoparticules. Cela ne favorise aucune interaction préférentielle entre les mêmes types de nanoparticules, les mélanges obtenus sont donc bien homogènes.

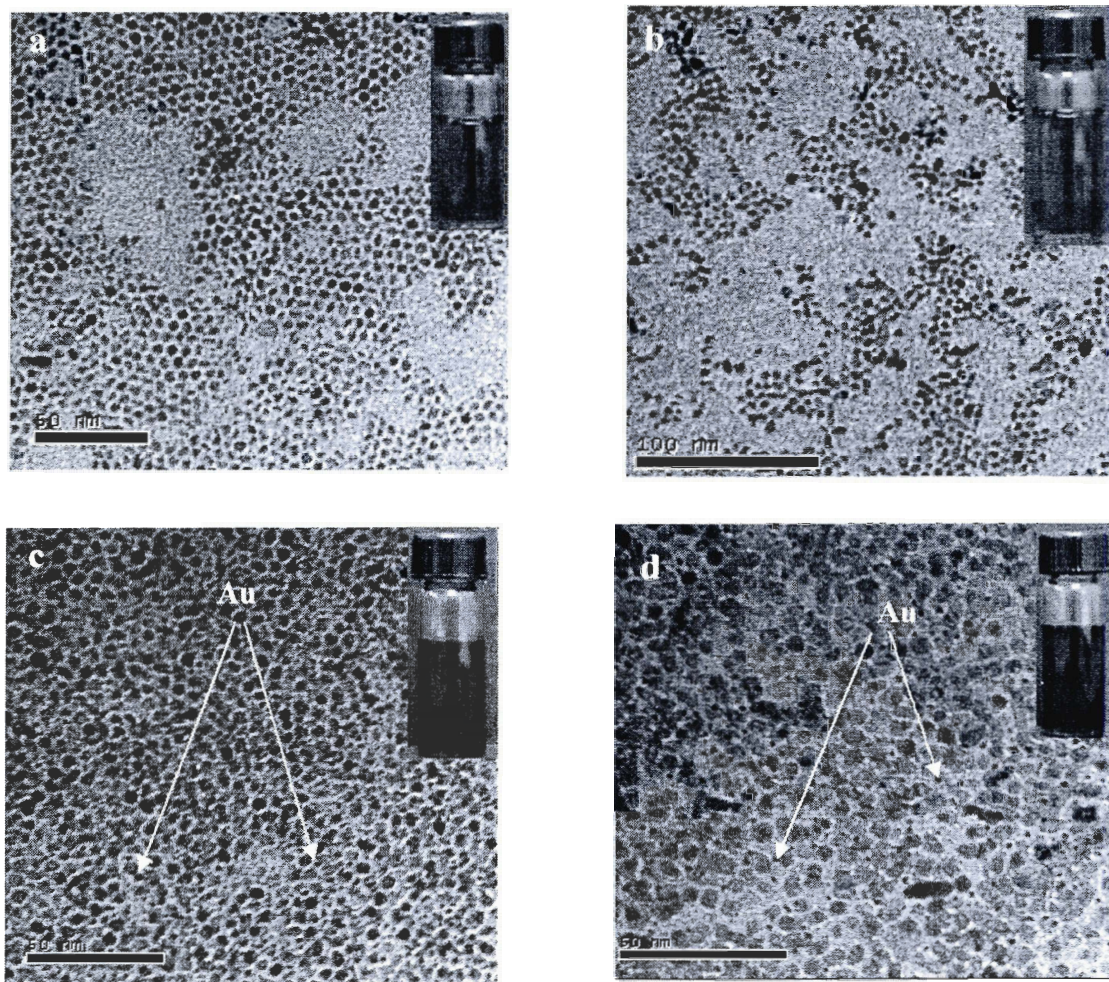


Figure 3-19. Photos de dispersions homogènes et transparentes de mélanges binaires de nanoparticules et leurs images MET correspondantes a) Cu et ZrO_2 , b) Cu et TiO_2 , c) Au et ZrO_2 et d) Au et TiO_2 .

