

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

2.1 Synthèse des nanoparticules

2.1.1 Synthèse des nanoparticules de CeO_2 par la méthode hydrothermale

Pour préparer des nanosupports de forme nanopolyhédre de CeO_2 , 0,434 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,50%) et 0,004 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) ont été dissous dans 40 ml d'eau distillée. Après avoir été agitée à température ambiante pendant 1 h, la solution mixte a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable et chauffé à 443 K pendant 10 h sous pression autogène et des conditions statiques dans un four électrique. Après avoir laissé la solution refroidir à température ambiante, le précipité a été séparé par centrifugation, lavé à l'eau distillée trois fois alternativement, puis séché à 333 K pendant 1 jour. Pour obtenir des NPs qui ont des formes nanocubes et nanobâtes, 0,868 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 9,6 g de NaOH ont été dissout respectivement dans 35 et 5 ml d'eau déminéralisée. Ensuite, ces deux solutions ont été mélangées dans un flacon en téflon, puis ce mélange obtenu a été maintenu sous une agitation pendant 30 min avec la formation d'une suspension laiteuse. Par la suite, la bouteille en téflon avec ce mélange ont été maintenus dans un autoclave en acier inoxydable, puis chauffé à 453 et 373K pendant 24 h pour obtenir respectivement des nanosupports de forme nanocube et nanobâtes. Après le traitement hydrothermique, des précipités blancs frais ont été séparés par centrifugation, puis ils ont été lavés à l'eau déminéralisée à plusieurs reprises, suivie d'un séchage à 333 K à l'air pendant toute la nuit.

2.1.2 Synthèse des nanoparticules de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ par la méthode hydrothermale

Pour élaborer des séries des nanosupports d'oxyde mixte cériine-zircone à différents rapports molaires R, on conserve les mêmes conditions de synthèse de la forme cubique, qui est la forme la plus prometteuse pour l'activité dans notre contexte d'étude, préparée auparavant avec de la cériine et par la suite on mélange à différents pourcentages

molaires (R = 10%, 30% et 60%) le précurseur $ZrCl_4$ (Sigma-Aldrich) avec le précurseur $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

2.1.3 Synthèse des nanoparticules d'or

La méthode de dépôt-précipitation (DP) permet également de préparer des NPs d'or à la température ambiante [134]. Le sel précurseur d'or utilisé (tétrachloroaurate d'hydrogène trihydraté : $HAuCl_4$) est soluble dans l'eau. L'eau contenant le précurseur d'or est mélangée avec le solide colloïdal et ces deux solutions restent sous agitation pendant un temps de 10 min. Ensuite, la réduction du tétrachloroaurate $AuCl_4^-$ est effectuée par l'ajout d'une solution aqueuse fraîchement préparée de borohydrure de sodium $NaBH_4$. Après 30 min d'agitation, les nanoparticules d'or supportées sont précipitées à l'eau puis elles sont lavées par une solution aqueuse de NH_4OH et l'eau puis séchées à 353 K dans une étuve pendant deux heures.

2.2 Méthode de caractérisation

2.2.1 La volumétrie d'azote

Le BET (Brunauer-Emmett-Teller) mesure la surface spécifique. Un BET multipoints classique de physisorption de diazote (N_2), est habituellement utilisé en raison de sa disponibilité dans une grande pureté et sa forte interaction avec la plupart des solides. L'appareil Quantachrome Autosorb-1 (dont le schéma global est représenté à la figure 2-1) qui fait l'adsorption de N_2 à 77 K dans l'azote liquide et l'adsorption de CO_2 à 273 K dans la glace d'eau qui possède 2 stations de dégazage (températures 20-400°C sur vide $2,5 \times 10^{-9}$ torr), 5 capteurs de pression et 2 pompes à vide a été utilisé. Des 5 capteurs, 3 sont dans la gamme de 0 à 1000 torr (résolution de $2,5 \times 10^{-4}$ torr), un est dans la gamme de 0 à 10 torr (résolution de $2,5 \times 10^{-6}$ torr) et un autre est dans la gamme de 0 à 1 torr (résolution de $2,5 \times 10^{-7}$ torr). Pour les pompes : la pompe primaire abaisse la pression jusqu'à $2,5 \times 10^{-4}$ torr et la pompe turbo moléculaire abaisse la pression sous $2,5 \times 10^{-9}$ torr. En fait, l'adsorption, est définie comme étant l'adhérence des atomes ou des molécules de gaz à une surface de N_2 , a été calculé à partir d'une isotherme, qui montre la

quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative, de plusieurs points à une pression relative dans une zone linéaire située entre 0,05 et 0,3 $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ à 77,3 K.

