

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N⁰ d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION RAYONNEMENT ET APPLICATIONS

THEME

Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium
synthétisées sous irradiation.

Par DJEGHBOUB WIDED

Soutenu le : / / 2010

Devant le jury :

Président :	A. Roustila	Prof.	Université Mentouri Constantine
Rapporteur :	N. Keghouche	Prof.	Université Mentouri Constantine
Examineurs :	S. Chettibi	M.C.	Université 8 Mai 45 Guelma
	S. Boudjadar	M.C.	Université Mentouri Constantine

Remerciements

J'ai effectué ce travail de thèse au laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM), du département de physique de l'université Mentouri –Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Mme Nassira KEGHOUCHE, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe ainsi que pour ses conseils avisés.

Mes remerciements les plus profonds vont à Melle A. Roustila, Professeur à l'université Mentouri de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail et de l'avoir présidé.

Je voudrais remercier Mr A. Boudjadar, Maître de Conférences à l'université Mentouri de Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Mme S. Chettibi, Maître de Conférences à l'université 8 Mai 45 de Guelma en acceptant de faire partie de mon jury.

Je remercie sincèrement Souici Abd el Hafid pour son aide à l'irradiation de mes échantillons.

Je voudrais remercier également l'ensemble des membres du laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien, sans oublier mes collègues de l'équipe "nanoagrégats" du LMDM, Sabrina Benguedouar, Zahia Chafi, Nora Ouafek, Kamel Djebli et Hiyoul larbi.

J'ai remercié enfin les membres de ma famille et mes amies pour leur présence à mes côtés dans tous les moments.

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION.....	3
II. DEFINITION.....	3
II.1. Nanosciences.....	3
II. 2. Nanotechnologies.....	3
II.3. Nanomatériaux.....	3
II.4 Nano-objets.....	4
II.5. Nanoparticule.....	4
II.6. Matériaux nano-poreux.....	4
II.7. Nano-composites.....	4
II.8. Nano-systèmes.....	4
II.9. Colloïdes.....	5
II.10.Agrégats.....	5
II.11. Micelle.....	5
II.12. Tension superficielle (ou énergie de surface).....	6
II.13. Tensioactifs.....	6
II.14. Films.....	6
II.15. Films de Langmuir.....	6
II.16. Zéolithes.....	7
III. DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX.....	7
III.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés.....	7
III.2. Matériaux nano-structurés en surface.....	8
III.3. Matériaux nano-structurés en volume.....	8
IV. PROCEDES DE FABRICATION DE NANOOBJETS ET DE NANOMATERIAUX	8
IV.1. Procédés par voie physique	9
IV.1.1. Laser pulsé.....	9
IV.1.1. Ablation laser.....	9

IV.1.3. Implantation ionique.....	10
IV.1.4. Pyrolyse laser.....	10
IV.2. Procédés par voie chimique.....	10
IV.2.1. Voie Sol gel.....	10
IV.2.2. Systèmes micellaires.....	11
IV.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur.....	11
V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS.....	12
V.1. Application en catalyse.....	12
V.2. Application en optique non linéaire.....	12
V.3. Application de la nano- biologie	13
V.4. Applications de la nano-médecine.....	13
V.4.1. Administration ciblée des médicaments.....	13
V.4.2. Nanoparticules thérapeutiques.....	13
V.4.3. Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical.....	14
V.5. Application en spintronique.....	14
V.6. Application dans des réactions d'oxydation.....	15
VI. ELABORATION DE NANOPARTICULES INDUIT PAR RAYONNEMENT..	15
VI.1. Historique.....	15
VI.2. Rappels sur L'interaction rayonnement ionisant / matière.....	16
VI.2.1. Ionisation.....	16
VI.2.3. Excitation.....	16
VI.3. Mécanisme de la radiolyse de l'eau.....	17
VI.3.1. L'étape physique.....	17
VI.3.2. L'étape physico-chimique.....	17
VI.3.3. L'étape chimique.....	19
VI.4. Le rendement radiolytique.....	20
VI.5. Moyens d'irradiation.....	23
VI.5.1. Radiolyse stationnaire.....	23
VI.5.2. Radiolyse impulsionnelle.....	23
VI.6. Réduction radiolytique des ions métalliques et agrégations	23
VI.6.1. Réduction des ions métalliques.....	23
VI.6.2. Agrégation	24
II.5. Avantages et spécificités de la réduction.....	25
VII. LES CATALYSEURES SUPPORTES.....	26

VII. 1. Généralités.....	26
VII.2. Critères de choix.....	26
VII.3. Préparation des catalyseurs.....	27
VII.3.1. Co-précipitation	27
VII.3.2. Imprégnation.....	27
VII.3.3. précipitation.....	29
VII.3.4. séchage.....	29
VII.3.5. Calcination.....	29
VII. Historique sur les agrégats de l'argent et de l'or.....	30
VII.1. Nanoparticules d`or	30
VII.2. Nanoparticules d`argent.....	32
VIII. PROPRIETES DE L'OR, DE L'ARGENT ET DE LA CERINE.....	33
VIII.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or.....	33
VIII.2. Propriétés physiques et chimiques de l'argent.....	35
VIII.3. Propriétés physiques et chimiques de la cérine.....	37
VIII.3.1. Généralités.....	37
VIII.3.2. Point isoélectrique de l'oxyde cérium	38
VIII.3.3. Propriétés structurales.....	38
VIII.3.4. Applications potentielles de la cérine en catalyse.....	39
CONCLUSION.....	40

Chapitre II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PRODUITS CHIMIQUES.....	41
II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	41
III. SOURCE D'IRRADIATION.....	42
IV. TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATIONS	42
IV.1. La diffraction des rayons X(DRX).....	42
IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
IV.3. Analyse X	47
IV.4. La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier	47
IV.5. PH-métrie	48
CONCLUSION.....	48

Chapitre III: ETUDE DES NANOPARTICULES Au/CeO₂ et Ag/CeO₂ SYNTETISEES SOUS IRRADIATION

I. Etude de l'oxyde cérium	49
I.1. Morphologie et structure	49
II. ETUDE DES CATALYSEURS Au/CeO₂.....	52
II.1. Imprégnation	52
II.1.1. Optimisation.....	52
II.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/CeO ₂	54
a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X.....	54
b) Etude structurale de Au/CeO ₂	55
II.2. Calcination.....	56
a) Microscopie electronique à balayage couplée à l'analyse X	56
b) Etude structurale de Au/CeO ₂	57
II.3. Etude des catalyseurs Au/CeO ₂ irradiés.....	59
II.3.1. Radiolyse de l'or	59
a) Complexation de Au ^{III} par les chlorures.....	59
b) Réduction radiolytique de Au ^{III} jusqu'à Au ⁰	59
II.3.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/CeO ₂	60
a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X.....	60
b) Etude structurale de Au/CeO ₂ après irradiation.....	61
II.4. Effet de pH	63
II.5. Comparaison entre les effets de réduction par rayonnement γ et la calcination sur des catalyseurs Au/CeO ₂	64
II.6. Spectre FTIR de Au/CeO ₂	65
III. ETUDE DES CATALYSEURS Ag/CeO₂.....	69
III.1. Imprégnation	69
III.1.1. optimisation du pH.....	69
III.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Ag/ CeO ₂	70
a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X	70

b) Etude structurale de Ag/CeO ₂	71
III.2. Catalyseurs Ag/CeO ₂ irradiés.....	71
III.3.1. Radiolyse de l'argent.....	71
III.3.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs	
Ag/ CeO ₂	73
a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse	73
b) Etude structurale de Ag/CeO ₂ après irradiation.....	73
III.3. Spectre FTIR de Ag/CeO ₂	74
IV. ETUDE THEORIQUE PAR DFT ET COMPARAISON AVEC LES	
RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ADSORPTION DE Au ATOMIQUE	
AVEC CeO₂ STOECHIOMETRIQUE.....	76
IV.1. Adsorption dans la surface (111).....	76
IV.2. Adsorption dans la surface (110).....	77
CONCLUSION.....	79
CONCLUSION GENERALE.....	80

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nanoobjets. Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic médical, médicaments mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves comme le Sida. Nous assistons de nos jours à un saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication.

L'étude des matériaux de base des nanotechnologies ou nanomatériaux est un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique. La catalyse représente l'application la plus importante de la matière ultra divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume.

La maîtrise de la synthèse des nanoagrégats constitue un défi de nos jours. Pour cela, plusieurs méthodes d'élaboration ont été développées. Parmi ces méthodes, la technique d'irradiation est une voie qui permet non seulement le contrôle de la taille et la dispersion des agrégats, mais en raison de la pénétration profonde du rayonnement, les espèces réductrices sont produites sans aucun additif chimique, d'une façon homogène dans tout le solvant et le support, dans la proximité étroite des ions métalliques. En outre, la réduction se déroule à température ambiante, favorable pour empêcher l'agglomération, ou la dégradation du support

Dans cette étude nous portons notre intérêt à l'étude expérimentale d'agrégats d'or et d'argent supportés sur oxyde de cérium, préparés par imprégnation avec échange ionique et réduits sous rayonnement γ . Les nanoparticules d'or et d'argent attirent une attention croissante des chercheurs en raison de leurs applications multiples: coloration des céramiques, électronique, photovoltaïque, catalyse hétérogène et surtout en biologie et médecine.

Il est connu que l'oxyde cérium a un intérêt particulier dans le domaine de l'énergie et celui de la photonique. Lorsque la surface de cet oxyde est recouverte de nanoparticules métalliques, il requiert une place de première importance en catalyse. L'oxyde de cérium est connu pour ses effets bénéfiques pour les interactions métal-support et constitue un agent promoteur de choix dans les catalyseurs supportés.

Nous avons réparti notre manuscrit en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une introduction sur les nanoobjets, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les divers domaines. A la fin de ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique portant sur les différentes étapes permettant l'élaboration de catalyseurs supportés contenant des nanoparticules métalliques sous forme d'oxyde ou de métal natif.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la méthode de préparation des catalyseurs à base d'or et d'argent ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées (Spectrophotométrie FTIR, Diffraction des Rayons X, Microscopie Electronique à Balayage, Analyse X).

Les résultats et leur discussion font l'objet de chapitre III. Ce chapitre traite le support seul puis les catalyseurs à base d'or et d'argent. Dans une première étape, nous présentons la démarche qui nous a permis d'optimiser les conditions de préparation des échantillons permettant l'établissement d'une interaction électrostatique entre le précurseur métallique et la surface du support oxyde aboutant une fixation homogène de Ag et Au sur CeO₂. Cet ancrage est préalable à une bonne dispersion et une grande stabilité des nanoparticules. Dans une seconde étape, nous étudions les effets de la réduction radiolytique et de la calcination sur nos échantillons.

Les prévisions de la modélisation par (DFT+U) sur l'interaction Au/CeO₂ sont confrontées à nos résultats.

Finalement, nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés. Ils possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

II. DEFINITIONS

II.1. Nanosciences

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

II.2. Nanotechnologies

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques.

II.3. Nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa structure nanométrique. Cette structure est habituellement issue de la nanotechnologie.

II.4. Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. Nous adopterons ici l'acception large, à cause des nanotubes de carbone qui, bien qu'ayant un diamètre de quelques nanomètres, peuvent désormais atteindre une longueur de l'ordre du centimètre.

II.5. Nanoparticule

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

II.6. Matériaux nano-poreux

Les matériaux nano-poreux sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes. Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaires ou magnétiques.

II.7. Nano-composites

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques...

II.8. Nano-systèmes

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes.

II.9. Colloïdes

Le colloïde est une substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Il ne diffuse pas à travers les membranes hémiperméables, et, dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 200 nanomètres. Les colles et les gels sont des colloïdes et forment des suspensions dites colloïdales. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure à 200 nm) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 2 nm).

II.10. Agrégats

Un agrégat est un objet (concret ou abstrait) résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts mais pas forcément de nature différente. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules. Les agrégats métalliques constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

II.11. Micelles

Une micelle est un agrégat sphéroïdal de molécules, possédant une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur.

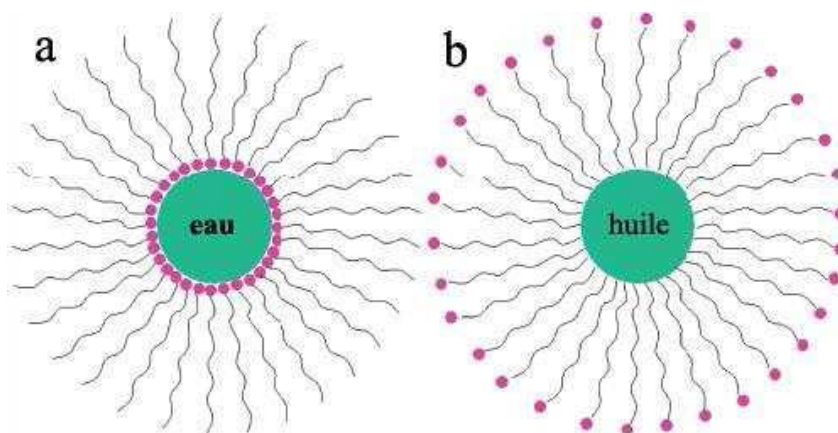


Figure.1.1: Structure de la micelle inverse (a) et directe (b).

Une micelle est un agglomérat de 20 à plus de 100 molécules d'une structure bien précise. Il existe deux types de micelles : Les micelles normales "Figure.3.1(a)": formées dans un solvant polaire (comme l'eau par exemple), qui renferment des molécules apolaires. Les micelles inverses "Figure.3.1(b)": formées dans un solvant apolaire renfermant des molécules polaires.

II.12. Tension superficielle (ou énergie de surface)

C'est la résultante des forces s'exerçant sur une molécule de la surface et dirigée vers l'extérieur du liquide. Cette couche superficielle agit comme une fine membrane élastique qui a tendance à se rétrécir et à se tordre. Elle se mesure en N/m.

II.13. Tensioactifs

Les tensioactifs sont de corps qui améliorent les propriétés de mouillage d'un liquide et lui permettant de mieux s'étaler sur une surface ou de mieux se disperser, en abaissant la tension superficielle du liquide. On distingue les tensioactifs amphiphiles, anioniques ou cationiques. Les molécules de tensioactifs s'orientent perpendiculairement à l'interface d'eau-air, et eau- huile et en se repoussant mutuellement, elles exercent une pression latérale qui diminue la tension superficielle.

II.14. Films

En réalisant des dépôts d'atomes ou de molécules, y compris des nanotubes, sur des surfaces, on parvient à réaliser des films d'épaisseur nanométrique. Ceux-ci peuvent hériter des propriétés de leurs composants ou développer des propriétés de surface nouvelles liées à la simple structuration apportée par le dépôt à l'échelle nanométrique.

II.15. Les films de Langmuir

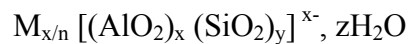
Les films de Langmuir représentent l'un des rares systèmes bidimensionnels permettant de tester les prédictions de la physique en deux dimensions. Ils sont constitués de molécules amphiphiles, ancrées à la surface de l'eau, car elles possèdent une partie hydrophile (un groupement ionique ou polaire, appelé "tête") et une partie hydrophobe,

suffisamment longue pour que la molécule soit insoluble dans l'eau (une ou deux chaînes aliphatiques, appelées "queue").

II.16. Zéolithes

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. T représente généralement les éléments silicium et aluminium.

L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formelle + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par des cations. Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



Où M^{n+} est un cation métallique échangeable. La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités.

Les molécules d'eau, occupant normalement ce réseau poreux, peuvent être remplacées par d'autres molécules de taille inférieure à la dimension des pores [1].

III. DIFFERENTS TYPES DES NANOMATERIAUX

Un nanomatériau est constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [2].

III.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nano-composites en sont un exemple [3].

III.2. Matériaux nano-structurés en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [4].

III.3. Matériaux nano-structurés en volume

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif.

IV. PROCÉDES DE FABRICATION DE NANO-OBJETS ET DE NANOMATERIAUX

Les nano-objets et les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes.

On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down)"Figure.1.2". L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs où les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les procédés actuels, permettant la fabrication de nano-objets ou de nanomatériaux, sont classés en trois grandes catégories : procédé par voie physique, par voie chimique et par voie mécanique.

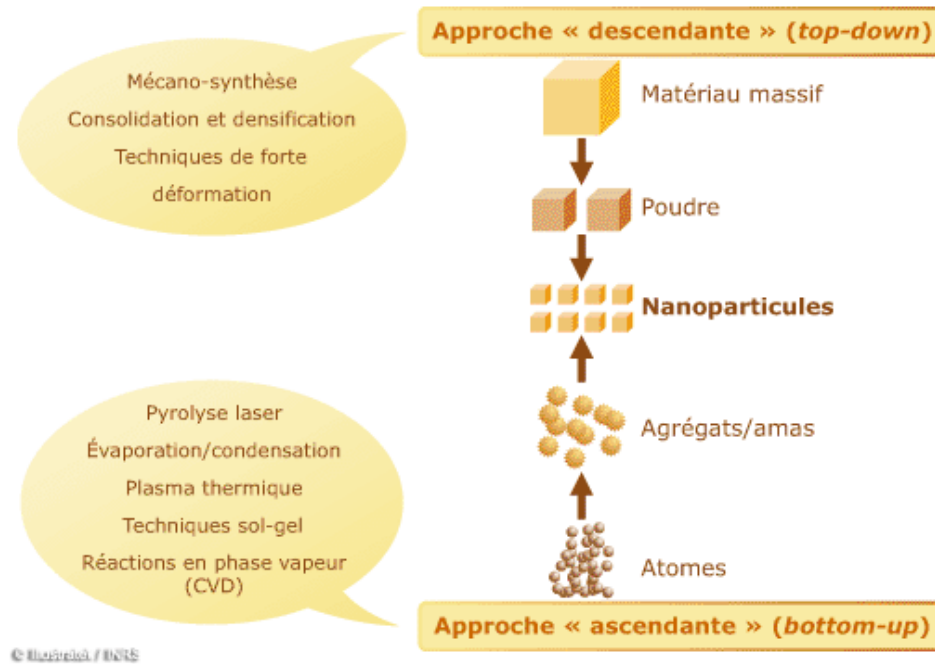


Figure 1.2: Approche ascendante et approche descendante.

IV.1. Procédés par voie physique

IV.1.1. Laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mélangés à l'aide d'un dispositif mélangeur «blenderlike», dans lequel y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner de 2 à 3 g/mn [5].

IV.1.2. Ablation laser

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsionnel (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent

et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe, polycristallin ou épitaxié selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux ont été largement étudiés et discutés de manière détaillée dans la littérature [6,7].

Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions.