Des mélanges de différentes compositions (0.8% Au/ ZrO_2 , 1.5% Au/ TiO_2 , 2.3% Au/ TiO_2 , 3.5% Cu/ ZrO_2 , 2.8% Cu/ TiO_2) ont été préparés, séchés à l'étuve puis calcinés sous air à $525^\circ C$ (montée de température de 2h et une isotherme de 3h). L'élimination du tensioactif permet de créer une forte cohésion entre les nanoparticules. La Figure 3-20 représentent les images MET des échantillons de différentes compositions. Elles illustrent bien la structure poreuse constituée de la superposition des différentes nanoparticules.

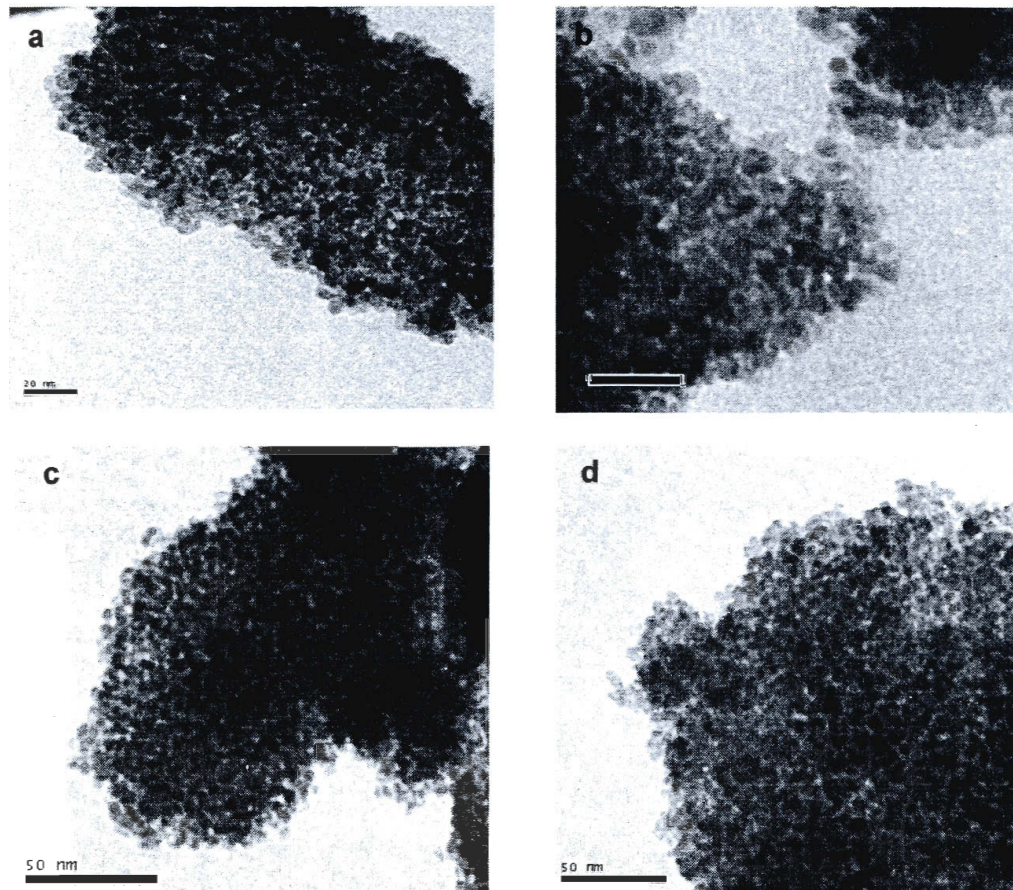


Figure 3-20. Image MET des échantillons calcinés de a) 0.8% Au/ZrO₂, b) 2.3% Au/TiO₂, c) 3.5% Cu/ZrO₂, d) 2.8% Cu/TiO₂.

Des mesures d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées pour caractériser la porosité de ces matériaux. Les isothermes obtenues sont de type IV, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux (figure 3-21, 22 et 23). Cette mésoporosité interparticulaire rigide s'est formée suite à l'élimination du tensioactif et de l'agglomération des différentes nanoparticules.