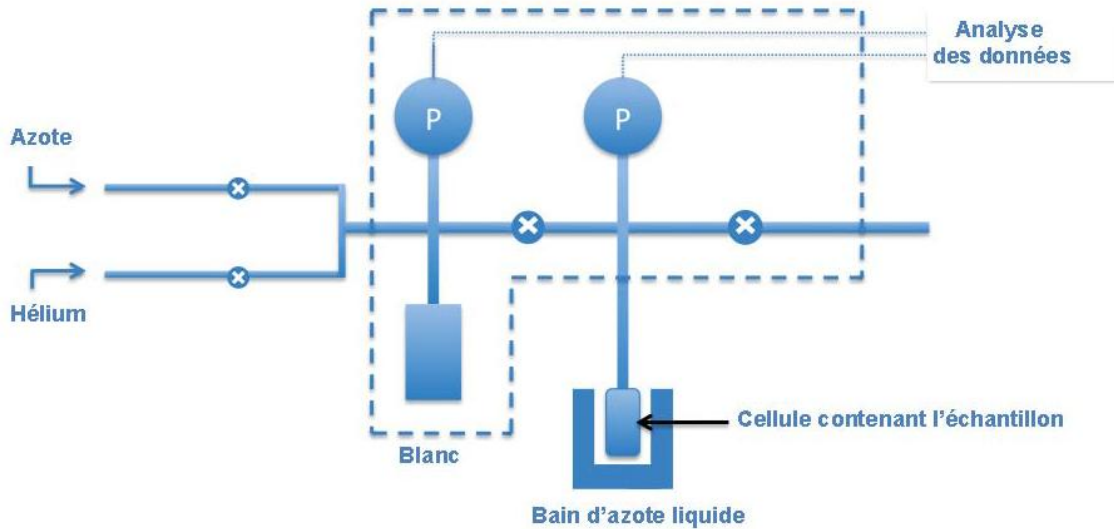


Figure2-1.Schéma d'un appareil BET. L'adsorbable, N₂ dans notre cas [135]

Le test de la mesure de surface spécifique consiste à chauffer l'échantillon à 150 °C pendant 5 heures tout en maintenant un flux de gaz N₂ à travers le tube d'échantillon dans le but d'éliminer le maximum des contaminants déposés sur l'échantillon testé. En effet, la technique de BET, qui est daté vers 1938 et se base sur une théorie qui est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche, nous offre la possibilité de déterminer différents caractéristiques et paramètres intéressants dans le domaine des nanomatériaux tels que: la surface spécifique, les tailles des pores, le volume total des pores et la distribution. Pour se faire, il faut exploiter les données expérimentales qui sont basées sur un modèle proposé par les chercheurs Brunauer, Emmett et Teller dont les hypothèses sous-jacentes sont les suivantes [136] :

- L'adsorption d'un nombre infini de couche dont les vitesses d'adsorption et désorption sont égales à l'équilibre;
- Les sites d'adsorption sont énergétiquement identiques;

- À partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction E_l
- L'absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

En fait, toutes les approches relatives au BET, qui permet d'évaluer la surface spécifique d'un solide qui représente la surface totale accessible par unité de masse (m^2/g), reposent sur la formation de multicouches et les molécules formées sont superposées les unes sur les autres pour former une zone de contact interfacial où on peut obtenir différentes épaisseurs de molécules adsorbées [137, 138]. Il y a un équilibre dynamique qui se manifeste, durant le stade de traitement et sur chaque couche formée, entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent. Ce qui fait que, la surface demeure constant au niveau de chaque couche d'équilibre. Par exemple, la formation d'une couche d'ordre 2 se forme par adsorption sur la couche d'ordre 1 et la désorption se réalise sur la couche d'ordre 3. La disparition de cette couche d'ordre 2 se réalise par la désorption de la couche première et ce qui suit est la formation de la troisième couche [139]. L'adsorption de N_2 est vérifiée par l'équation suivante :