IV.1.3. Implantation ionique

Elle est utilisée pour implanter les ions d'un matériau dans un autre solide, changeant de ce fait les propriétés physiques de ce solide. L'implantation ionique est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs, pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Les ions permettent à la fois de changer les propriétés chimiques de la cible, mais également les propriétés structurales car la structure cristalline de la cible peut être abîmée ou même détruite. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [8].

IV.1.4. Pyrolyse laser

Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser infrarouge CO₂ et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol.

Des nano-objets de différents matériaux ont été synthétisés par cette méthode de même que des nanoparticules de métaux nobles tels que l'argent [9] et l'or [10] ainsi que de semi-conducteurs tels que TiO₂ [11], GaN [12] et ZnS [13].

IV.2. Procédés par voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

IV.2.1. Voie Sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques

nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [14].

IV.2.2. Systèmes micellaires

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un tensioactif (exemple AOT). On caractérise ces systèmes ternaires par le paramètre $w = [H_2O] / [AOT]$ qui est le rapport entre la concentration en eau et en tensioactif. Au laboratoire le système ternaire eau/AOT/isooctane est le plus utilisé, un tel système est capable de solubiliser de grandes quantités d'eau (jusqu'à quelques % en volume).

Les micelles inverses sont des microréacteurs dont on peut contrôler la taille en modifiant le rapport w . Grâce à la faculté des micelles d'échanger leur cœur aqueux, on peut les utiliser pour effectuer des réactions chimiques. Leur cœur aqueux de taille réduite, une dizaine de nanomètres maximum, permet de contrôler la croissance des cristaux, et ainsi de synthétiser des nanoparticules calibrées de taille nanométrique

IV.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont

produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nanofils de Si [15], GeO_2 [16], Ga_2O_3 [17] et de bâtonnets de ZnO [18].

V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS

Les nanoparticules possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leur applications technologiques (technologie des lasers, spintronique, catalyse, biologie), mais aussi dans leurs modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

V.1. Application en catalyse

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement.

Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées (le plus souvent) sur des oxydes: il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2).

Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine

V.2. Application en optique non linéaire

Un besoin croissant de nouveaux matériaux, permettant de protéger les utilisateurs contre l'irradiation ou une réflexion accidentelle d'un faisceau laser, se fait sentir. Ces nouveaux matériaux, appelés limiteurs optiques, ont pour but, tout en restant transparent à faible fluence, de diminuer brusquement l'énergie lumineuse transmise au dessous d'une

valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur, dès que celui-ci est touché par un faisceau puissant [19].

V.3. Application de la nano- biologie

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basée sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité de système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité [20]. Des sondes basées par nanoparticule- d'or ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN-microarray.

V.4. Applications de la nano-médecine

Les nanotechnologies peuvent avoir une multitude d'applications dans le domaine médical soit pour le diagnostic ou pour la thérapeutique.

V.4.1. Administration ciblée des médicaments

Nano-billes d'or: L'un des secteurs les plus médiatisés de la recherche nano-médicale est l'utilisation de nano-billes d'or pour la détection et le traitement des tumeurs cancéreuses. Il illustre bien le chevauchement entre détection et thérapie : les nano-billes sont à la fois agents d'imagerie et agents thérapeutiques. Le concept de nano-billes remonte au début des années 1950, mais elles ont été créées des décennies plus tard, quand il est devenu possible de fabriquer des particules à l'échelle nanométrique.

V.4.2. Nanoparticules thérapeutiques

Nano-panacée : des produits médicaux contenant des nanoparticules d'argent. Les propriétés antimicrobiennes de l'argent sont connues depuis des millénaires, mais la surface accrue des nanoparticules synthétiques d'argent (1-100 nm) accroît la réactivité chimique et améliore les propriétés thérapeutiques.

L'argent détruit les bactéries et les virus en empêchant la migration des électrons dans les microbes et en affaiblissant la réplication des cellules quand il entre en contact avec l'ADN.

Les ions d'argent (des atomes ayant une charge électrique en raison d'un changement du nombre d'électrons) perturbent aussi les structures et fonctions microbiennes [21].

Cependant ils ne sont pas sans danger : si on libère un niveau élevé d'ions d'argent pendant une période prolongée, on risque de tuer aussi les cellules, il faut donc contrôler l'exposition avec le plus grand soin [20].

V.4.3. Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical

Les points quantiques sont des nanoparticules semi-conductrices dotées de propriétés optiques et électriques particulières. Exposées à la lumière, ces nanoparticules émettent des rayonnements de couleur différente en fonction de leur taille. Cela fait des dizaines d'années qu'on introduit des colorants fluorescents dans le corps pour l'imagerie médicale (pour suivre les effets de médicaments anticancéreux, par exemple), mais ils sont souvent flous et deviennent très vite invisibles. La recherche biomédicale espère que les points quantiques fluorescents seront plus précis, de couleur plus vive et de durée de vie beaucoup plus longue.

Pour la recherche biomédicale, l'avantage potentiel des points quantiques dans l'imagerie du corps humain est leur sensibilité extrême à la détection, il est possible de détecter une protéine distincte marquée d'un point quantique dans une cellule vivante [22]. On utilise déjà des points quantiques synthétiques en électronique (panneaux d'affichage et télévisions à écran plat), mais on n'a pas encore approuvé leur utilisation aux fins thérapeutiques ou diagnostiques, en grande partie à cause de préoccupations relatives à leur toxicité éventuelle. La recherche actuelle laisse croire que, dans certaines conditions, les points quantiques peuvent poser des risques pour l'environnement et la santé des personnes [23].

V.5. Application en spintronique

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe de A.Fert.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, disquette, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture

pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnétorésistives de type vannes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

L'électronique de spin est encore une science en pleine expansion dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. L'avènement des MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisées aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc..) n'est que le premier pas d'une révolution annoncée [24].

V.6. Application dans des réactions d'oxydation

Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift), l'oxydation sélective des hydrocarbures et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres), l'hydrogénation sélective [25].

VI. Elaboration de nanoparticules induite par rayonnement

VI.1. Historique

La radiolyse de l'eau fut découverte en 1903 [26] par Giesel suite à l'observation de la décomposition de l'eau sous l'influence d'un sel de radium dissous (émetteur α , β et γ) : de telles solutions donnaient lieu à un dégagement permanent de H_2 et de O_2 .

La radiolyse de l'eau se produit donc dans tous les systèmes où sont à la fois présents l'eau et les rayonnements ionisants.

Dès 1914, Debiere émet l'hypothèse de la dissociation de l'eau en radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$, hypothèse qui fut ensuite validée durant les années 1940. Ces radicaux réagissent entre eux pour former de l'eau, du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène entre autres. A

partir de 1960, la technique de la radiolyse pulsée rendit possible l'observation d'espèces instables. Cette technique permit de déterminer l'existence de l'électron hydraté en 1962.

Sous l'effet d'un rayonnement énergétique intense. La cassure résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H₂O) lors du phénomène d'ionisation.

Divers paramètres interviennent, dont la teneur en soluté, pH, débit de dose, nature et énergie du rayonnement, présence d'oxygène et/ou d'hydrogène ou d'eau oxygénée, température, nature de la phase (glace, liquide, vapeur), pression, nature de la matrice (cellule vivante, argile...).

VI.2. Rappels sur interaction rayonnement ionisant / matière

Selon le type de rayonnement ionisant utilisé, l'interaction des particules avec le milieu traversé est différente. Ainsi nous distinguerons trois types de rayonnements : Les photons, les électrons, et les particules lourdes chargées.

Les effets des rayonnements ionisants très énergétiques résultent d'un transfert d'énergie à la matière qui ionise et excite les molécules et les atomes.

VI.2.1. Ionisation

Au cours de l'interaction avec la matière, une partie de l'énergie de la particule ionisante est transférée à la matière. Lors d'une ionisation, un électron est arraché du cortège électronique d'un atome. Les produits obtenus sont : un ion positif et l'électron éjecté.



VI.2.3. Excitation

Lorsque l'énergie transférée est trop faible pour arracher un électron du cortège électronique mais elle est suffisante pour le faire passer du niveau fondamental d'énergie à un niveau supérieur d'énergie, on dit dans ce cas que la molécule est excitée.

Pour une solution, la part d'énergie absorbée par le solvant est de loin la plus importante. Les effets induits sur le soluté (effets directs) sont négligeables en regard des effets que supportera plus tard le soluté en réagissant avec les entités radiolytiques issues du solvant (effets indirects).

VI.3. Mécanisme de la radiolyse de l'eau

Dans un premier temps, les espèces sont créées localement autour des traces des particules, formant une distribution spatiale très hétérogène. Puis, les espèces radiolytiques diffusent dans le volume de la solution. On peut distinguer trois étapes: physique, physico-chimique et chimique.

VI.3.1. L'étape physique

Lors de l'étape physique, l'énergie de la particule incidente est transférée au système. Le dépôt d'énergie s'effectue sur des temps très courts, inférieurs à 10^{-15} s. Lors de ce dépôt d'énergie, les molécules d'eau sont dans l'un des cas suivants:

Cas d'ionisation



Cas d'excitation



Les espèces présentes à l'issue de cette étape physique sont : H_2O^* , H_2O^+ et les électrons de subexcitation électronique.

VI.3.2. L'étape physico-chimique

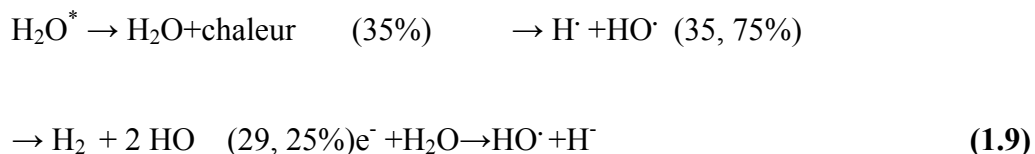
Au cours de l'étape physico-chimique, un équilibre thermique s'établit dans le système. Cette étape, qui a lieu entre 10^{-15} s et 10^{-12} s, consiste en la réorganisation des espèces formées lors de l'étape physique.

a) Les électrons de subexcitation

Lorsque l'énergie des électrons éjectés lors de l'étape physique est trop faible (quelques électrons volts), ceux-ci se ralentissent lors des collisions en excitant des modes vibrationnels ou rotationnels. Lorsqu'ils sont thermalisés (leur énergie est alors de l'ordre de 0,025 eV à $T=25$ °C), ils se solvatent



Ce mécanisme est toutefois en compétition avec la recombinaison géminée (équation 1.8) et avec le processus d'attachement dissociatif (équations 1.9 et 1.10).



Ce processus d'attachement dissociatif contribuerait au rendement d'hydrogène moléculaire non captable

b) H_2O^+

Les molécules ionisées H_2O^+ qui survivent à la recombinaison géminée effectuent une migration sur une distance moyenne de 1,7 nm, avant de transférer un proton à une molécule d'eau voisine (équation 1.11).



Remarque : en ce qui concerne les molécules d'eau ionisées sur la couche la plus profonde, elles se désexcitent en éjectant un électron Auger de 500 eV et deviennent ainsi doublement ionisées. Elles se dissocient alors selon le mécanisme (équation 1.12).



L'atome d'oxygène formé peut ensuite réagir avec une molécule d'eau voisine pour donner de l'eau oxygénée (équation 1.13)



c) H₂O*

Dans le cas de la radiolyse de l'eau liquide, le rôle des molécules excitées est peu important comparé au rôle des molécules ionisées. La désexcitation de la molécule H₂O* peut être soit dissociative à 65% soit non dissociative à 35% (désexcitation sous forme de chaleur).

La principale réaction de dissociation conduit à la formation des radicaux H· et HO· par rupture homolytique d'une molécule d'eau excitée (équation 1.14).



Deux autres modes de désexcitation dissociative sont décrits dans la littérature. Le premier conduit à la formation de H₂O⁺ (équation 1.15) et le second aboutit à la formation de dihydrogène et d'oxygène qui réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical HO· (équation 1.16)

**d) Bilan**

Suite à ces réorganisations, quelques picosecondes après le passage de rayonnement, nous sommes en présence des espèces suivantes : e⁻_{aq}, H⁺_{aq}, HO·, O·, H₂O₂, H₂, HO· et H₃O⁺.

VI.3.3. L'étape chimique

Il s'agit d'une étape de diffusion des espèces radiolytiques. Au cours de cette étape de diffusion, qui dure de 10⁻¹² à 10⁻⁶s, s'établit une phase de chimie inhomogène au cours de laquelle les espèces radiolytiques créées diffusent et réagissent entre elles jusqu'à ce qu'elles soient distribuées uniformément dans la masse de la solution. Cette étape conduit donc à l'établissement d'un équilibre chimique. Elle peut être divisée en deux parties : la cinétique hétérogène, de 10⁻¹² à 10⁻⁸s, puis la cinétique homogène, entre 10⁻⁸ et 10⁻⁶s.

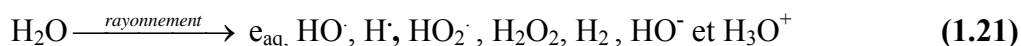
Au cours de la phase de chimie hétérogène, des réactions entre radicaux ont lieu dans les grappes. Les grappes sont les zones où ont lieu les ionisations dues au passage de la particule chargée. La concentration en radicaux étant élevée dans cette zone de petite

taille, les réactions de recombinaison sont favorisées et conduisent à la formation des produits moléculaires.



On appelle espèces primaires les espèces qui sortent des grappes. Ces espèces vont ensuite diffuser dans la masse de la solution. C'est alors que commence la phase de chimie homogène. Dans la masse de la solution, des réactions entre radicaux de traces différentes pourront avoir lieu, de même que des réactions entre les radicaux et le soluté. La distribution des espèces radio-lytiques est considérée comme homogène à partir de 10^{-6} s.

On résume le résultat de la radiolyse de l'eau par l'équation suivante où sont présentés les produits primaires de la radiolyse :



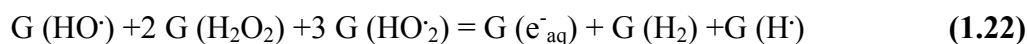
L'équation ci-dessus énumère les espèces primaires formées mais ne donne pas la proportion de chacun d'eux.

VI.4. Le rendement radiolytique

Le rendement radiolytique est défini comme la quantité d'espèces formées ou détruites dans le milieu pour une absorption d'énergie égale à 100 eV. Il s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ en unité S.I. mais il est plus couramment exprimé en molécules 100eV^{-1} ($1\text{molécule}100\text{eV}^{-1} = 1,036\cdot 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$).

G_x désigne le rendement radio-lytique primaire de l'espèce x . Il s'agit du rendement radiolytique normalement mesuré après une durée de 10^{-6} s, c'est-à-dire après réactions complètes dans les grappes et avant que cette espèce x n'ait pu réagir en dehors de ces zones.

Les rendements des différentes espèces sont reliés entre eux par des équations de conservation : conservation des charges, conservation du nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. En combinant ces trois équations de conservation, on obtient :



Ces rendements primaires sont en fonction de la nature et de l'énergie du rayonnement, c'est à dire du TEL "Tableau.1.1".

Tableau.1.1: RRM en molécules/100eV obtenues par radiolyse de ^{60}Co , pH=7 [27].

RRM	G(e^-_{aq})	G(HO^\cdot)	G(H^\cdot)	G(H_2O_2)	G(H_2)
Mole/100eV	2,65	2,80	0,60	0,68	0,45

Tableau.1.2: Chronologie des phénomènes issus de la radiolyse [19]

Événement	Temps (s)	Constante de vitesse k ($\text{mol L}^{-1} \text{S}^{-1}$)	Étape
Excitation ou ionisation $\text{H}_2\text{O} + \delta \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ et $\text{H}_2\text{O}^+ + e^-$ Dissociation des molécules excitées $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{H}^\cdot$ Reaction ion-molecule $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^\cdot$	10^{-16} 10^{-14}		Physique
Thermalisation de l'électron $e^- \rightarrow e^-_{\text{th}}$ Hydratation de l'électron $e^-_{\text{th}} \rightarrow e^-_{\text{aq}}$ Réaction intergroupes (stade non homogène) $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$ $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $e^-_{\text{aq}} + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ $\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $e^-_{\text{aq}} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{OH}^-$ $e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $e^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ Réaction de neutralisation acido-basique $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	10^{-13} 10^{-12}	 $1,3 \times 10^{10}$ $5,3 \times 10^9$ $2,5 \times 10^{10}$ $3,2 \times 10^{10}$ $3,0 \times 10^{10}$ $5,4 \times 10^9$ $2,3 \times 10^{10}$ $1,4 \times 10^{11}$	Physico-chimique
Réaction des espèces primaires après diffusion et réaction mutuelles avec un soluté A dilué (stade homogène) $\text{A} + e^-_{\text{aq}} \text{ (ou } \text{H}^\cdot) \rightarrow \text{A}^\cdot$ $\text{A} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{A}^\cdot + \text{OH}^-$		10^{-8}	Chimique

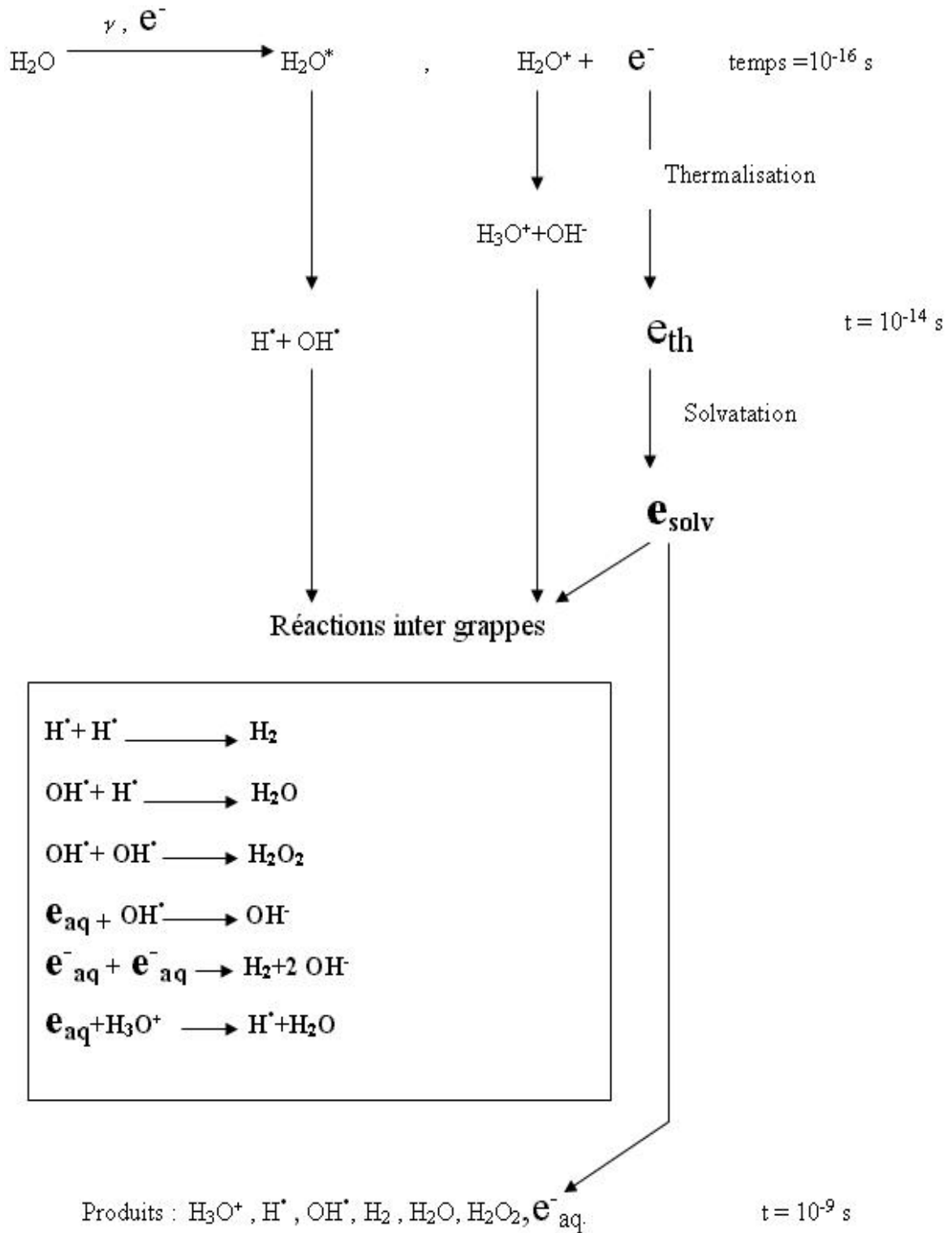


Figure.1.3: Schémas de la radiolyse de l'eau

VI.5. Moyens d'irradiation

VI.5.1. Radiolyse stationnaire

En radiolyse continue, l'échantillon est irradié pendant un temps donné, puis les produits stables formés sont dosés. Ces produits peuvent être des produits directs de la radiolyse ou résultant de la réaction d'un radical avec un soluté.