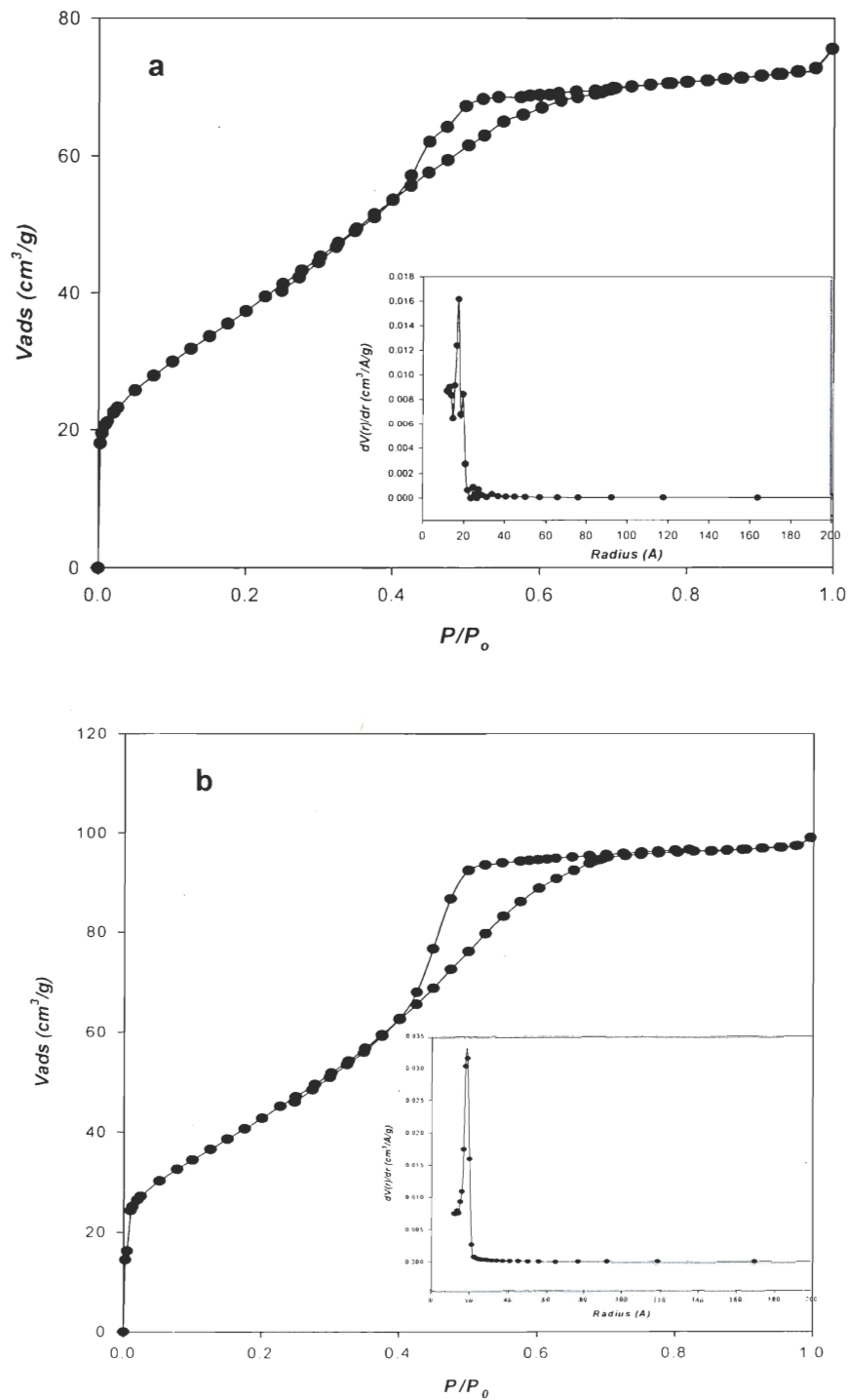


Figure 3-21. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions du rayon des pores des échantillons nanocomposites. a) 3.5% Cu/ZrO₂, b) 3.8% Cu/TiO₂.