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + C \frac{1}{V_m C} \frac{p}{p^0} \quad (\text{équation 7})$$

Où v représente le volume adsorbé à la surface de l'échantillon à une pression p et à une température T , la pression P^0 représente la pression de vapeur du gaz à la température T et v_m est le volume de gaz nécessaire pour le recouvrement d'une monocouche ; qui est égal $V_m = \exp\left(\frac{(E_1 - E_2)}{RT}\right)$, où E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_L est sa chaleur de liquéfaction. En portant $\frac{p}{v(p^0 - p)}$ en fonction de $\frac{p}{p^0}$ on obtient une droite où on connaît la pente et de l'ordonnée à l'origine ce qui permet de calculer v_m et à condition que le rapport de $\frac{p}{p^0}$ soit compris entre 0,05 et 0,35. La valeur de v_m est directement proportionnelle à la surface spécifique S .

$$S = \frac{\sigma V N}{V_m} \quad (\text{équation 8})$$

S: Surface spécifique.

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

N: Nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

V: Volume molaire de l'adsorbant.

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbant ($\sigma = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77 K).

2.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Un MET (Figure 2-2) est composé principalement d'un système de pompes à vide, un système de refroidissement à azote, un canon à électrons composé d'une source d'électrons, un système de focale et d'un accélérateur d'électrons, une colonne optique électronique contenant des lentilles magnétiques et des diaphragmes, un porte-échantillon et un détecteur d'électrons.

Dans l'utilisation des NPs, pour mesurer leur taille et déterminer leur distribution de la taille, il est nécessaire d'utiliser souvent la première méthode de TEM qui permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, joints de grains, phases amorphes, phases cristallines, etc. En fait, le zoom de la technique microscopique de TEM peut atteindre 5 000 000 et la méthode TEM se base sur le caractère ondulatoire des électrons en mouvement: un faisceau électronique, extrait d'un filament par chauffage (ou effet de champ), est une onde électromagnétique, on peut donc faire de la diffraction électronique. Ces faisceaux des électrons sont accélérés à des niveaux d'énergie élevés (quelques centaines de keV au niveau du canon). Après une focalisation de ces faisceaux sur l'échantillon de quelques nanomètres par un système de lentilles magnétiques, ils peuvent être dispersés ou rétrodiffusés d'une manière élastique ou inélastique, en produisant de nombreuses interactions sources de différents signaux tels que les rayons X, les électrons Auger ou la lumière (Figure 2-3). Certains d'entre eux sont utilisés dans la microscopie électronique à transmission. Les effets de cette interaction entre les électrons et l'échantillon fournissent une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Pour les observations TEM, les échantillons minces sont nécessaires en raison de l'importance de l'absorption des électrons, qui dépend de l'épaisseur, de la densité ou de la nature chimique de

l'échantillon, dans la matière et la tension d'accélération élevée réduit les effets d'absorption, mais peut causer des dégâts d'irradiation (estimés à 170 kV pour l'aluminium).