L'exposition d'une solution contenant un précurseur à des rayonnements stationnaires γ mène, après l'absorption d'une dose choisie, à la formation de produits généralement stables grâce à un complexant. La stabilité du produit obtenu à la fin de l'irradiation est une propriété très importante, qui permet par la suite d'effectuer toutes les caractérisations nécessaires.

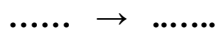
VI.5.2. Radiolyse impulsionnelle

Le principe de la radiolyse pulsée est le dépôt d'une dose importante dans l'échantillon en un temps très court. Une acquisition de signal résolu en temps par un oscilloscope est synchronisée avec l'impulsion d'électrons. La radiolyse impulsionnelle permet de produire et d'observer, après l'impulsion d'un accélérateur pulsé d'électrons, des espèces transitoires de très courte durée de vie. Elles interagissent avec le soluté pour donner l'espèce que nous devons étudier. L'évolution avec le temps des propriétés de ces espèces à l'échelle de la nanoseconde (10^{-9} s) ne peut être étudiée qu'avec les techniques de détection rapide.

VI.6. Réduction radiolytique des ions métalliques et agrégations

VI.6.1. Réduction des ions métalliques

Dans une solution irradiée, les ions métalliques réagissent avec les espèces primaires de la radiolyse du solvant. Ils sont alors réduits soit par e^-_{aq} soit par des radicaux réducteurs :



Une solution irradiée produit aussi des radicaux OH• oxydants, ce qui peut entraîner des réactions inverses gênantes, lors de la préparation des atomes de métal par réduction. Ainsi, on fait réagir le radical OH• avec des alcools primaires ou secondaires RHOH ajoutés par avance au milieu, afin de les remplacer par des radicaux réducteurs du type ROH [28].



Les alcools sont des bons capteurs de H•



VI.6.2. Agrégation

Après la réduction des ions métalliques, l'atome réduit est isolé. Il n'est pas stable thermodynamiquement, il va commencer par s'agréger :



Les agrégats s'associent aussi avec les ions non réduits en excès. Les petits agrégats chargés coalescent en même temps, tandis que se poursuit la réduction des ions et des agrégats.



De telles associations entre agrégats et ions confèrent aux agrégats une charge globale qui contribue à leur stabilité du fait des répulsions électrostatiques mutuelles entre les agrégats qui sont tous chargés du même signe. La réduction des agrégats chargés se poursuit jusqu'à réduction totale du métal.

La Figure (1-3) résume l'ensemble des processus de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation.

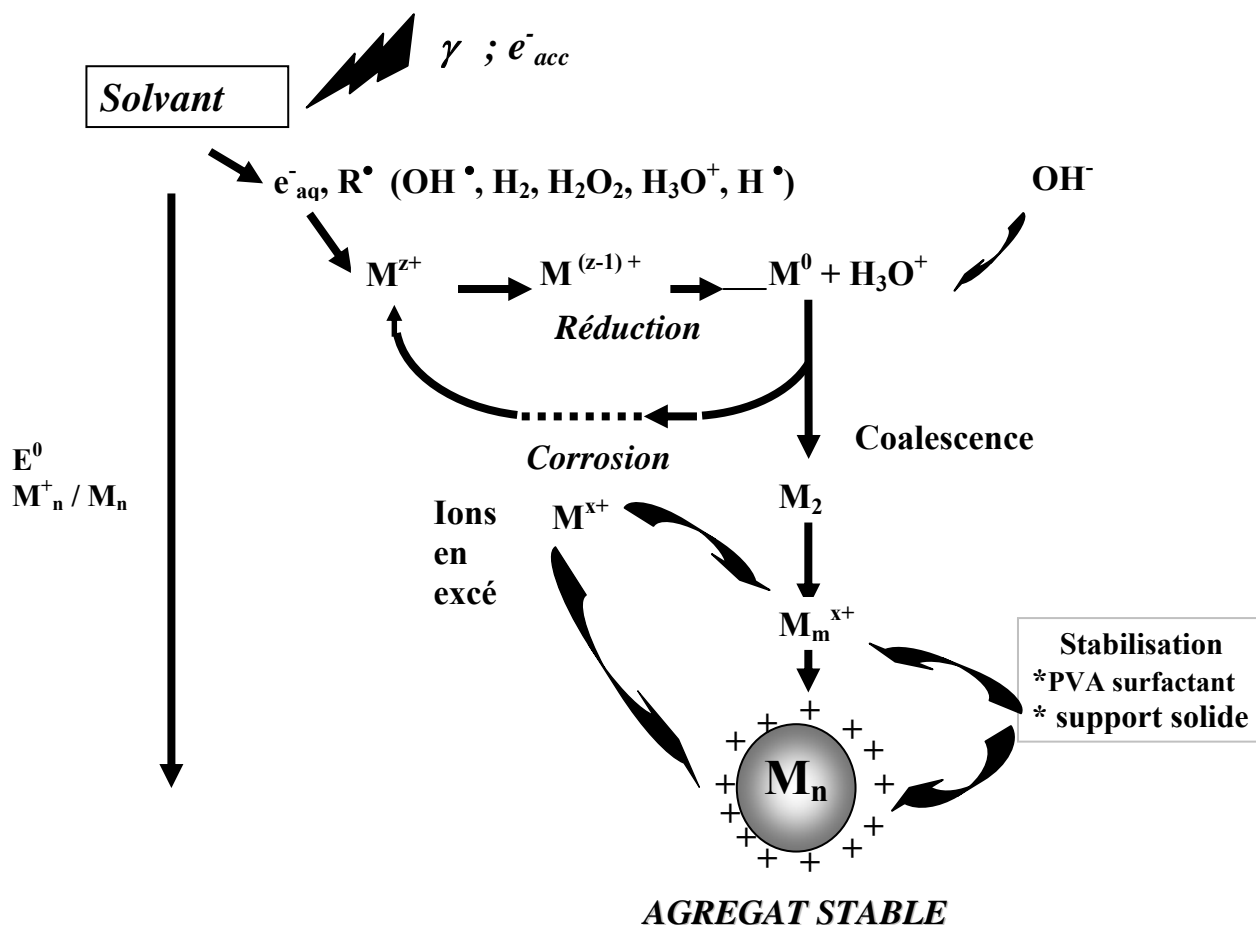


Figure.1.4: Ensemble de processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques

II.5. Avantages et spécificités de la réduction

Cette méthode permet la préparation d'agrégats de petite taille de métaux nobles ou non nobles. La réduction par voie radiolytique est une méthode de choix, car elle présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles.

- * Pénétrations instantanées du rayonnement dans tout le volume réactionnel, ce qui entraîne une distribution homogène des agents réducteurs formés et en conséquence la formation homogène de nanoparticules avec une distribution étroite des tailles.

- * Opération sans contraintes thermiques puisque l'irradiation peut être réalisée à température ambiante

- * Possibilité de contrôler la vitesse en faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu

* Pénétration profonde des rayonnements ionisants permettant d'effectuer des réductions dans des cavités isolées à condition que l'introduction du précurseur y soit possible.

* Procédé ne nécessitant pas la présence d'un additif chimique, puisque c'est le solvant lui-même qui génère les espèces réactives.

VII. LES CATALYSEURS SUPPORTES

VII.1. Généralités

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

Par la suite, on entendra par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains de quelques micromètres contenant des nanoparticules métalliques de taille nanométrique sous forme d'oxyde ou de métal natif.

VII.2. Critères de choix

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales: l'activité, la stabilité et la sélectivité [29].

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- * La morphologie (forme et dimension des grains),
- * La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- * La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores),

* Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

VII.3. Préparation des catalyseurs

Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Les techniques de base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes :

VII.3.1. Co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde finement dispersé dans la matrice du support. Comme la phase active du catalyseur est le matériau métallique à l'état de valence zéro, l'oxyde métallique obtenu est ensuite traité généralement sous hydrogène pour le réduire [30].

L'interaction métal-support est complètement sous forme d'oxyde. C'est pour cela que la charge métallique n'engendre aucune perte de volume poreux ou de surface spécifique. Il a été constaté que l'activité spécifique décroît lorsque la charge en métal augmente [30].

VII.3.2. Imprégnation

L'imprégnation en voie humide consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. Elle peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur métallique employée : soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est en excès. Le choix entre ces deux possibilités repose principalement sur deux contraintes : la taille du support (utilisation de grosses billes dans le premier cas et de grains plus fins dans le deuxième) et le prix de la solution contenant le précurseur métallique (perte de solution non négligeable lors de l'imprégnation par une solution en excès). Ces deux voies sont: l'imprégnation avec et sans interaction.

a) Imprégnation avec interaction

L'imprégnation avec interaction résulte d'une adsorption physique ou chimique du précurseur métallique contenu dans la solution à la surface des sites actifs présents dans le support. Ces processus sont contrôlés par la nature des composants mis en jeu et les conditions opératoires (pH, concentration, température...).

L'imprégnation peut alors être considérée comme la formation de liaisons chimiques avec intervention ou déplacement de ligand ou bien des échanges ioniques. Ce dernier est le phénomène le plus connu.

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion par un autre. Le support contenant l'ion superficiel A est plongé dans la solution de précurseur contenant l'ion B à déposer. Cet ion B pénètre dans la porosité du support et prend la place de l'ion A qui passe en solution jusqu'à ce que s'établisse un équilibre

b) Imprégnation sans interaction

Lors de l'imprégnation sans interaction, deux possibilités peuvent se présenter : soit le support est sec et ses pores sont remplis d'air ambiant, soit le support est humide et ses pores sont remplis par le solvant de la solution d'imprégnation. Dans le premier cas, l'imprégnation est dite capillaire et dans le deuxième, diffusionnelle.

Dans l'imprégnation capillaire, le support poreux sec est mis en contact avec la solution de précurseur métallique. La cinétique d'imprégnation est alors fortement dépendante des forces interfaciales (liquide-solide-air) et plus particulièrement des forces capillaires. Au moment de la mise en contact avec le support, la solution contenant le précurseur dissous pénètre dans les pores et comprime une partie de l'air.

Imprégnation diffusionnelle : Cette méthode d'imprégnation consiste à remplir les pores du support avec le solvant par imbibition. Le but est d'éviter l'exothermicité et la génération de pressions élevées dans la porosité. La solution de précurseur migre progressivement vers le cœur de la particule de support sous l'effet du gradient de concentration entre la solution à l'extérieur du grain et le front d'avancement du soluté. La diffusion moléculaire étant plus lente, le dégagement de chaleur est moindre, mais le temps d'imprégnation plus long.

VII.3.3. Précipitation

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché.

VII.3.4. Séchage

L'étape de séchage qui suit l'imprégnation a ici le même but que lors de la préparation de catalyseurs supportés par précipitation : éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant.

Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, les liaisons créées entre le support et le précurseur sont fortes et le séchage n'aura donc aucun autre effet que d'évaporer le solvant. En revanche, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, cette étape est très importante car elle pourra redistribuer les éléments actifs déposés dans la porosité des grains du support. La vitesse de séchage joue un rôle sur la répartition des éléments actifs.

Lorsque le séchage est opéré dans des conditions douces, avec une température peu élevée et une humidité relative du courant gazeux assez forte, le catalyseur obtenu sera de type homogène avec une grande réactivité. Par contre, dans des conditions de séchage rapide, le produit présente des hétérogénéités tant au niveau macroscopique (couleur des grains hétérogènes) que microscopique (mauvaise répartition vérifiée par une baisse de réactivité). Les conditions opératoires mises en oeuvre lors du séchage, ainsi que les propriétés du support et de la solution précurseur, ont donc un impact important sur la localisation du dépôt.

VII.3.5. Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des

éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

VII. Historique sur les agrégats de l'argent et de l'or

Les agrégats de l'argent et de l'or attirent l'attention d'un nombre croissant de chercheurs en raison de leurs propriétés uniques différentes de celles des métaux à l'état massif.

Les travaux de Maxwell-Garnett et de Mie ont permis d'interpréter la coloration des verres par leurs inclusions de métaux nobles [31,32]. Notamment, les propriétés optiques de petites particules de métaux nobles font apparaître une bande d'absorption dans le domaine UltraViolet-visible (UV-vis). Cette bande d'absorption est due à la résonance de plasmon de surface, qui correspond classiquement à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La largeur et la position spectrale de cette résonance sont régies par les propriétés intrinsèques des particules comme leur composition, leur taille et leur forme mais dépendent aussi de leur environnement local.

Dans le présent travail nous portons notre intérêt à l'étude des nanoparticules à base d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium.

VII.1. Nanoparticules d'or

Dans le domaine de la catalyse, l'or a été considéré pendant très longtemps comme inactif, alors que d'autres métaux nobles comme le platine, le ruthénium, le palladium... sont très largement utilisés. Les premières publications concernant les catalyseurs à base d'or sont apparues dans les années 50. En 1987, Le japonais Masatake Haruta montre que des propriétés remarquables de l'or supporté sont obtenues pour la réaction d'oxydation de CO à température ambiante [33].

Ce chercheur a aussi démontré que les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un grand nombre de réactions telles que l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction du gaz CO avec l'eau et plus généralement en oxydation sélective, l'hydrogénation sélective et l'oxydation totale. Les raisons de cette activité ne sont pas encore complètement élucidées.

L'équipe EAU à l'IRCELYON étudie depuis près de vingt ans le procédé dit (Oxydation Voie Humide Catalysée) (OVHC) pour le traitement des polluants en phase liquide. Les formulations développées jusqu'alors sont à base de métaux nobles (Ru, Pt, Pd...) supportés sur oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) [25]. A la recherche de nouveaux types de catalyseurs plus efficaces, Besson et al. ont démontré pour la première fois que les catalyseurs à base d'or supportés sur TiO_2 sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique [32]. Le catalyseur le plus étudié et le plus efficace pour l'oxydation de CO est l'or de taille nanométrique (2-3 nm) supporté sur TiO_2 [34,35].

La maîtrise des dimensions des particules qui peuvent être réalisées est due au choix de méthodes de synthèse appropriées et à l'application soigneuse des conditions opératoires. Ainsi, des chercheurs ont développé une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs Au/ TiO_2 par dépôt-précipitation avec de l'urée (urée de DP) [36]. Cette méthode donne la même taille des nanoparticules d'or que celle obtenue par Haruta avec la méthode de dépôt-précipitation avec NaOH [37,38], tout en permettant un chargement en or plus élevé. Dans cette étude les auteurs comparent le comportement catalytique des deux types catalyseurs Au/ CeO_2 dans la réaction de l'oxydation de CO et déterminent la température pour laquelle l'activité est optimale. Il s'est avéré que la réactivité bimétallique à base d'or est aussi intéressante. Des agrégats d'alliages Au-Pd, déposés sur TiO_2 ont été préparés par co-dépôt-précipitation à l'urée sur un support oxyde [39].

Concernant les propriétés optiques, la couleur rubis des colloïdes d'or est utilisée depuis des siècles pour la coloration des verres. La décoration pourrait connaître un renouveau par l'innovation technologique grâce aux nanoparticules d'or [40]. Une nouvelle technique japonaise de préparation de dispersions de nanoparticules d'or stabilisées par un polymère produit ainsi des peintures aux vertus esthétiques étonnantes, et aux effets dynamiques : l'apparence de la peinture change en fonction des conditions lumineuses. Cela a été testé avec succès pour des applications dans l'industrie automobile [40].

Les travaux actuels menés dans plusieurs laboratoires portent notamment sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or ainsi que sur l'influence des effets thermiques, comme dans l'équipe de Bruno Palpant à l'Institut des NanoSciences de Paris (CNRS - Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot). Ces travaux ne s'arrêtent pas au domaine de la décoration par la nanopoudre d'or, puisqu'ils s'intéressent (le Projet de

Laser Mégajoule) aux télécommunications à haut débit, au marquage et à l'imagerie biologique, à la thérapie, ou à l'endommagement des éléments optiques [41].

Dans le domaine de la thérapie, de nombreux travaux portent depuis quelques années sur l'utilisation des nanoparticules d'or afin d'éliminer de façon sélective les cellules cancéreuses sans atteindre des cellules saines. Les chercheurs veulent cibler les cellules cancéreuses en greffant sur les nanoparticules des molécules qui vont se fixer spécifiquement dans les cellules cancéreuses.

Des scientifiques américains viennent de montrer sur des souris, que des nanoparticules d'or permettent d'aider les rayons X à éliminer plus efficacement les cellules cancéreuses. Ils espèrent affiner leur technique pour l'appliquer à l'homme [41].

Hainfeld a inséré les nanoparticules d'or dans plusieurs cellules. Il a observé un effet marqué des rayons X, mais sans expliquer le phénomène chimique ou biochimique responsable de la mort des cellules cancéreuses [41]. Il est toutefois admis que l'application de rayons X sur des nanoparticules d'or permet non seulement une exaltation de la dose d'irradiation mais aussi la production d'électrons secondaires qui dégradent les molécules environnantes.