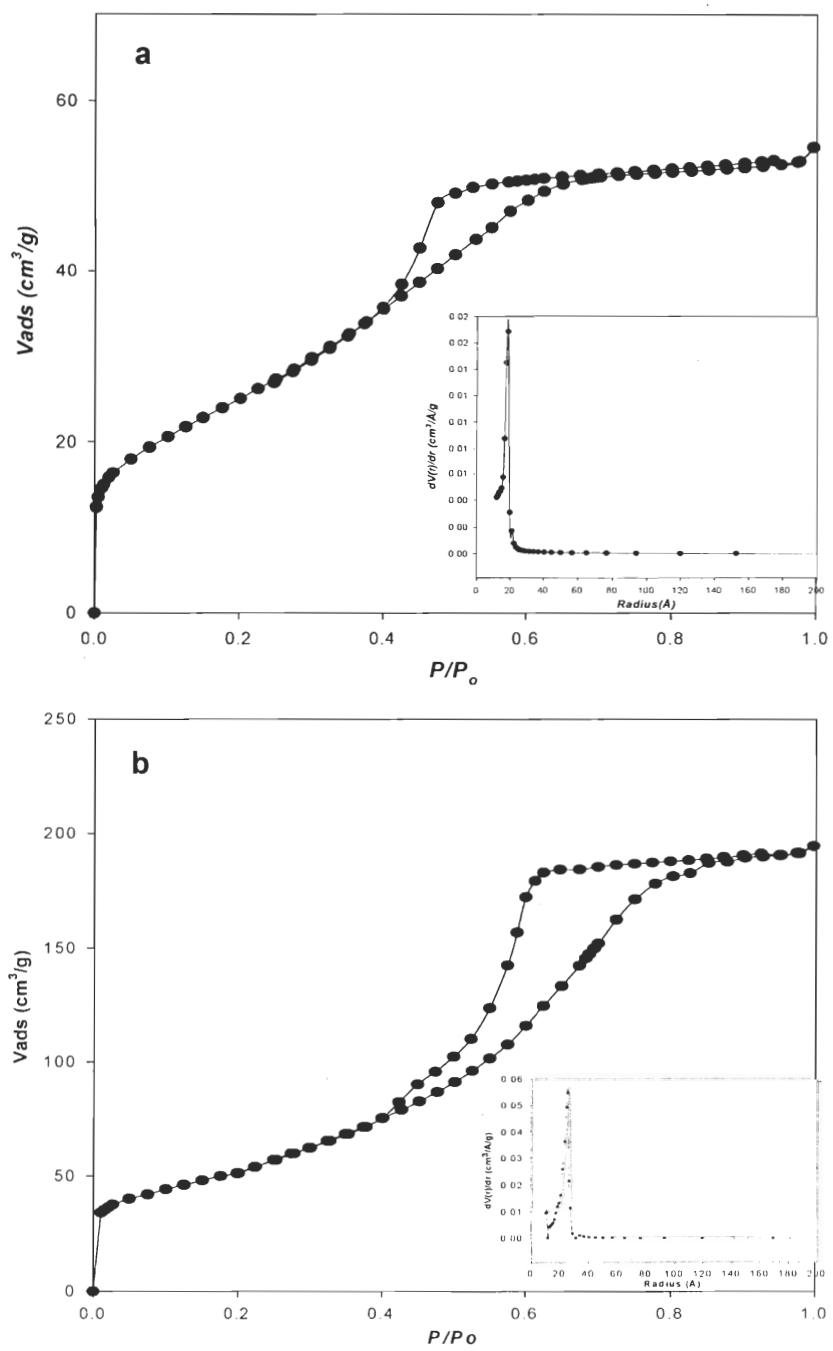


Figure 3- 22. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions du rayon des pores des échantillons nanocomposites. a) 0.8% Au/ZrO₂, b) 1.5% Au/TiO₂.