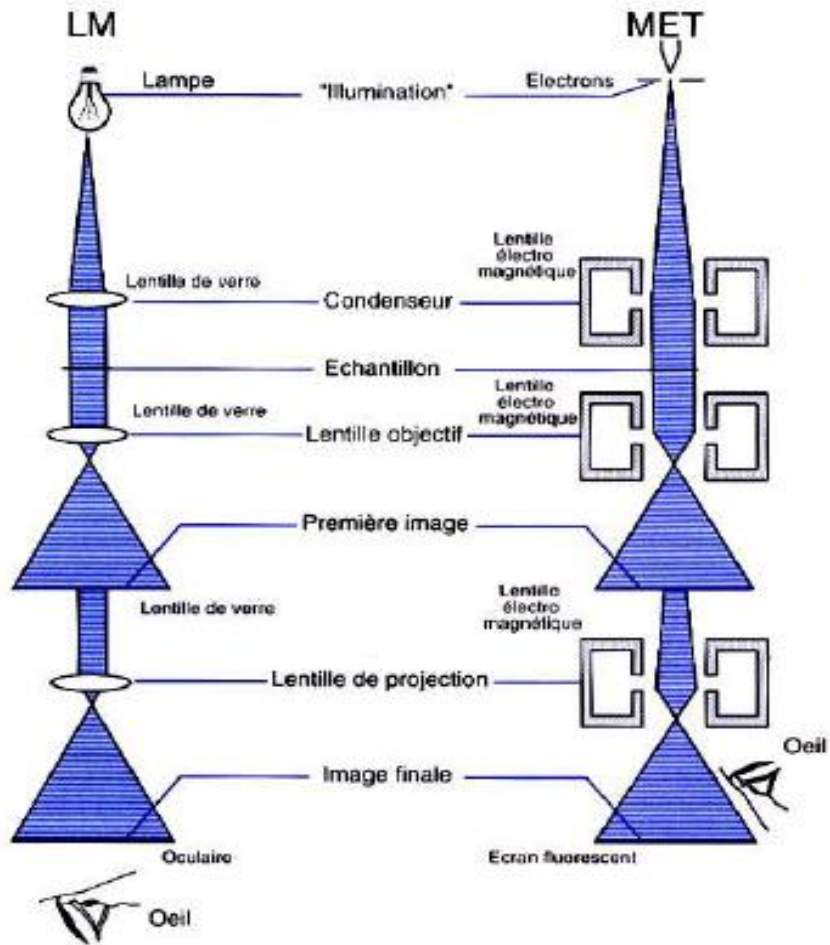


Figure2-2 Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à transmission

[140]

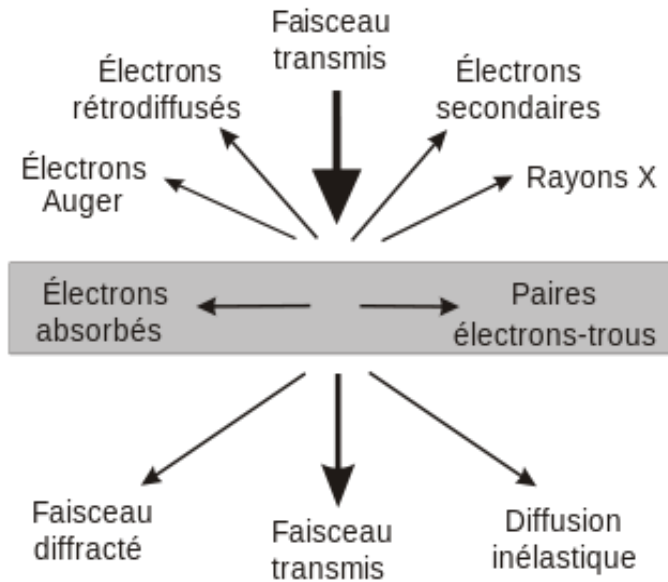


Figure2-3 Interaction entre les électrons et la matière [141]

2.2.3. Equations cinétiques et tests catalytiques

2.2.3.1 Vitesse et ordre de réaction

En catalyse hétérogène, le catalyseur (état solide) et les réactifs (état gazeux ou liquide) se regroupent pour former des phases distinctes [142]. La réaction se produit à la surface du catalyseur, autrement dit le catalyseur est d'autant plus performant que si sa surface, dite aussi surface d'adsorption, est grande. Pour un catalyseur hétérogène, la mesure de son activité catalytique est attribuée à sa vitesse de réaction chimique, qui constitue un des critères indispensables pour comparer les performances des différents catalyseurs [143]. En catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, donc la réaction se déroule de façon uniforme dans tout le milieu de réaction [144]. Parmi les deux types de catalyseurs, on note que la catalyse hétérogène est la plus utilisée dans l'industrie. On définit l'avancement d'une réaction chimique ζ par la relation différentielle suivante [145] :

$$d\zeta = - \frac{dn_i}{\nu_i} = + \frac{dn_j}{\nu_j} \quad (\text{équation 9})$$

Où i est un réactif et j un produit, n est le nombre de moles, v_i et v_j sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

D'où l'avancement au temps t s'écrit sous la forme suivante:

$$\zeta(t) = \frac{n_i(t=0) - n_i(t)}{v_i} = \frac{n_j(t) - n_j(t=0)}{v_j} \quad (\text{équation 10})$$

Et pour la vitesse v d'une réaction chimique (exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$) peut s'écrire sous cette forme :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{équation 11})$$

k : Constante de vitesse de la réaction.