VII.2. Nanoparticules d'argent

L'argent est un métal de transition qui ne présente pas des propriétés catalytiques et magnétiques très particulières, mais il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Par ailleurs, parmi les ions de métaux de transitions [42], seul Ag^+ peut être échangé facilement dans les zéolithes, à partir de solutions aqueuses. L'échange cationique stœchiométrique, impossible à réaliser avec la plupart des cations, est fréquemment observé pour Ag^+ . En outre, le processus réversible d'oxydation-réduction de l'argent dans les zéolithes constitue un excellent modèle pour l'étude du mécanisme de formation des clusters de métaux nobles dans les cages et canaux d'un réseau zéolithique [42].

L'étude des agrégats d'argent permet d'aborder la spectroscopie des amas de métaux de transition pour être rapprochée du cas des métaux alcalins mieux connus. Toutes ces raisons ont conduit à utiliser l'argent comme métal modèle.

Ajoutons que les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine UV-visible, spécifique de la quantité d'atomes réduits en solution et du diamètre des agrégats [43].

A l'université Mentouri de Constantine, une étude des propriétés optiques des clusters oligomères d'argent d'atomes ($n \leq 10$) stabilisés par un polyanion a été menée en 2001 par A. Souci. Les clusters étudiés sont préparés par voie radiolytique qui consiste à réduire les ions Ag^+ par les électrons solvatés produits suite au dépôt d'énergie dans le milieu [44].

Une autre étude, sur les nano-objets d'argent en présence de divers ligands dont des micelles, a été effectuée par A. Kimouche [43]. Le rayonnement γ a été utilisé pour réduire les ions Ag^+ dans les micelles afin de réaliser des nanocoques d'argent à base d'agents tensioactifs.

Les nanoparticules d'argent déposées sur oxyde sont très peu étudiées. C. Kitiwiang et S. Phanichphant ont fait une synthèse de nanoparticules d'argent supportés sur l'oxyde de cérium par la précipitation homogène. Des nanoparticules de taille nanométrique observées par le microscope électronique à transmission ont été obtenues [45].

En se basant sur l'ensemble de ces travaux et en mettant à profit l'expérience acquise par notre équipe sur les nanoparticules déposées sur oxyde (notamment Ni/CeO_2), nous nous proposons de trouver les conditions optimales de synthèse de nanoparticules d'or et d'argent déposées sur l'oxyde de cérium.

VIII. PROPRIETES DE L'OR, DE L'ARGENT, ET DE LA CERINE

VIII.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or

L'or est le troisième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le symbole **Au** vient du latin **Aurum** – or. A l'état brut, on trouve l'or sous forme de poudre ou de grains plus ou moins gros, les pépites. On le trouve aussi, plus rarement, sous forme de minerai. Les minéraux d'or ne sont pratiquement que des tellurures : calavérite ou krennérite AuTe_2 , sylvanite $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}_4$. Dans les mers, il y a jusqu'à 1.10^{-8} g d'au par m^3 , le plus souvent sous forme de chlorure.

La configuration atomique de l'or ($Z=79$) est $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12) dans le tableau périodique "Tableau.1.3".

A l'état massif l'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil 10^{-5} cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille 10^{-5} mm) et il a un grand pouvoir réflecteur. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le "Tableau.1.4".

Tableau.1.3. Position de l'or dans le tableau périodique

Groupe	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)
		Ag $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$	
	Pt $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$	Au $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$	Hg $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$

Tableau.1.4. Propriétés physiques de l'or métal

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structure	cfc
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm^{-3})	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Première énergie d'ionisation (kJ mol^{-1})	890

L'or s'allie à plusieurs éléments du tableau périodique et au cérium notamment. Le diagramme de phase de Au-Ce "Figure.1.5" montre que, selon la température et la proportion des constituants, le mélange de Au et Ce peut générer plusieurs phases (Ce_2Au , CeAu , $\text{CeAu}_2\dots$).

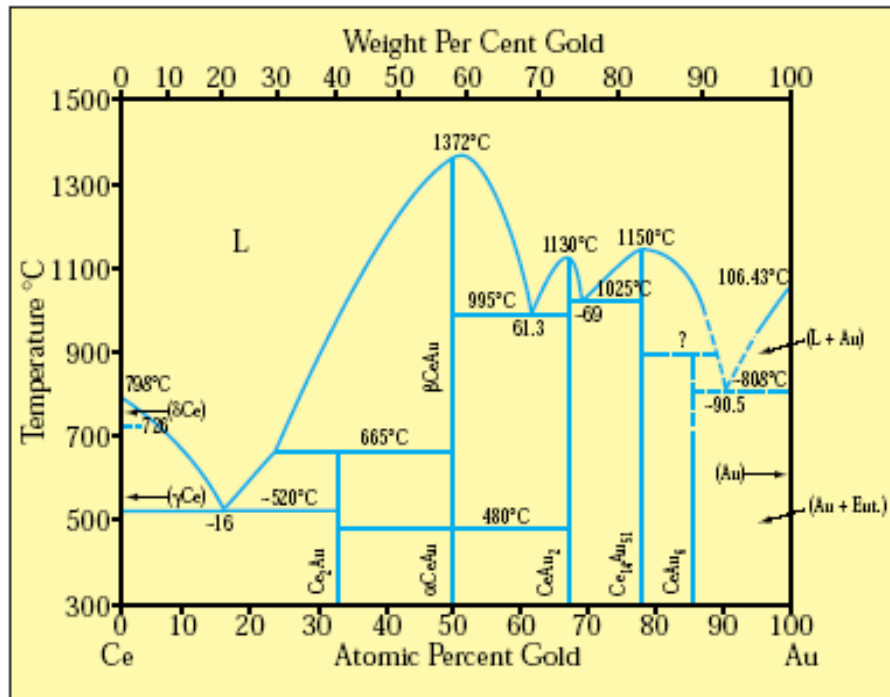


Figure.1.5: Diagramme de phase Au-Ce

VIII.2. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est un métal noble mais plus réactif que l'or. Assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie.

Tableau.1.5: Propriétés physiques de l'argent métal

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Structure	CFC
Rayon métallique (nm)	0,153
Densité (g cm ⁻³)	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	758

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair".

Tableau.1.6: Les plus importants minéraux d'argent

Le minéral	Le symbole
l'argentite	Ag ₂ S
la bromargyrite ou la bromite	AgBr
la chlorargyrite ou l'argent corné	AgCl
la dyscrasite	Ag ₃ Sb
la fischessérite	Ag ₃ AuSe ₂
la hessite	Ag ₂ Te
la proustite	Ag ₃ AsS ₃
la pyrargyrite ou l'antimonite d'argent	Ag ₃ SbS ₃
la stéphanite	Ag ₅ SbS ₄
la stromeyérite	AgCuS

On rencontre l'argent aussi bien à l'état natif (sous forme de métal) que dans des composés. Les minéraux les plus importants dans le tableau 3.9.

La configuration atomique de l'argent ($Z=47$) est $[\text{Xe}] 4d^{10}5s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et entre palladium (groupe 10) et cadmium (groupe 12) dans le tableau périodique

Tableau1.7: Position de l'argent dans le tableau périodique

Groupe	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)
	Pd [Kr] 4d ⁹ 5s ¹	Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
		Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	

Comme dans le cas de l'or, l'argent s'allie à plusieurs éléments du tableau périodique et particulièrement avec le cérium. Le diagramme de phase de Ag-Ce est représenté sur la "Figure.1.6".

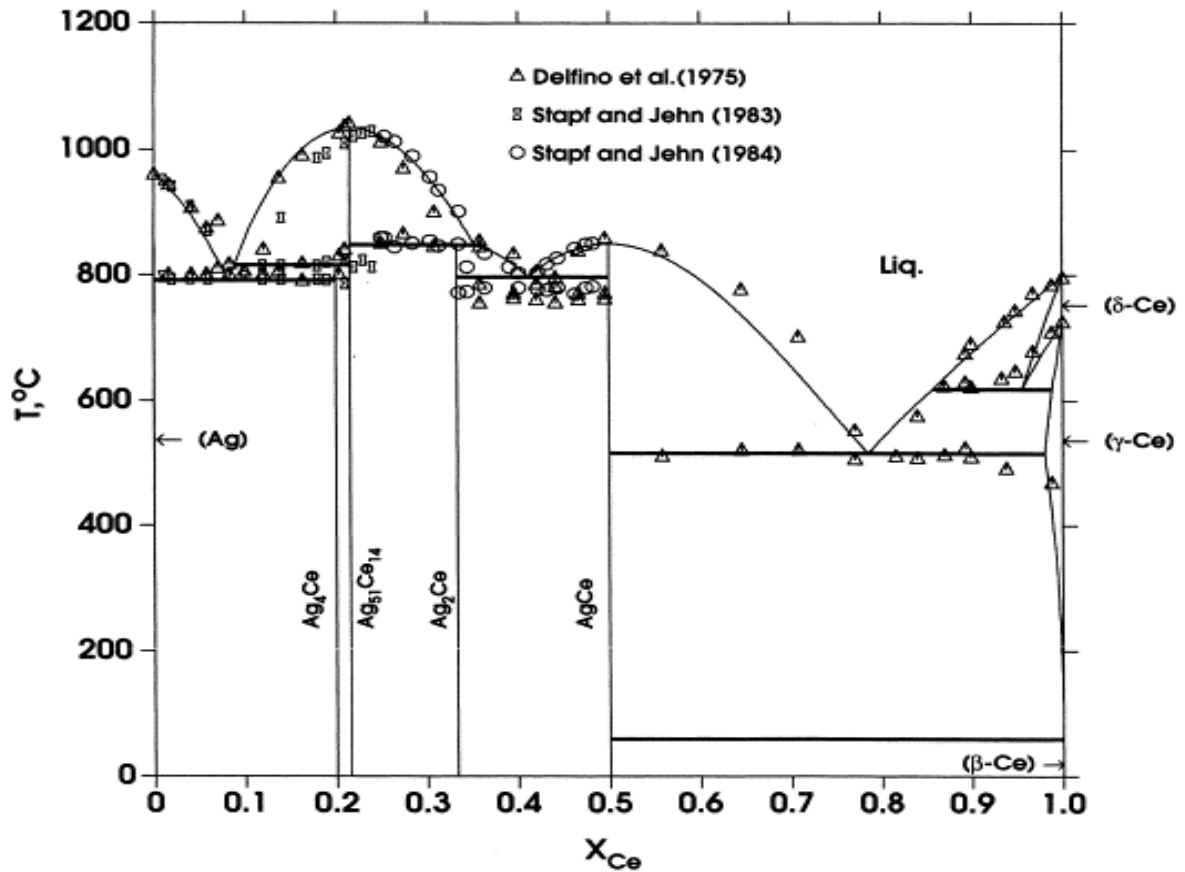


Figure.1.6: Diagramme de phase Ag-Ce

VIII.3. Propriétés physiques et chimiques de la cériine

VIII.3.1. Généralités

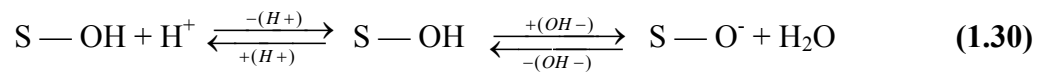
Le cérium est par importance le 25ème élément constituant l'écorce terrestre et il est l'un des quatorze éléments que compte la famille d'éléments désignée par le nom d'éléments de terres rares ou lanthanides dont le nombre atomique est compris entre 58 et 71. Le cérium est un métal gris-fer, malléable et ductile. Il ternit au contact de l'air et réagit facilement avec l'eau. Il réagit également avec les acides. Lorsqu'il est chauffé il s'enflamme. Il s'enflamme et brûle facilement. C'est un réducteur fort.

L'oxyde de cérium est très utilisé dans les verres, céramiques, pigments et glaçures pour ses propriétés optiques. Du fait de son indice de réfraction élevé associé à une densité importante et une polarisabilité électronique conséquente due au réseau de cubes partageant des arêtes, il est également utilisé comme opacifiant dans l'industrie des pigments et des émaux en concurrence avec TiO_2 .

VIII.3.2. Point isoélectrique de l'oxyde cérium

L'oxyde de cérium a des propriétés amphotères: il peut exister sous la forme cationique ou anionique. Il peut réagir en formant des nitrates de cérium ou des cerates dans un milieu basique.

Un oxyde amphotère plongé dans une solution de sel précurseur présente une surface dont la charge est contrôlée par le pH du milieu selon l'équation (I.1) :

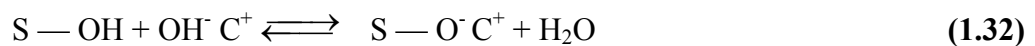


Où S — OH représente le site d'adsorption en surface de l'oxyde [46].

Quand un acide (H^+) est ajouté à la solution, équilibre de côté gauche de l'équation (3.1), il y a augmentation des charges positives à la surface de l'oxyde qui sera couvert par des anions. C'est ainsi qu'un échange d'anions (A^-), décrit par l'équation (3.2), s'établit entre le milieu acide et le support oxyde.



Quand une base (OH^-) est ajoutée à la solution, équilibre de la côté droite de l'équation (3.1), il y a augmentation des charges négatives à la surface de l'oxyde qui sera couvert par des cations. Par conséquent, un échange de cations (C^+), selon l'équation (3.3), s'établit entre le support oxyde et le milieu basique [47].



Le pH du point correspondant à l'équilibre des charges positives et négatives à la surface du support est le point isoélectrique du support (IPE) ou point de charge nulle (PCN) [48].

Le (PZC) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse pour lequel le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement.

Le point isoélectrique de l'oxyde de cérium est proche du $\text{pH} = 6,7$. L'oxyde de cérium en contact avec une solution dont le pH est au-dessous de son P.I.E tend à se polariser positivement et à être entouré en compensant de anions. D'autre part, le même

oxyde dans une solution avec un pH au-dessus de son P.I.E tend à se polariser négativement et à être entouré en compensant de cations.

VIII.3.3. Propriétés structurales

L'oxyde de cérium cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2). Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique à faces centrées (cfc) d'ion Ce^{+4} , où les sites tétraédriques sont occupés par les anions O^{-2} , dans lequel les ions Ce^{+4} occupent un site cubique sur deux, les cubes sont liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. Dans cette structure, les anions sont en coordinances tétraédriques et les cations en coordinances cubique "Figure.1.7".

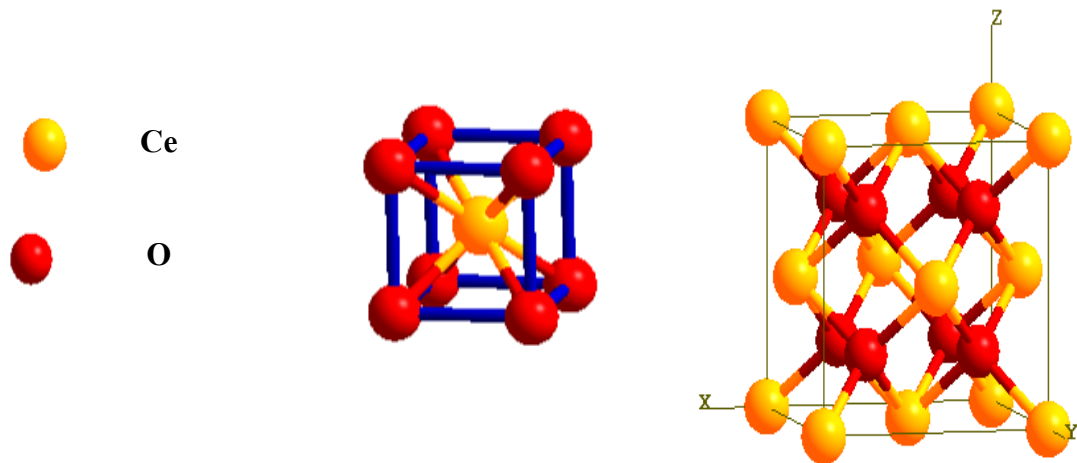


Figure.1.7: Structure cubique à faces centrée CeO_2

Les espèces cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures cristallines correspondantes sont les suivantes [49] :

- * CeO_2 de structure cubique, nommée cérine, où le cérium est sous forme Ce^{+4} .
- * Ce_2O_3 de structure hexagonale, où le cérium est sous forme Ce^{+3}
- * Ce_6O_{11} de structure monoclinique, où sont présents cinq ions Ce^{+4} pour un ion Ce^{+3} .
- * CeO de structure cubique, où le cérium est Ce^{+2} .

Dans le "Tableau.1.8" sont recensées les données cristallographiques de CeO_2 .

Tableau 1.8: Données cristallographiques de CeO₂

Oxyde	CeO ₂
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Fm3m
Paramètre de maille (nm)	0,5411
Distances inter réticulaires relatives aux raies les plus intenses (nm)	d ₁₁₁ =0,312 d ₁₁₀ =0,383
Coordonnées atomiques	Ce (0, 0, 0) O (1/4,1/4,1/4) O (1/4,3/4,1/4)

VIII.3.4. Applications potentielles de la cérine en catalyse

L'utilisation de l'oxyde de cérium est liée aux processus secondaires qu'il induit et qui peuvent affecter les performances catalytiques dans diverses applications. Ces processus sont:

- * une amélioration de la dispersion des métaux supportés.
- * un bon agent promoteur notamment dans les réactions de reformage.
- * une augmentation de la stabilité thermique du support.
- * un bon agent promoteur dans les processus de réduction et d'oxydation des métaux nobles.
- * un stockage et une libération de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre, à partir de ses lacunes de surface et ceux de la masse (volume), aussi à partir des composés intermétalliques M-Ce formés

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les nano-objets leurs propriétés, leurs applications dans différents domaines, les méthodes d'élaboration, la variation de leurs propriétés avec la taille, leur élaboration selon le procédé radiolytique.

Nous avons effectué une synthèse bibliographique sur la méthode de préparation des catalyseurs en général et les nanoparticules d'or et d'argent en particulier.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques qui ont été utilisés sont de plus haut degré de pureté, "Tableau.2.1". Le solvant utilisé est l'eau distillée.

Tableau.2.1: Produits chimiques utilisés

Produits	Symbole	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Remarque
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	BIOCHEM	312	Peu soluble
Oxyde de cérium	CeO ₂	Rhône Poulenc	172	
Acide tétrachloraurique	HAuCl ₄	Aldrich	340	soluble
Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	Prolabo	30	soluble

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Pour la préparation des nanoparticules d'or et d'argent, nous avons choisi la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support, afin de favoriser d'abord les échanges cationiques et/ou anioniques entre le support et le précurseur métallique.