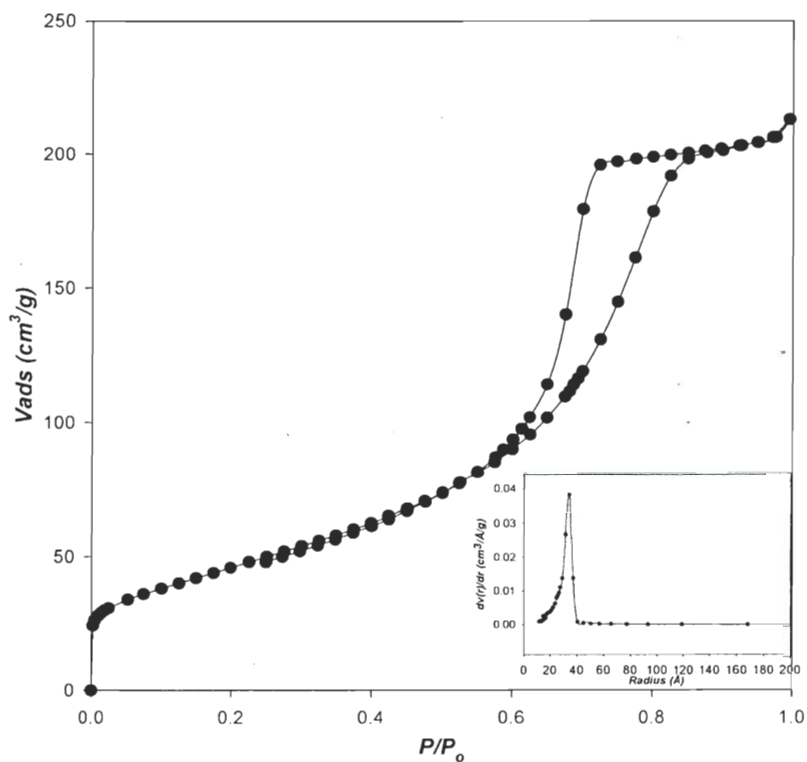


Figure 3-23. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions du rayon des pores de l'échantillon nanocomposite 2.3% Au/TiO₂.

La distribution de la taille des pores est calculée par la méthode BJH à partir de la courbe de désorption. Ces matériaux présentent une distribution de taille des pores uniforme. Sachant que ceux-ci ont une forme quelconque et que le modèle BJH est élaboré pour des pores cylindriques, les valeurs obtenues ne sont pas précises mais donneront un ordre de grandeur. Nous avons utilisé ces valeurs pour comparer les différents échantillons. Le tableau 3-4 regroupe les résultats relatifs à l'adsorption/désorption d'azote des matériaux de différents échantillons nanocomposites synthétisés.

Echantillons calciné	Métal (%mass.)	S_{BET} (m^2/g)	Diamètre du pore (Å)	Volume des pores (cm^3/g)	diamètre de la particule ^(b) (nm)	$S_{th}^{(a)}$ (m^2/g)	diamètre de la particule ^(c) (nm)
ZrO ₂	0	46	45	0.055	7.0	145	7.5
Au-ZrO ₂	0.8	94	37.2	0.085	-	145	-
Cu-ZrO ₂	3.5	130	34.4	0.11	-	145	-
Avant l'essai catalytique							
Cu-ZrO ₂ après l'essai catalytique	3.5	132	35	0.101	-	145	-
TiO ₂	0	165	47.8	0.511	8.5	171	8.0
Au-TiO ₂	1.5	160	25.7	0.302	-	170	-
Au-TiO ₂	2.3	170	34	0.333	-	169	-
Cu-TiO ₂	3.8	162	18.2	0.150	-	169	-
Avant l'essai catalytique							
Cu-TiO ₂ Après l'essai catalytique	3.8	164	18.5	0.155	-	169	-

(a) Le calcul de la surface spécifique théorique est basé sur la taille des nanoparticules déduite des images MET pour des particules sphériques : $S_{th}=6000/(pd)$, p et d sont respectivement la densité du matériau ($\rho_{Au}=19.3 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Cu}= 8.92 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{anatase}= 3.9 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{Zirconc}=5.89 \text{ g/cm}^3$) et le diamètre moyen des particules (nm).

(b) Taille moyenne des particules estimée à partir des images MET ($d_{Cu}=5 \text{ nm}$, $d_{Au}=3 \text{ nm}$).

(c) Taille moyenne des cristallites calculée par l'équation de Scherrer.

Tableau 3-4. Propriétés physico-chimiques des matériaux nanocomposites comparés aux nanomatériaux d'oxydes métalliques.