α , β peuvent prendre des valeurs entières, fractionnaires ou nulles.

2.2.3.2 Énergie d'activation

Une étude cinétique de la réaction étudiée se traduit par une conversion du CO en CO_2 inférieure à 20% pour s'affranchir des phénomènes de diffusion et dans cette situation l'énergie d'activation, qui représente l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour se transformer en produit, suit une loi du type exponentielle rendant compte de l'influence de la température sur la constante de vitesse et elle est exprimée par l'équation d'Arrhénius qui s'écrit comme suit [146].

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{équation 13})$$

K_0 : constante appelée facteur de fréquence, propre à la réaction étudiée et qui exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

E_a est l'énergie d'activation : elle s'exprime en calories par mole ou en joule par mole.

R : constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

T : température en K pour laquelle la constante de vitesse est mesurée.

2.2.3.3 Tests catalytiques

Tous les catalyseurs ont été testés pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Un échantillon de 100mg est placé dans un microréacteur à lit fixe en forme de U. Il subit d'abord une activation thermique toute une nuit sous atmosphère d'hélium et d'oxygène à une température de 200°C. Un mélange de 1% du CO et 19% O₂ dilué dans de l'hélium avec un débit total de 50 cm³·min⁻¹ 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). Les tests catalytiques ont été répétés plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. L'activité des catalyseurs est exprimée en T₁₀₀ température (température pour laquelle on obtient 100 % de conversion du CO en CO₂). Les activités des catalyseurs chargés en or à 0,5% et 3% en masse et obtenus par la méthode dépôt-précipitation (DP) et supportés sur CeO₂ ou sur CeO₂-ZrO₂ se réalisent sur un montage d'essais présentés à la Figure 2-4.

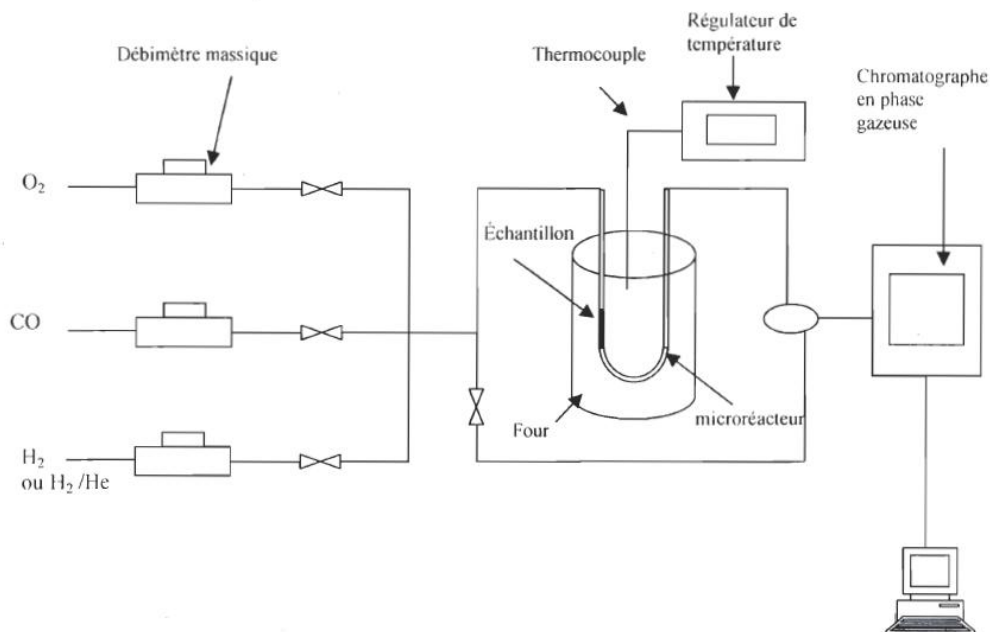


Figure 2-4 Schéma du montage d'essais catalytiques [147]. (1% CO, 19% O₂, 80% He)