Le support oxyde, CeO₂, est mis en présence d'une solution aqueuse de volume bien défini contenant le précurseur métallique (Sulfate d'argent, Acide tétrachloraurique) de concentration variable selon la charge voulue. Le pH de la solution est ajusté avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) au pH optimal, préalablement déterminé. Les échantillons sont mis sous agitation magnétique afin d'assurer une bonne homogénéité du précurseur métallique sur le support durant l'étape d'imprégnation (24h).

Le sulfate d'argent étant photosensible; il noircit lorsqu'il est exposé à la lumière. Pour cela, les échantillons d'argent sont préparés à l'abri de la lumière.

Après l'étape d'imprégnation, les solutions préparées sont mises dans une cellule d'irradiation étanche, puis désaérées par barbotage d'azote et soumises au rayonnement ionisant. Finalement, les échantillons sont débarrassés de la solution surnageante puis séchés dans une étuve.

III. SOURCE D'IRRADIATION

Pour l'irradiation des échantillons, nous avons utilisé la source de rayons γ du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay. Chaque position d'échantillon indique un débit de dose bien défini. Le débit de dose a été déterminé grâce au dosimètre de Fricke basé sur l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Tableau 2.2: Valeurs des débits de doses selon différentes positions

Position	1	2	3	6	7	8	9	714
Débit de dose (kGy h^{-1})	298	325	386	605	645	630	556	18

IV. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS

IV.1. La diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Cette méthode non destructrice permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.

La diffraction du rayonnement monochromatique ($K\alpha$), sur les différentes familles de plans réticulaires séparées par une distance d , obéit à la relation de **Wulff-Bragg**:

$$n \lambda = 2 d_{(h,k,l)} \sin\theta \quad (2.1)$$

Où n est l'ordre de réflexion, λ longueur d'onde, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires, caractéristique du matériau.

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés "Figure.2.1".

La diffraction des rayons X est l'une des rares méthodes non-destructives permettant de distinguer les différentes formes polymorphiques d'un matériau.

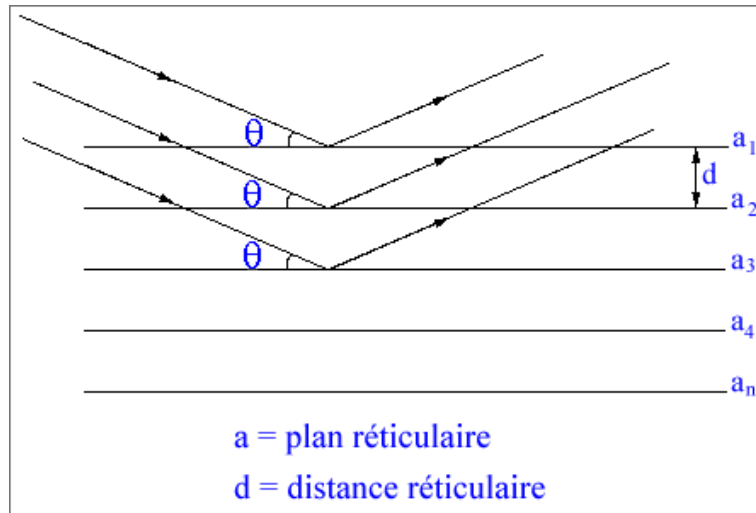


Figure.2.1: Principe de la loi de Wulff-Bragg

La méthode expérimentale employée en routine s'appuie sur un diffractomètre à poudre (Siemens D8 Avance automatisé) de l'Université de Constantine, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractions. Il faut noter, que pour toutes les analyses nous avons maintenu les conditions suivantes:

- la haute tension du générateur de rayon X à 40 kV.
- L'intensité du courant à 40 mA.
- L'anticathode de cuivre (raie $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).
- L'acquisition standard permet un balayage continu de 10° à 120° .

Les différentes phases présentes dans les échantillons sont identifiées à l'aide du fichier PCPDFWin (JCPDS Files-ICDD-1997 PCPDFWin - International Center for Diffraction Data). La distance interréticulaire est liée aux paramètres de maille cristalline pour les structures hexagonale et cubique selon les relations respectives (2.2) et (2.3) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (2.3)$$

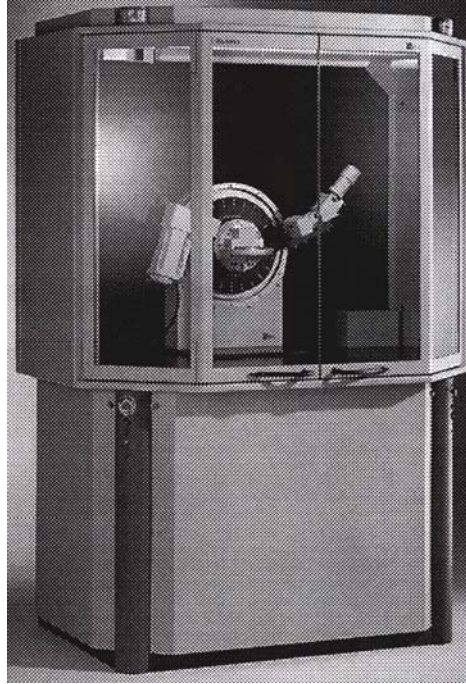


Figure 2.2: Diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance.

IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants...Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes "Figure.2.3".

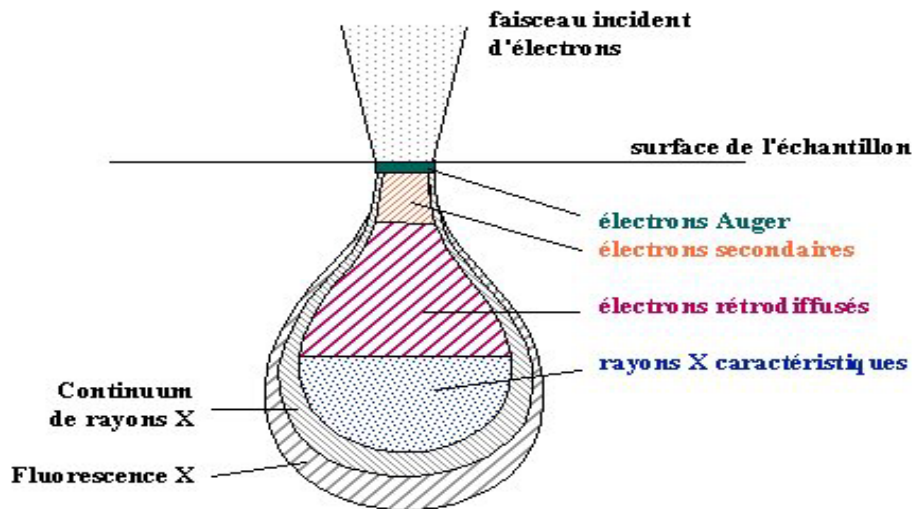
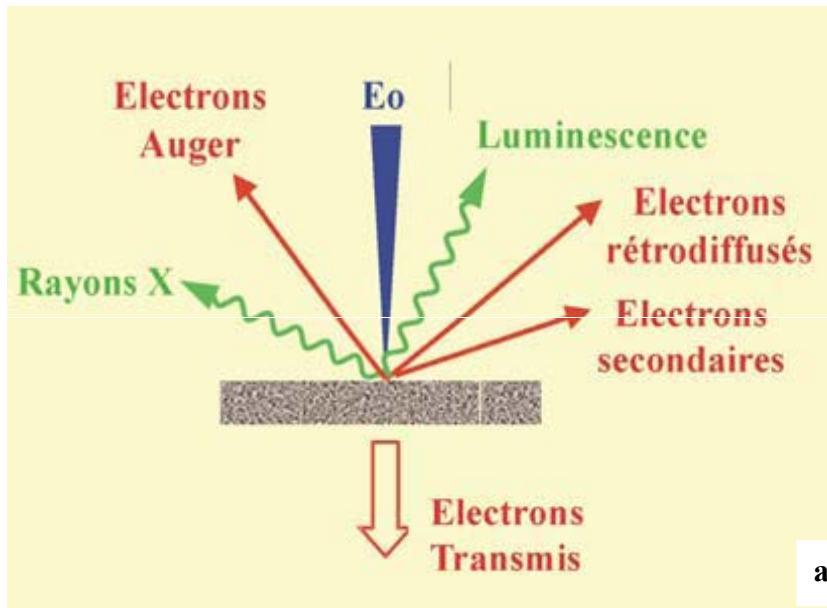


Figure.2.3: (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour une observation globale des échantillons, particulièrement la morphologie du support oxyde. Le métal étant en faible quantité et dispersé.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles.

Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM "Figure.2.4".



Figure.2.4: Microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un

élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

IV.3. Analyse X

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé.

Il existe 2 types de détecteurs de photons X : les spectromètres en dispersion d'énergie (EDS) et en dispersion de longueur d'onde. Le système EDS est le plus couramment associé au MEB. Son principe de base est le suivant :

Suite à l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, des photons X sont réémis et captés par une diode à semi conducteur, puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse multicanal qui va classer les différentes raies des éléments en fonctions de leur énergies. Il est possible d'effectuer une analyse qualitative de tous les éléments du tableau de Mendeleïev détectée à partir du carbone.

L'étude par analyse X a été faite dans notre laboratoire (LMDM), sur un appareillage couplé MEB-Analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS), de marque RÖNTEC. Le logiciel RÖNTEC Edwin NT a été utilisé pour le traitement des données.

IV.4. La spectroscopie Infrarouge

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformateur de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Thermonicolet "Figure.2.5" disponible au LMDM. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} . Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.



Figure.2.5: Spectromètre Infrarouge

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

IV.6. pH-métrie

Le pH-mètre utilisé est de type CRISON 507 constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH.

Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant toute mesure. La sonde du pH-mètre est un objet fragile à manipuler soigneusement.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons, ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation : Spectrophotométrie UV- visible, DRX, MEB-EDX, FTIR.

Chapitre 3

ETUDE DES NANOPARTICULES

Au/CeO₂ et Ag/CeO₂ SYNTETISEES SOUS IRRADIATION

Dans ce chapitre nous étudions d'abord le support oxyde de cérium seul, puis chacun des deux catalyseurs Au/CeO₂ et Ag/CeO₂. Dans une première étape, dite étape d'imprégnation, les conditions de fixation du précurseur métallique sur l'oxyde de cérium sont optimisées. Dans une seconde étape, les échantillons sont soit irradiés soit chauffés à l'air à diverses températures.

I. ETUDE DE L'OXYDE DE CERIUM

I.1. Morphologie et structure

La "Figure.3.1 (a)" montre une vue globale du support. L'oxyde de cérium se présente sous forme de grains de taille de l'ordre de 5µm. Sur la surface de ces grains, on remarque la présence de très petites particules, de contraste clair, indiquant que probablement les gros grains sont constitués d'amas de grains de taille beaucoup plus petite.

Nous avons reporté sur la "Figure.3.1 (b)" le spectre de l'analyse X (EDS) du support oxyde de cérium. Celui-ci présente en plus des pics des éléments constituant la cérine (cérium et oxygène), les pics relatifs à Ag et C dont la présence est liée au mode de préparation des échantillons pour l'observation. La mesure quantitative n'est pas très précise dans ce cas en raison du fait que la poudre constituant l'échantillon, non conductrice, est dispersée sur la laque d'argent, impliquant une non planéité de la surface.

Le spectre de diffraction des rayons X du support CeO₂, présenté sur la "Figure.3.2", montre la présence de la phase CeO₂ de l'oxyde de cérium dont les pics les plus intenses et les plans (hkl) correspondants sont précisés sur le "Tableau.3.1".

La structure de CeO₂ utilisé est cubique à faces centrées, de paramètre de maille calculé :

$$a = (5,413 \pm 0,087) \text{ \AA}$$

Cette valeur est proche de celle du fichier JCPDF (PDF N°340394) $a = 5,401 \text{ \AA}$

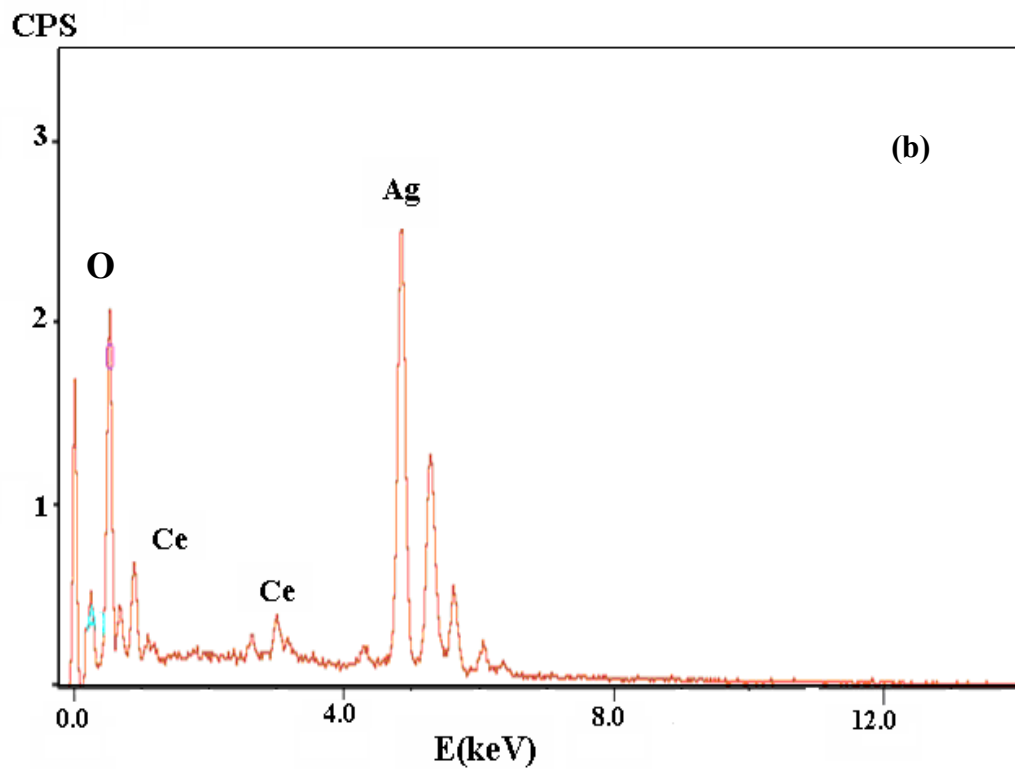
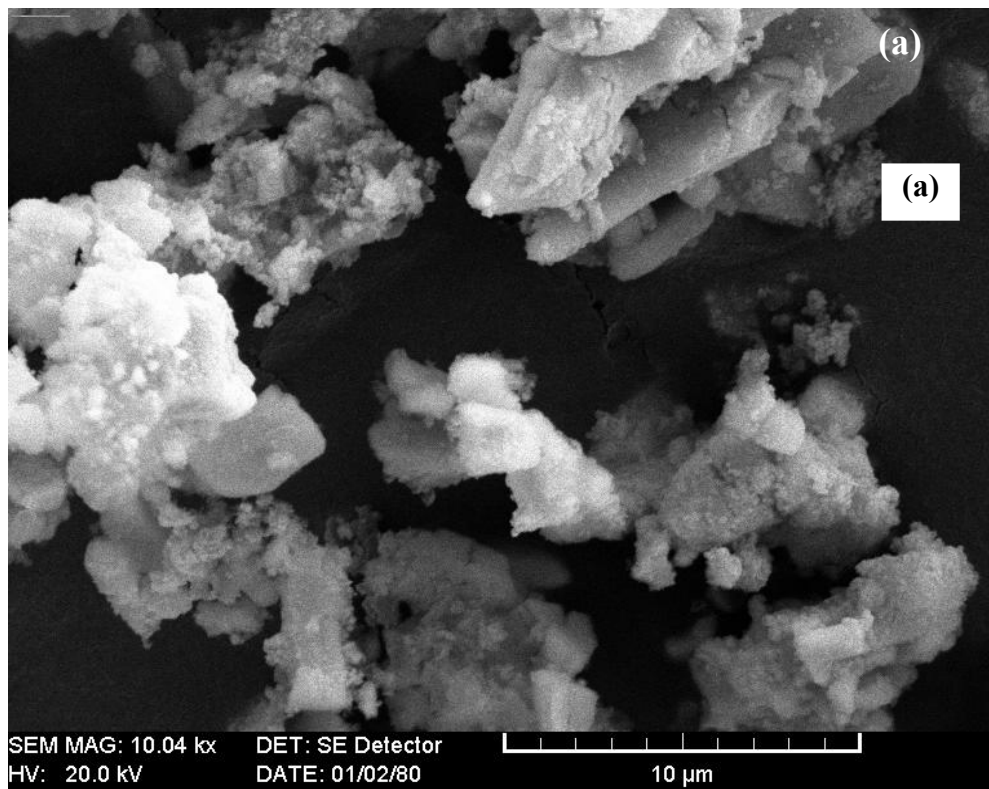
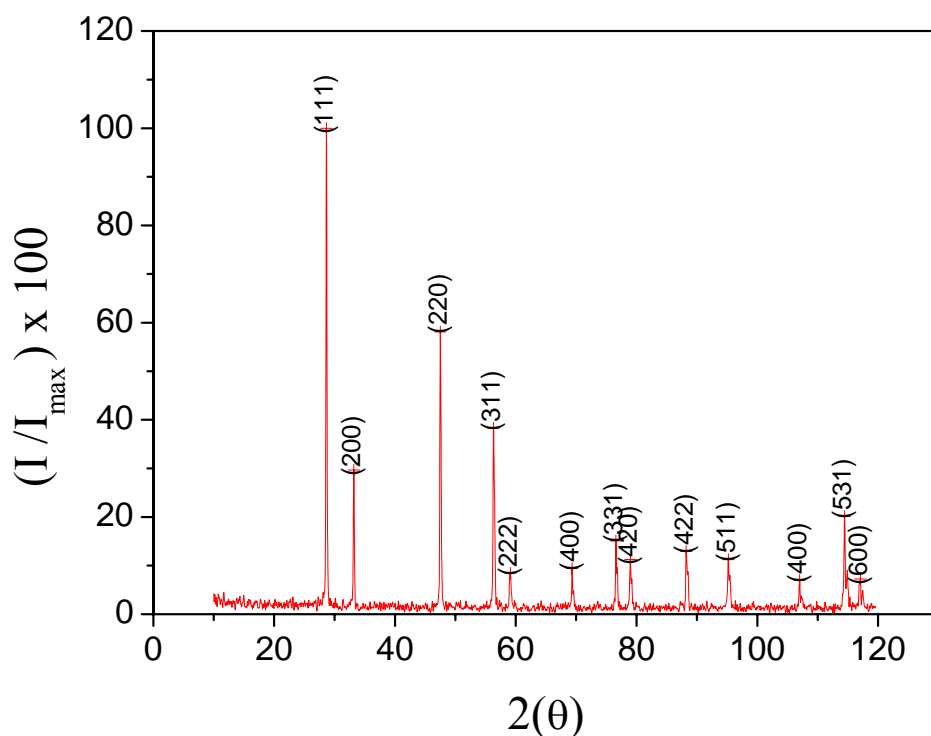


Figure.3.1: Micrographie MEB (a) et spectre EDS de l'oxyde de cérium (b)

Figure.3.2. Spectres DRX du support oxyde de cérium, CeO₂.Tableau.3.1: Identification des pics de diffraction X de l'oxyde de cérium CeO₂.