Les nanocomposites constitués de l'association de nanoparticules de ZrO₂ et de nanoparticules métalliques montrent une surface spécifique plus élevée que celle du matériau formé uniquement de nanoparticules de ZrO₂. Comme il a été discuté dans la section 3.1.1.6, l'effet de lavage du tensioactif des nanoparticules de ZrO₂ permet d'obtenir une légère augmentation de la surface spécifique sans réellement se rapprocher de la surface spécifique théorique. Le fait de préparer des matériaux composites où coexistent des nanoparticules de ZrO₂ et des nanoparticules métalliques (Cu ou Au) permet d'obtenir des surfaces spécifiques élevées d'autant plus proches de la surface spécifique théorique que la teneur en métal (Cu, Au) est élevée. Nous avons constaté aussi que même sans un

lavage poussé, les matériaux composites obtenus sont munis d'une grande surface spécifique. Pour expliquer ce résultat, nous avons émis l'hypothèse de l'interposition des nanoparticules métalliques entre les nanoparticules d'oxydes métalliques plus susceptibles à s'agglomérer. Cette hypothèse demeure discutable, puisque les matériaux étudiés ont des teneurs en métal de 0.8 à 4%, cela suggère que le contact entre les nanoparticules de même nature reste prépondérant, donc cette hypothèse ne peut donc pas expliquer entièrement l'augmentation de la surface spécifique. Par opposition, l'obtention de nanocomposites à base de TiO_2 ayant des surfaces spécifiques élevées est tributaire d'un bon lavage du tensioactif. En effet, des nanoparticules de TiO_2 préalablement synthétisées et lavées deux fois permettent d'obtenir des nanocomposites de surface spécifique légèrement plus élevée que l'oxyde métallique simple correspondant ($\sim 58 \text{ m}^2/\text{g}$) mais beaucoup moins importante que celle du nanocomposite à base de nanoparticules de TiO_2 lavées six fois ($\sim 164 \text{ m}^2/\text{g}$). Les volumes et les diamètres de pores des nanocomposites qui figurent dans le Tableau 3-4 évoluent de manière cohérente. Le volume des pores du nanocomposite à base de ZrO_2 augmente de 0.085 à $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ quand la surface spécifique passe de 94 à $130 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que le diamètre de pore reste sensiblement constant. Les nanocomposites à base de TiO_2 , quant à eux, ont une surface spécifique constante ($\sim 165 \text{ m}^2/\text{g}$). La diminution du volume poreux s'accompagne de la diminution du diamètre de pore ce qui peut se traduire par l'apparition de pores de dimension plus petite dont la surface totale des parois reste constante alors que le volume total des pores diminue suite à la diminution du diamètre de pore.

Sur les images MET des échantillons calcinés (Figure 3-20), les nanoparticules métalliques sont difficiles à distinguer des nanoparticules d'oxydes métalliques à cause de la superposition des nanoparticules. Deux échantillons calcinés et réduits sous hydrogène à 325°C (9% Au/ TiO_2 , 10% Cu/ ZrO_2) ont alors été attaqués par une solution aqueuse diluée de HF (2% mass.). Afin que l'attaque acide ne dure pas trop longtemps, une goutte de la suspension est rapidement placée sur la grille d'observation. En effet, l'objectif est de dissoudre de manière sélective l'oxyde métallique pour que les nanoparticules métalliques soient plus visibles sur les images MET. On suppose donc que dans ces conditions les nanoparticules métalliques restent intactes (Figure 3-24).