2θ (°)	Plans diffractants (hkl)	d (Å)		a (Å)
		Valeur calculée	Fichier ASTM	Valeur calculée
28,66	(111)	3,1123	3,1234	5,3907
33,18	(200)	2,6981	2,7056	5,3962
47,48	(220)	1,9133	1,9134	5,4116
56,34	(311)	1,6316	1,6318	5,4114
59,16	(222)	1,5606	1,5622	5,4061
69,38	(400)	1,3535	1,3530	5,414
76,6	(331)	1,2428	1,2414	5,4172
78,98	(420)	1,2113	1,2101	5,4171
88,24	(422)	1,1064	1,1047	5,4202
95,20	(511)	1,0432	1,0414	5,4206
107,02	(440)	0,9581	0,9566	5,4198
114,44	(531)	0,9163	0,9147	5,4209
116,94	(600)	0,9037	0,90910	5,4222
<a> (Å)				5,413

II. ETUDE DES CATALYSEURS Au/CeO₂

II.1. Imprégnation

La phase d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la nature, la concentration et la charge du précurseur. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur l'ancrage des ions et plus tard après irradiation sur la dispersion des particules métalliques. Nous nous proposons dans ce qui suit de rechercher les conditions optimales permettant l'adsorption après échange ionique de l'or sur l'oxyde de cérium. Le but est d'établir une interaction électrostatique entre le support et le précurseur métallique, assurant la stabilité des échantillons.

II.1.1. Optimisation

Nous avons utilisé une solution du précurseur métallique (HAuCl₄) de concentration $1,8 \times 10^{-2}$ M. La teneur théorique en or (ou rapport entre la masse d'or et la masse du support) est fixée à 5% en poids. Le pH naturel, ou pH de la solution après mise en contact de HAuCl₄ avec CeO₂, est égal à 2. A cette valeur du pH les espèces dominantes en solution sont AuCl₄⁻ et AuCl₃(OH)⁻ [25]. L'interaction électrostatique se ferait sur le site CeOH⁺. Il est donc tout à fait possible de fixer l'or sur la surface de l'oxyde de cérium dans ces conditions. Cependant, les pH acides sont défavorables à la radiolyse en raison de la fragilité des valences intermédiaires de l'or (faibles rendements radiolytiques). Pour cette raison, nous avons préféré travailler en milieu basique tout en évitant les valeurs de pH trop importantes qui engendrent la précipitation du métal.

Ainsi pour l'optimisation du pH d'adsorption de l'or sur la cérine, nous avons choisi une gamme de pH variant entre 8,5 et 10,5 "Tableau 3.2". Ces pH sont supérieurs au point isoélectrique de CeO₂ et sont donc situés dans une région où celui-ci est chargé négativement. Pour favoriser l'établissement d'une interaction électrostatique entre les sites du support S-O⁻ (Equation 3.1) et le précurseur d'or, il faut former un complexe chargé négativement, tels que les complexes ammoniés.

L'ajout de quantités croissantes d'hydroxyde d'ammonium (NH₄)OH permet d'augmenter le pH du précurseur de la valeur 2 à 8,5-10,5. La solution surnageante vire d'une couleur jaune, caractéristique de HAuCl₄"Figure.3.3" à une couleur jaune-orangé, caractéristique du complexe [Au(NH₃)₄]³⁺

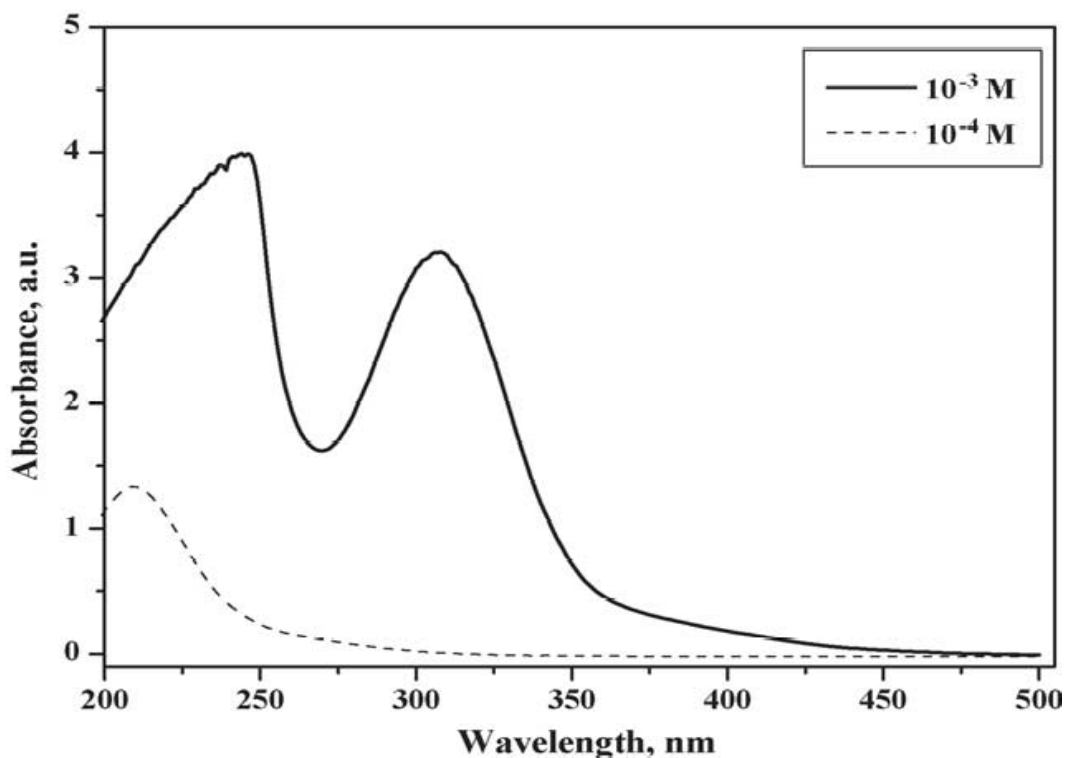


Figure.3.3: Spectre UV-visible de (HAuCl₄) avec une concentration 10⁻³ et 10⁻⁴ mol l⁻¹.

Tableau.3.2: Valeurs du pH en début et à la fin de l'étape d'imprégnation

pH initial	8,50	9,00	9,30	9,43	9,70	10,50
pH final après 24 h	8,01	8,11	7,80	6,64	7,39	9,12

Afin d'optimiser les conditions d'imprégnation, nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps. Lors des premières heures d'imprégnation, le pH varie vite puis diminue de plus en plus lentement, pour atteindre un palier (Figure 3.4). Les résultats obtenus pour l'optimisation du pH sont regroupés dans le (Tableau.3.2). Ce tableau montre une diminution importante du pH du surnageant pour une valeur initiale de 9,5. La "Figure.3.4" montre que la pente dans ce cas est très grande par rapport aux autres pH, indiquant que l'échange ionique sur les sites de la surface du support le plus important se produit pour cette valeur. Par la suite nous avons utilisé ce pH (9,5) pour la préparation de nos échantillons Au/CeO₂.

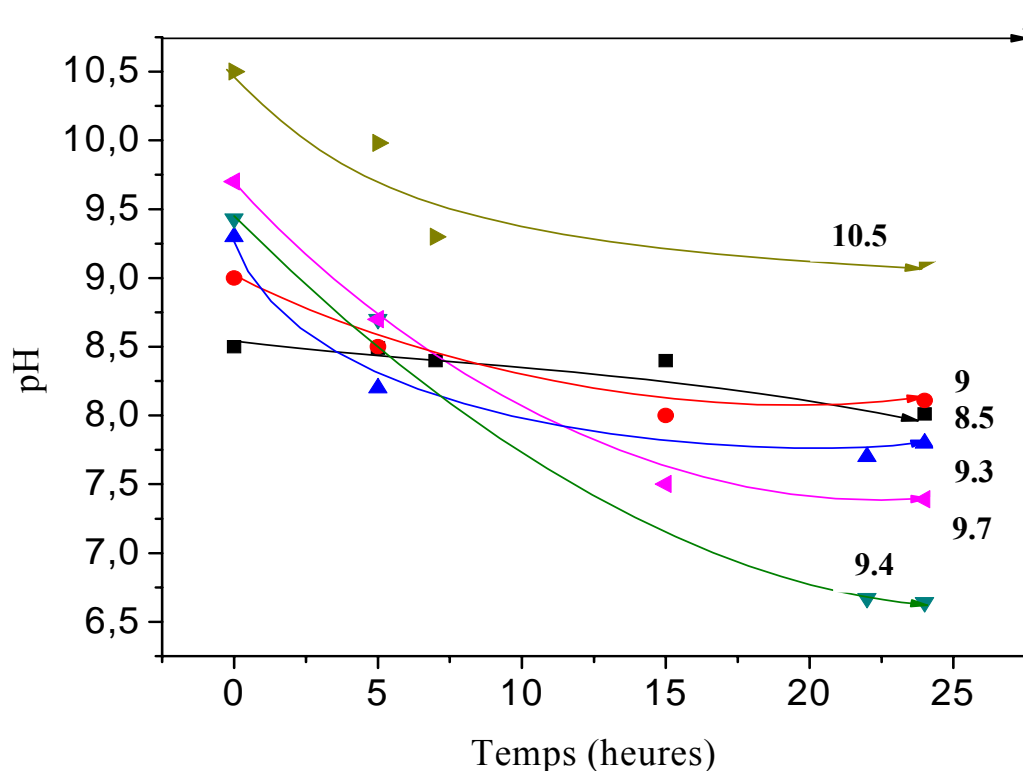


Figure.3.4: Variation de pH en fonction du temps dans le cas des catalyseurs Au/CeO₂

II.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/CeO₂

L'étape d'imprégnation est suivie d'un séchage des échantillons dans une étuve à 50°C. Les catalyseurs Au/CeO₂ sont ensuite caractérisés par diverses techniques (MEB, EDS, XRD).

a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

Pour l'observation MEB et l'analyse X la poudre Au/CeO₂ est dispersée sur une pastille de carbone puis elle est métallisée avec de l'or afin de permettre l'écoulement des charges de l'oxyde.

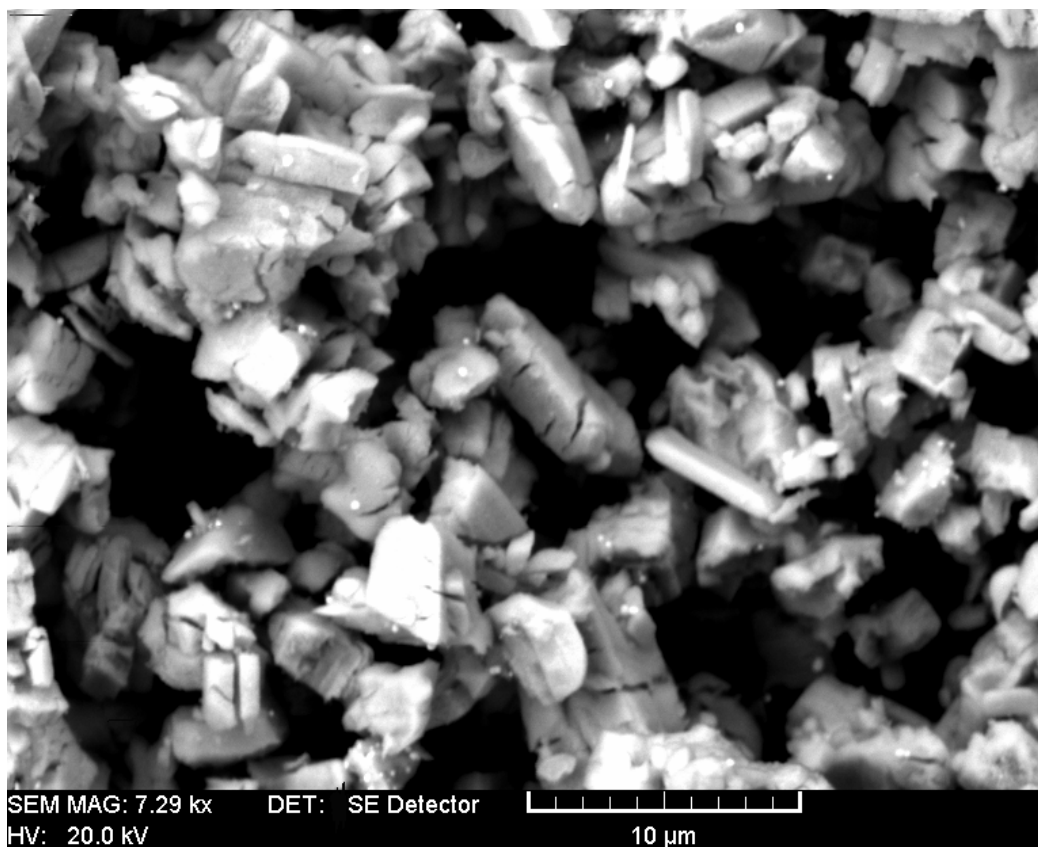


Figure.3.5: Micrographie MEB d'un échantillon Au/CeO₂ (5%) : après imprégnation.

L'observation en Microscopie Electronique à balayage après imprégnation du support par le précurseur métallique (Au/CeO₂), dont une image est représentée dans la "Figure.3.5" montre une morphologie différente à celle du support "Figure.3.1 (a)". Les grains d'aspect lisse, ont une forme parallélépipédique et des contours réguliers $\approx (5 \times 1 \times 0.5 \mu\text{m}^3)$. Nous remarquons également la présence de petites particules, ce qui laisse supposer que les gros grains allongés sont constitués d'amas de particules de taille beaucoup plus petite.

b) Etude structurale de Au/CeO₂

Afin d'identifier les phases présentes, nous avons enregistré le spectre de diffraction X du catalyseur Au/CeO₂ après imprégnation. Celui-ci est analogue à celui du support seul "Figure.3.6". Aucune raie de diffraction de l'or n'est détectée du fait de la faible teneur en or, et/ou de la petite taille des cristallites d'or ou de leur nature amorphe. Toutes les raies observées sont celles de CeO₂.

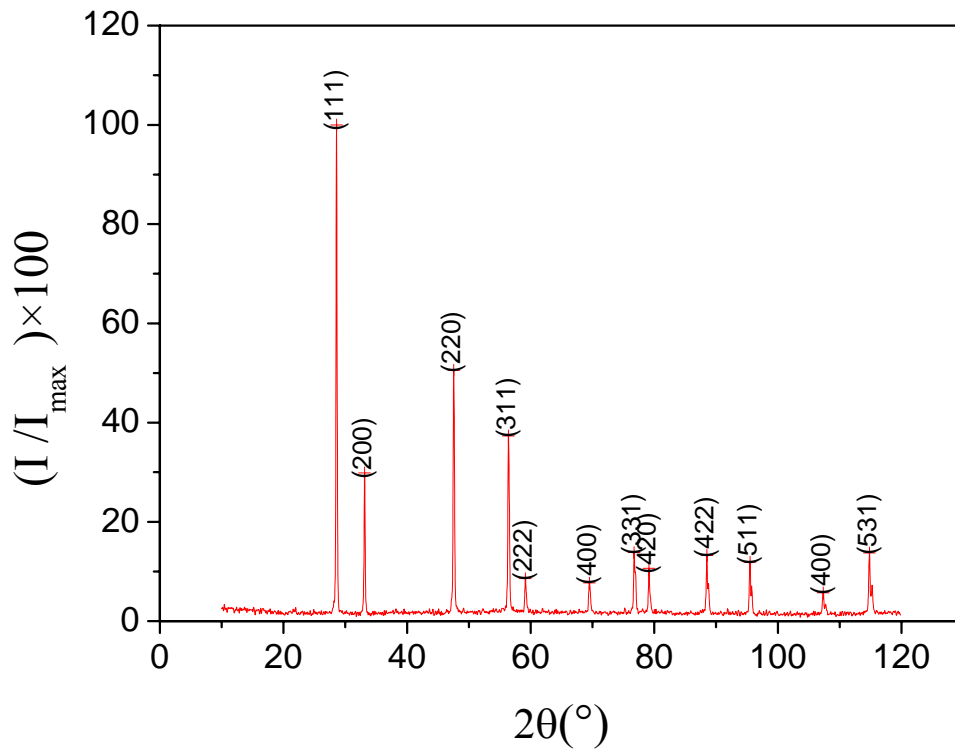


Figure.3.6: Spectres DRX : Au/CeO₂ après l'étape d'impregnation pH=9,5, (5%)

II.2. Calcination

Les catalyseurs préparés ont été calcinés sous air. Ils sont séchés dans une étuve à 100°C pendant 24h et calcinés à 250°C dans un four programmé pendant 1h30 min.

a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

La poudre issue de cette étape a fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) "Figure.3.7". On observe des grains d'une forme allongée avec la présence de très petites particules claires comme dans le cas du support seul. L'aspect des grains diffère de celui de Au/CeO₂ imprégné. Ils comportent des points noirs, régulièrement répartis. A plus fort grossissement, on observe les porosités du support.

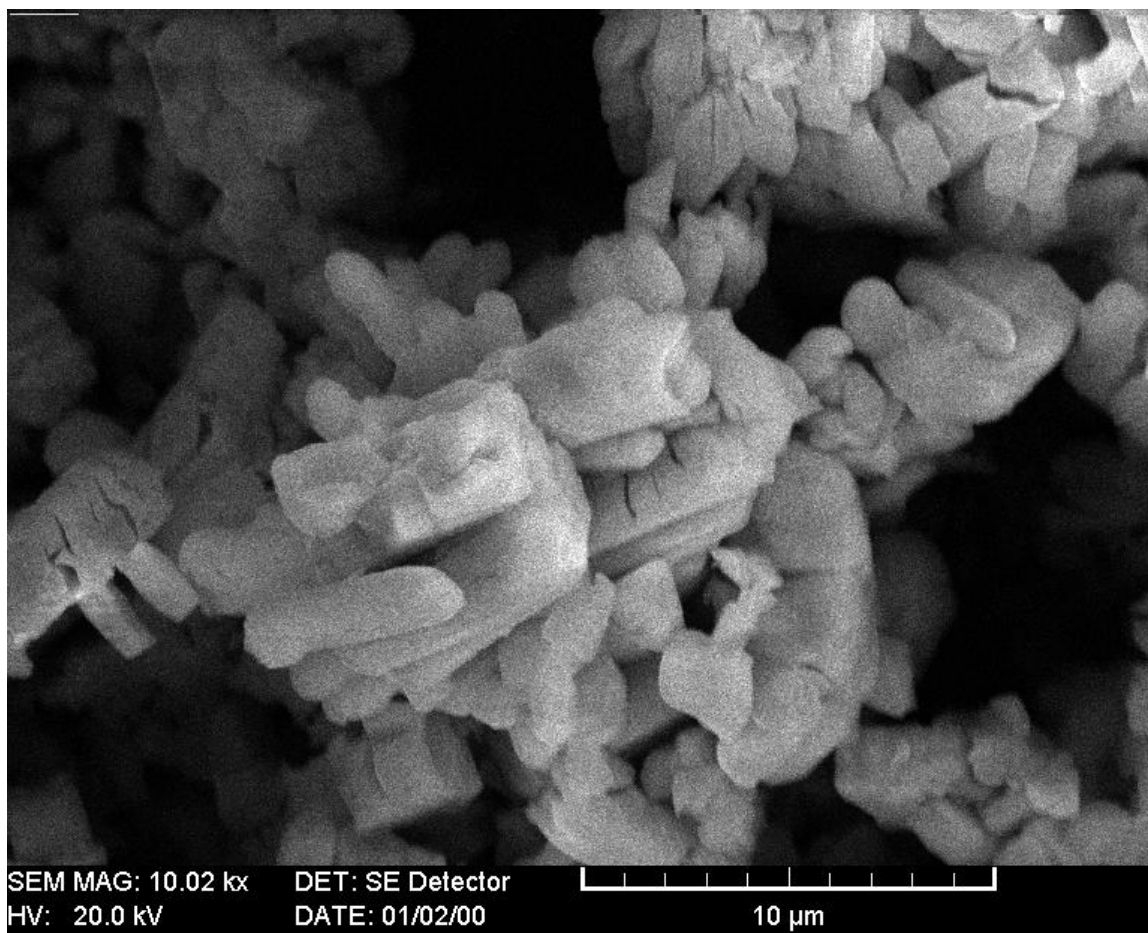


Figure.3.7: Micrographie MEB d'un échantillon Au/CeO₂ (5%) pH=9,5 après calcination à 250°C

b) Etude structurale de Au/CeO₂

Le catalyseur Au/CeO₂ calciné montre la présence de deux nouveaux pics par rapport au spectre du support "Figure.3.8".

L'apparition de deux raies situées aux angles respectifs à $2\theta = 12,49$ et $38,33^\circ$, indique la formation d'une nouvelle phase à base d'or. La fiche JCPDF N°230273 permet d'attribuer ces pics à Au₅₁Ce₁₄. Cette phase d'interaction métal-support résulte de l'introduction de l'or adsorbé dans les premières couches de surface de CeO₂.

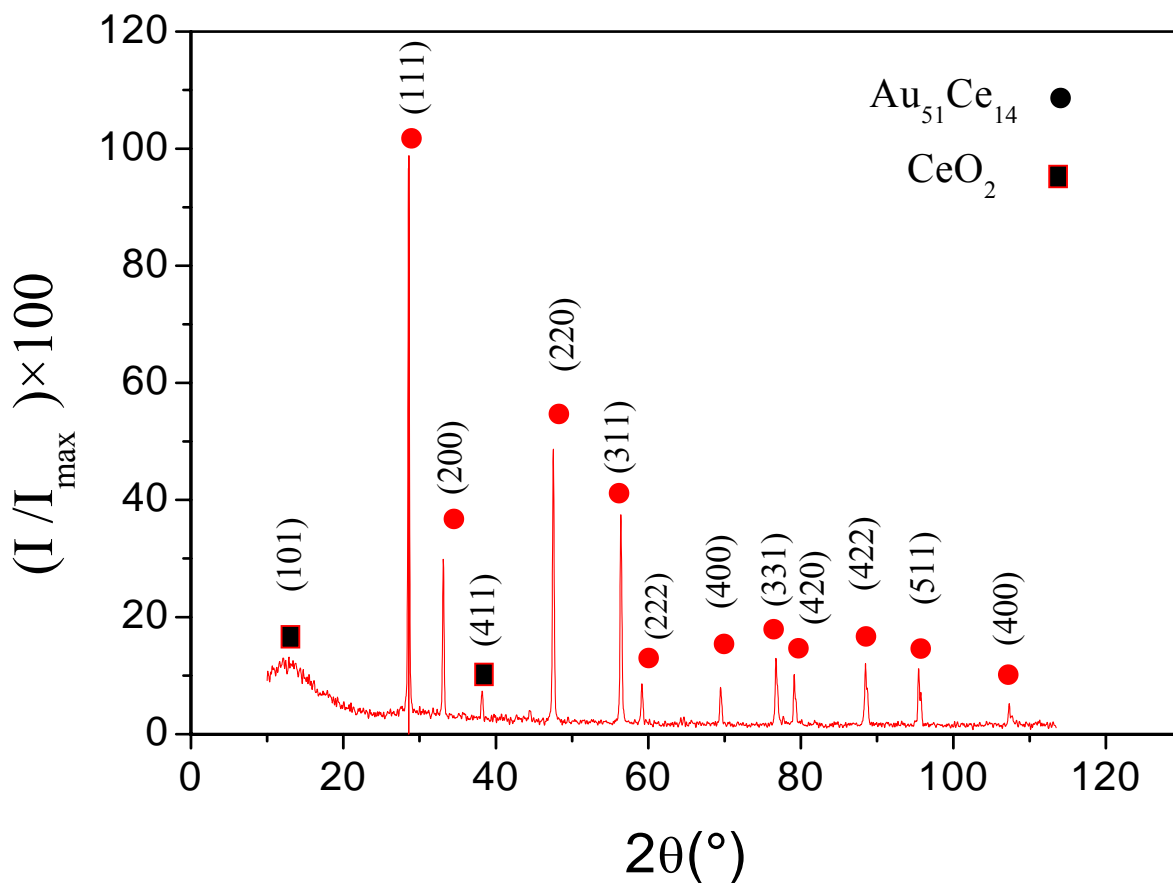


Figure.3.8: Spectres DRX de Au/CeO₂ après calcination à T=250°C, pH= 9,5, (5%).

La nouvelle phase formée (Au₅₁Ce₁₄) a une structure hexagonale, de paramètres de maille calculées dans le "Tableau.3.3".

Tableau.3.3: Identification des pics de diffraction X de la nouvelle phase Au₅₁Ce₁₄.

2θ (°)	(hkl)	d (Å)		a (Å)		c (Å)	
		Valeur calculée	Fichier ASTM	Fichier ASTM	Valeur calculée	Fichier ASTM	Valeur calculée
12,49	(101)	7,081	7,1000	12,74	12,842	9,27	9,183
38,33	(411)	2,346	2,3300	12,74	12,842	9,27	9,183

II.3. Etude des catalyseurs Au/CeO₂ irradiés

Le rayonnement électromagnétique de la source est suffisamment puissant pour assurer une radiolyse homogène dans le volume des grains de CeO₂ sans pour autant induire la formation d'espèces radioactives.

II.3.1. Radiolyse de l'or

Le complexe Au(NH)₄³⁺ a été utilisé comme précurseur pour les synthèses radiolytiques γ de nanoparticules d'or.

a) Complexation de Au^{III} par les chlorures.

Dans les solutions de Au(NH)₄³⁺, l'or est initialement présent sous la valence III. Les complexes de Au^{III} présentent un spectre d'absorption dont une bande est située vers la longueur d'onde 280 nm. La complexation de Au^{III} par les ions de chlorures se traduit par la présence d'une deuxième bande d'absorption moins intense. La position et l'intensité de cette bande d'absorption dépendent de la concentration en Au^{III}, en Cl⁻ et du pH c'est à dire du degré hydrolyse de Au^{III}.

b) Réduction radiolytique de Au^{III} jusqu'à Au⁰

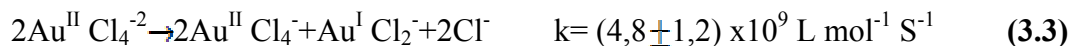
Le mécanisme de cette réduction est bien connu grâce à des études détaillées en radiolyse γ et en régime pulsé en phase colloïdale sur le complexe AuCl₄⁻ [19]. Bien que la radiolyse de l'or sous forme de Au(NH)₄³⁺ n'ait pas été encore étudiée, nous supposons que du fait que l'or soit dans le même état de valence dans les deux complexes, le mécanisme de réduction radiolytique est similaire. Selon un mécanisme étudié en détail dans un travail récent et que les résultats expérimentaux confirment, les étapes suivantes ont été proposées pour le complexe: Au^{III} Cl₄⁻ [19]. D'abord Au^{III} est réduit par l'électron solvaté (e⁻_{aq}) ou par le radical isopropanol selon la réaction (3.1) et (3.2) [19].



Et par les radicaux de l'isopropanol :



L'espèce Au^{III}, transitoire, se dismute rapidement [19].



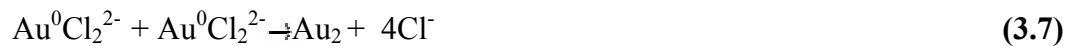
Le spectre de Au^I n'est pas connu, et il serait peut-être situé dans le domaine UV [19]. En revanche, le spectre de l'espèce transitoire Au⁰ a été observé par radiolyse pulsée. Il est de faible intensité et il est situé dans l'UV et très peu intense [19]. L'étape suivante de la réduction de Au^I en Au⁰ est très difficile à franchir [19], en solution de chlorures d'or dans l'eau seule, Au^I isolé ne se dismute pas en Au⁰ et en Au^{II}. En effet, aucun point isobestique dans le domaine UV, qui correspondrait à un processus de réduction radiolytique, où tous les Au^{III} seraient réduits en atomes Au⁰, qui coalescent durant le temps d'irradiation jusqu'à former des agrégats ayant une bande de plasmon.

L'espèce intermédiaire stable durant la radiolyse à faible dose d'irradiation est donc Au^I, ce qui se traduit par :

$$E^0(\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-/\text{Au}^0) \ll E^0(\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{I}}) \quad (3.4)$$



Aux faibles doses d'irradiation, il se forme un réservoir de Au^ICl₂⁻ au fur et à mesure de la réduction de Au^{III}Cl₄⁻. A partir du moment où le rapport [Au^ICl₂⁻]/ [Au^{III}Cl₄⁻] dépasse 1, la capture d'un électron solvaté par Au^ICl₂⁻ devient significative et conduit d'abord à la réduction en Au⁰, puis à la formation de petits clusters [19].



Globalement



Dans le cas où l'or est complexe aux ions cyanures, les anions Au(CN₂)⁻ ne sont pas réductibles en raison de leur très faible potentiel redox en comparaison avec celui de la forme hydratée. Cependant, lorsque ces complexes sont adsorbés en surface, leur potentiel redox est déplacé et ils sont réduits à l'état atomique. Ainsi, des clusters d'or adsorbés en surface sont obtenus après une période d'induction. Aucune étude n'a encore été effectuée sur les complexes ammoniés de l'or en suspension ou déposée.

II.3.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/ CeO₂

a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

L'observation en Microscopie Electronique à balayage a été effectuée sur un échantillon après réduction radiolytique dont une image représentée dans "Figure.3.9". Comme celle de l'image prise avant irradiation. Cette image montre aussi une morphologie différente à celle du support "Figure.3.1 (a)"

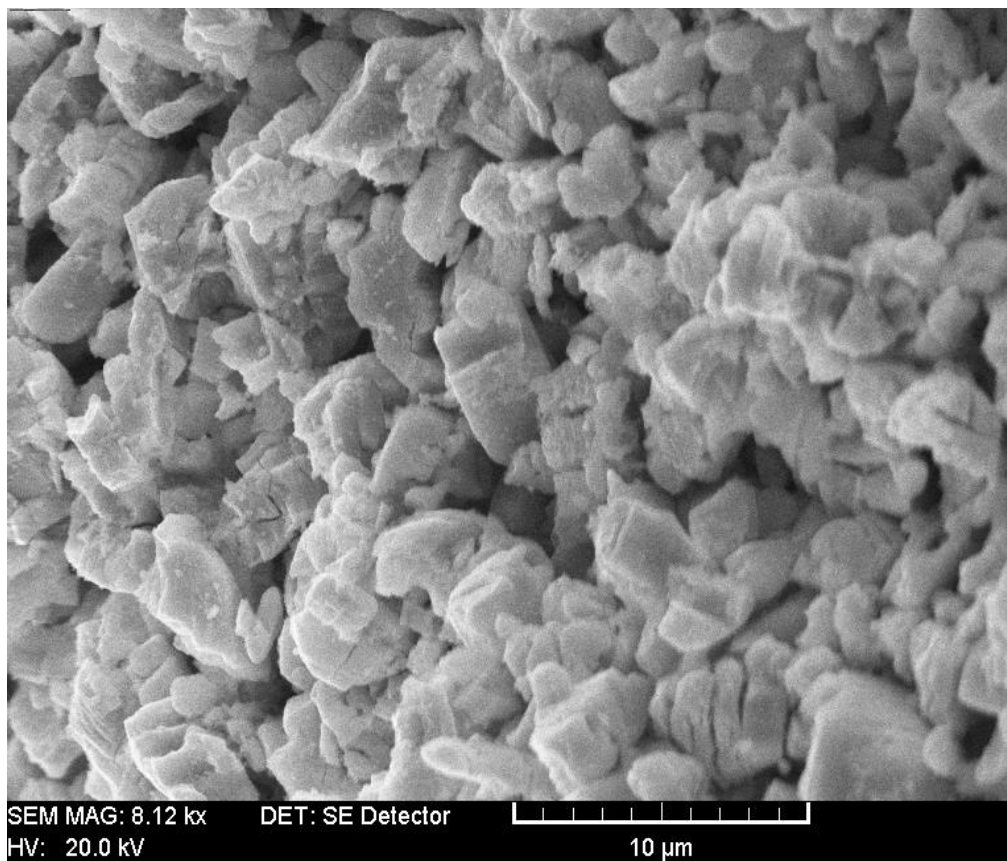


Figure.3.9: Micrographie MEB de Au/CeO₂ (5%), pH= 9,5, après irradiation (dose = 8 kgray).

b) Etude structurale de Au/CeO₂ après irradiation

Après imprégnation et réduction radiolytique, l'exploitation des spectres de diffraction X "Figure.3.10" montre en plus des raies caractéristiques de l'oxyde de cérium, l'apparition d'un large pic situé à $2\theta=12,70^\circ$. Le fichier JCPDF (Fiche N°270273) permet d'identifier ce pic à la phase Au₅₁Ce₁₄.

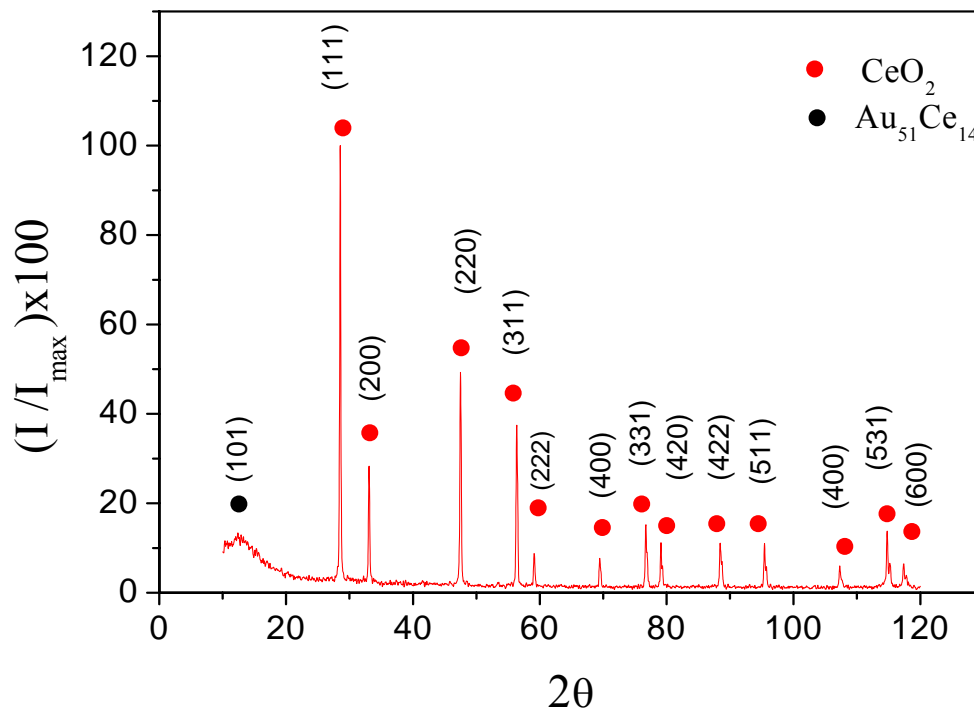


Figure.3.10: Spectre de diffraction X du catalyseur Au/CeO₂, (5%), après irradiation (dose = 8 kgray), pH=9,5.

Comme le pic à $2\theta=12,49^\circ$ est large, on peut estimer la taille des particules, Φ (nm), par la relation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X:

$$\Phi \text{ (nm)} = \frac{0.94\lambda}{\beta(2\theta) \cos(\theta)} \quad (3.9)$$

Où $\beta(2\theta)$ est la largeur à mi hauteur du pic, exprimée en radians, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda(K_\alpha\text{Cu}) = 1,54056 \text{ \AA}$) et θ l'angle de diffraction. Pour cette mesure nous avons effectué une extrapolation de la partie de la bande située du côté des faibles angles.

Tableau 3.4: Calcul de la taille des nanoparticules

2θ (°)	B (2θ)	Φ (nm)
12.70	12	7.0

II.4. Effet de pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur les catalyseurs Au/CeO₂, nous avons irradié à une dose 8 kGy trois solutions de concentration [Au]=2×10⁻² M, dont les pH respectifs sont ajustés aux valeurs 8,5; 9,5 et 10,5.