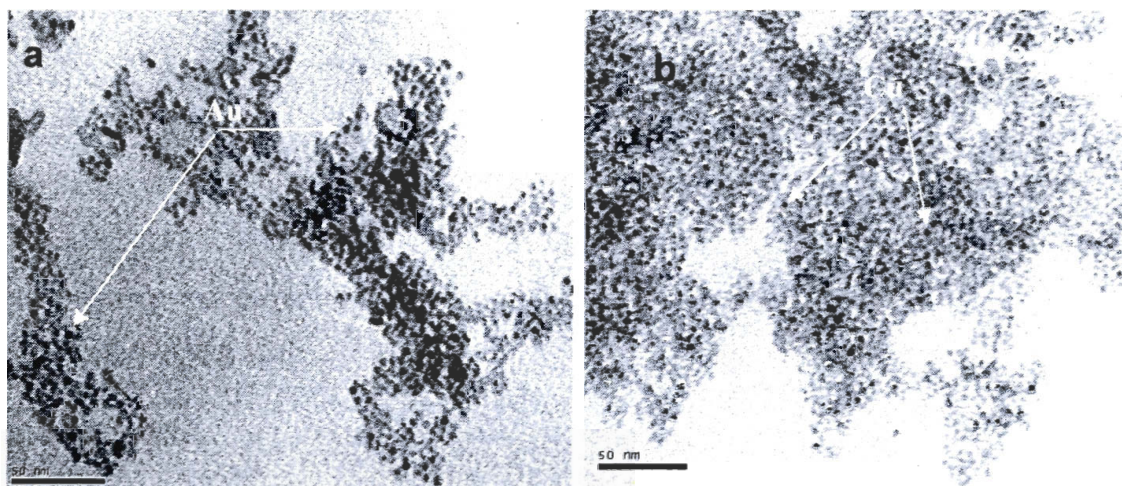


Figure 3-24. Images MET de matériaux nanocomposites après attaque acide par HF dilué. a) 9% Au/TiO₂ , b) 10% Cu/ZrO₂.

Les nanoparticules métalliques semblent bien isolées tandis que la partie formée d'oxydes métalliques change de structure suite à la dissolution puis à la recristallisation (après évaporation de l'eau) sous forme de sel. Des essais de chimisorption s'imposent pour confirmer ce résultat. Les échantillons de 2.3% Au/TiO₂ et de 3.5% Cu/ ZrO₂ ont été caractérisés par la DRX. Étant données les faibles teneurs en métal, aucune phase relative à l'or ou au cuivre n'a été détectée.

3. 2. 2 Essais catalytiques

Les nanocomposites ont été testés en oxydation complète du CO. Les Figures 3-25 et 3-26 représentent la conversion de CO (%mol) en fonction de la température de réaction obtenue respectivement avec les nanocomposites à base d'or et à base de cuivre. Tous les échantillons ont été calcinés à 525°C puis traités à 325°C sous un flux d'hydrogène (10% H₂/He). Leurs propriétés catalytiques ont été comparées avec un catalyseur commercial à base de platine dont la surface spécifique est de 140 m²/g.

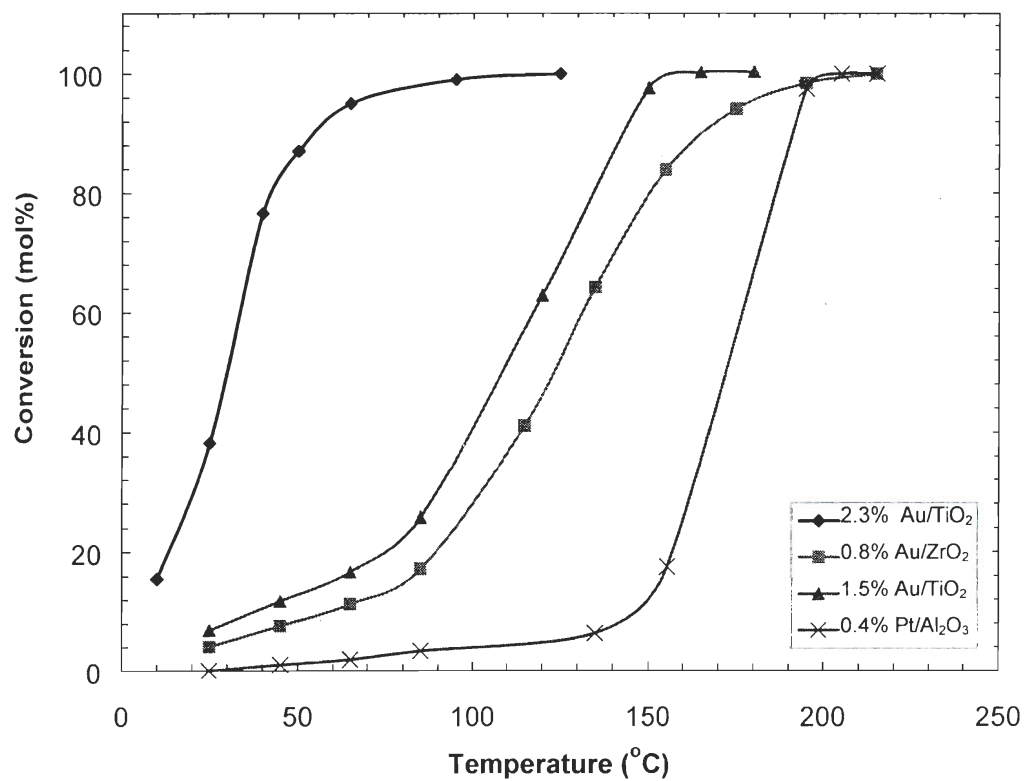


Figure 3-25. Conversion de CO en fonction de la température pour les nanocomposites à base d'or synthétisés et Pt/Al₂O₃ commercial.

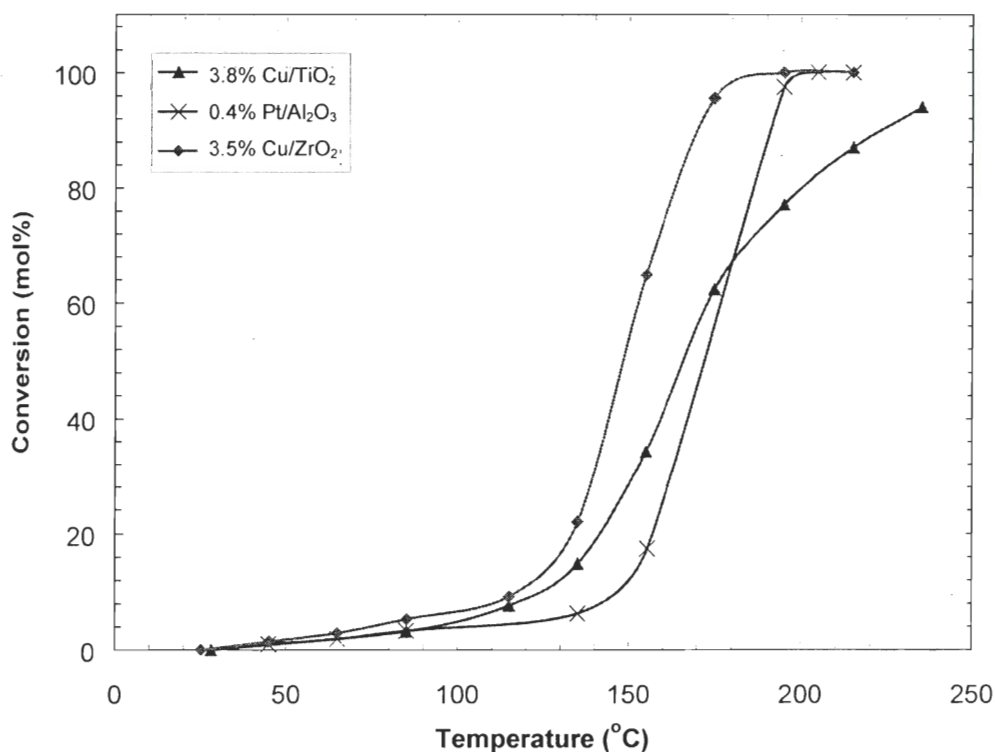


Figure 3-26. Conversion de CO en fonction de la température pour les nanocomposites à base de cuivre synthétisés et Pt/Al₂O₃ commercial.

Tous les nanocomposites à base d'or montrent une activité catalytique supérieure comparée à celle du catalyseur Pt/Al₂O₃ commercial, plus particulièrement Au(2.3%)/TiO₂ qui présente une température de demi-conversion de CO d'environ 25°C contre 170°C pour Pt/Al₂O₃ commercial.

Les nanocatalyseurs à base de cuivre, quant à eux, montre une activité catalytique moins importante que pour ceux à base d'or mais légèrement supérieure à celle du catalyseur commercial surtout pour Cu(3.5%)/ZrO₂ dont la température de demi-conversion est inférieure de 20°C à celle du catalyseur Pt/Al₂O₃ commercial (170°C). Nous avons préparé des catalyseurs à base de cuivre supporté sur des oxydes métalliques conventionnels par la méthode d'impregnation, ils montrent une activité moins importante avec des températures de demi-réaction de 175°C et 173°C respectivement pour 4.5% Cu/TiO₂ et 4.3% Cu/ZrO₂.

Les résultats de ces essais catalytiques préliminaires montrent que les nanocomposites résultants de l'association de différentes nanoparticules métalliques et d'oxydes de métaux préalablement synthétisées conduit à des catalyseurs très prometteurs. Cette approche peut également s'appliquer à d'autres types de nanoparticules.