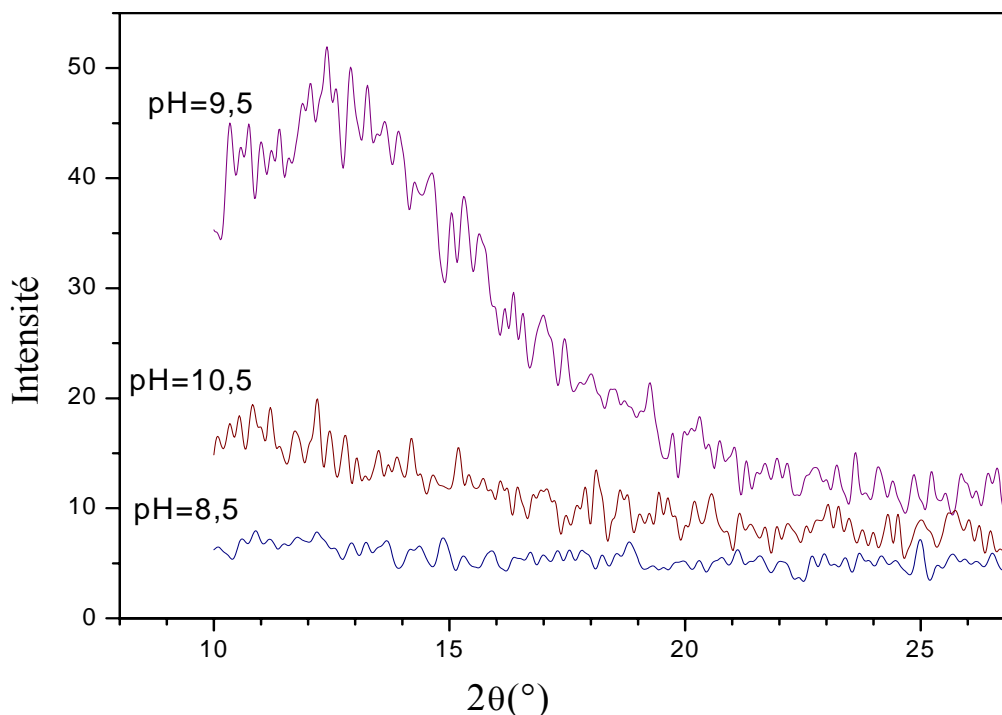


Figure.3.11: Effet de pH sur Au/CeO₂ après irradiation (dose = 8 kGy), (5%).

Les spectres de diffraction des RX des trois échantillons sont représentés sur la "Figure.3.12". Cette figure montre l'évolution du pic caractéristique des nanoparticules Au-Ce situé autour de $2\theta = 12,7^\circ$: son intensité qui est pratiquement nulle à pH=8,5, augmente pour atteindre une valeur maximale à pH=9,5, puis diminue à pH=10,5.

Cette étude est en accord avec celle effectuée lors de l'étape d'imprégnation. En effet, la valeur du pH optimal pour la formation de nanoparticule trouvée ici est la même que celle du pH d'adsorption optimale de l'or sur le support CeO₂. Cette valeur correspond à une interaction électrostatique Au-CeO₂ optimale. D'où l'importance du suivi minutieux de l'accrochage préalable du précurseur métallique sur l'oxyde de cérium.

II.5. Comparaison des spectres des RX des nanoparticules obtenues thermiquement et celle obtenues sous irradiation γ

Sur la "Figure.3.12" sont représentés les spectres de diffraction de rayons X de deux échantillons Au/CeO₂ imprégnés dans les mêmes conditions. L'un traité thermiquement (250°C à l'air et le second irradié (8 kGy).

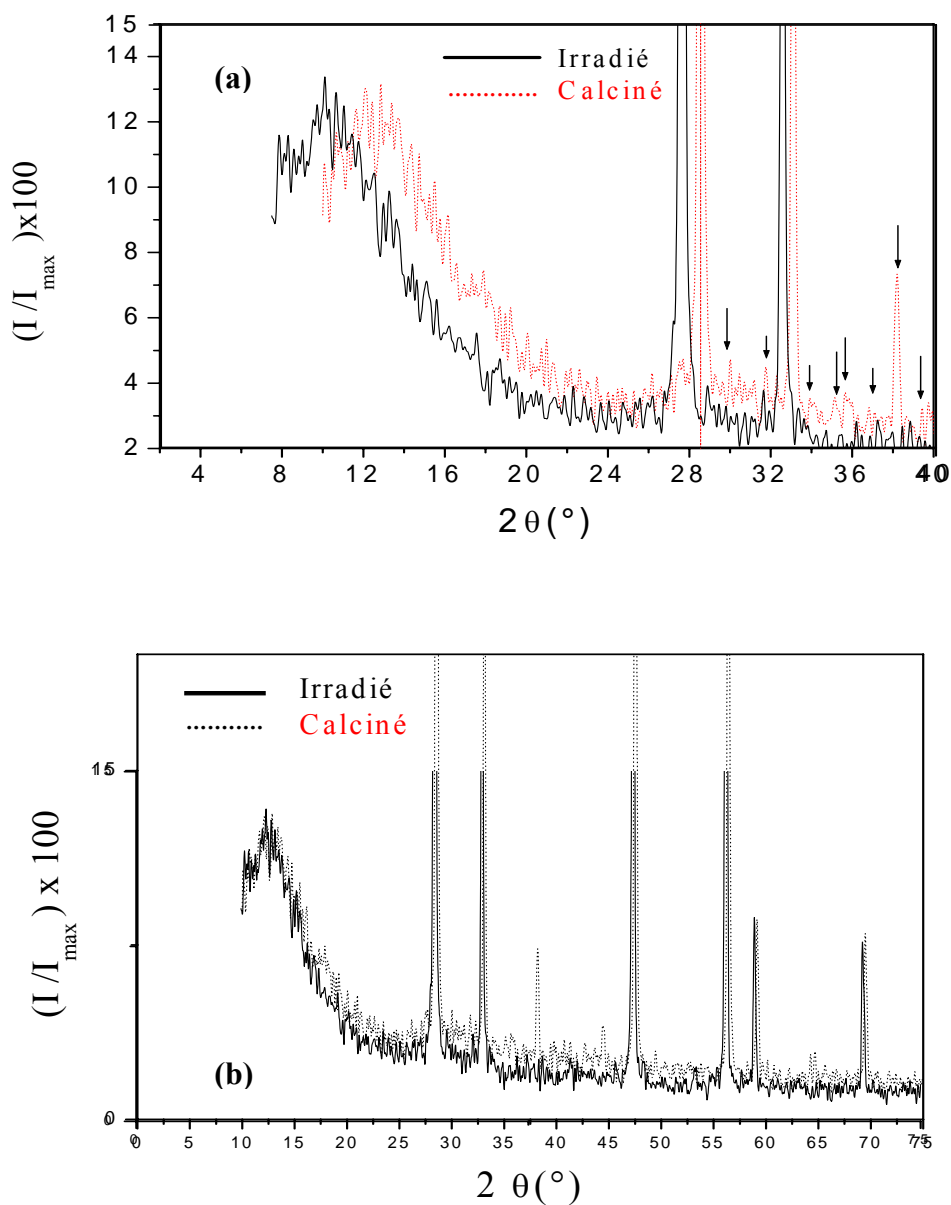


Figure.3.12: Comparaison entre la réduction par rayonnement γ et la calcination sur des catalyseurs Au/CeO₂ (pH=9,5, (5%)), (dose = 8 kgray) : (a) [0-40], b [0-75]

Alors que le spectre de l'échantillon irradié ne présente qu'un seul pic situé à $2\theta=12,49^\circ$, le spectre de l'échantillon calciné présente une série de pics supplémentaire situés respectivement aux angles $2\theta=12,49 ; 38,33 ; 44,58^\circ$ Il semblerait donc que dans le premier cas (Au/CeO₂ radiolytique) il y aurait une direction privilégiée (101). Par ailleurs, le mécanisme de formation des nanoparticules à base d'or emprunte des mécanismes différents selon que le catalyseur est traité thermiquement ou calciné. L'interface Au/CeO₂ diffère d'un cas à l'autre.

II.6. Spectre FTIR de Au/CeO₂

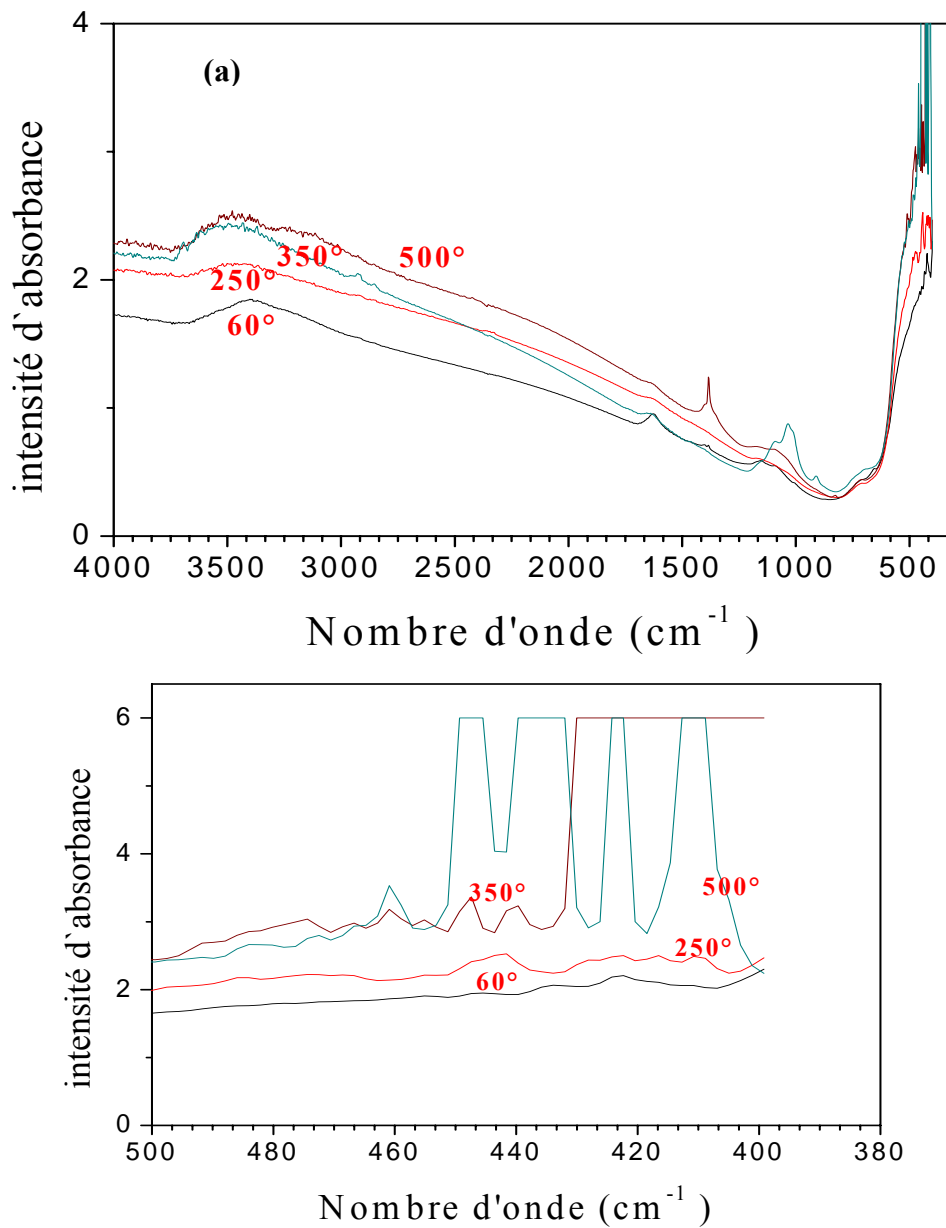


Figure.3.13: Spectres FTIR des catalyseurs Au/CeO₂ calcinés : (a) [4000,400], (b) [500,380].

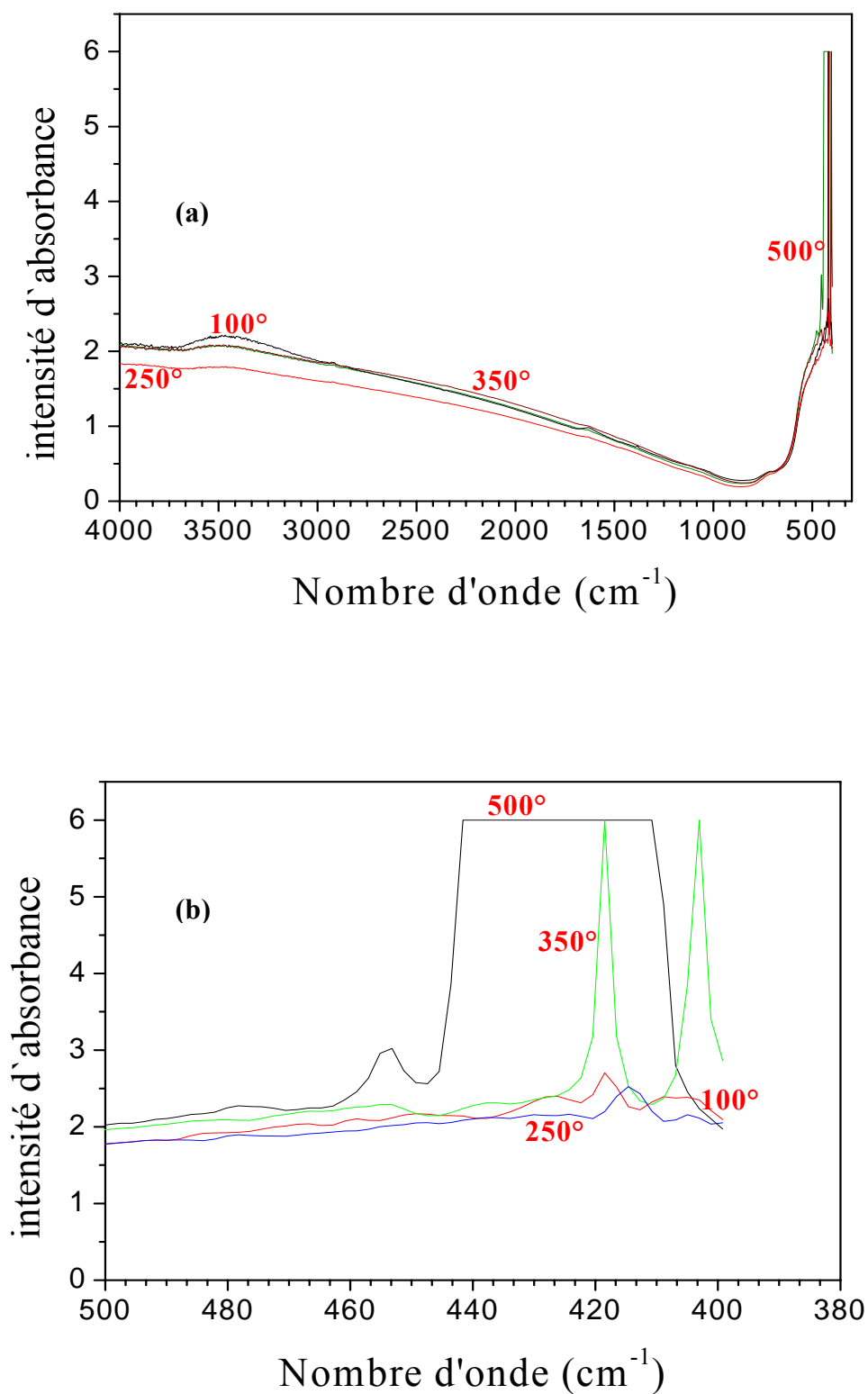


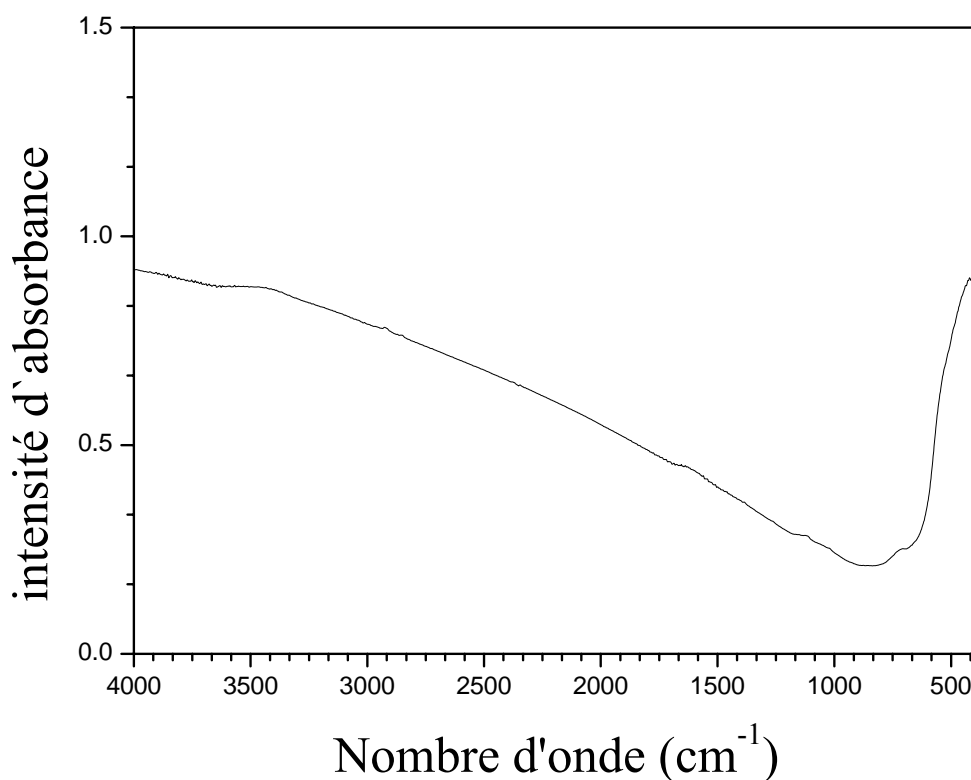
Figure.3.14: Spectres FTIR de l'oxyde de cérium calciné : (a) [4000,400], (b) [500,380].

Nous avons utilisé la spectrométrie Infra Rouge à Transformer de Fourier afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 0,01% en masse de l'échantillon produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 tonnes par cm² (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur. Comme celui-ci est hygroscopique, les pastilles sont préalablement séchées dans une étuve à 150°C. Avant l'analyse, le spectromètre est entièrement purgé à l'air sec de façon à minimiser les absorptions dues à la vapeur d'eau.

L'étude FTIR des catalyseurs Au/CeO₂ ont été effectuées dans la gamme de fréquence 400-4000 cm⁻¹. Les spectres des échantillons Au/CeO₂ respectivement traités à l'air à 60°, 250°, 350° et 500°C, présentés dans la "Figure.3.13 (a)", sont différents de ceux du CeO₂ seul, particulièrement dans la zone [800,1400], indiquant que ces variations sont dues à la présence de l'or à la surface de la cériine.



(f)

Figure.3.15: Spectres FTIR des catalyseurs Au/CeO₂ irradiés, pH=9,5, dose=8 kgray.

Ces spectres présentent des pics dont l'intensité varie selon la température du traitement thermique. De façon générale quatre zones d'absorption IR peuvent être identifiées dans les spectres FTIR de nos échantillons.

(a) 3600-3400; (b) 3400,300; (c) 1800-800; et (d) 400-800 cm⁻¹.

Les types de groupements possibles sont les fonctions hydroxyles (OH) 3600-3400 cm⁻¹ [51]. Les liaisons contenues dans les nitrocomposés (NO₂; NH : élongation et déformation), les fonctions Ce-O et les liaisons Au-O, la fonction Au-Ce ne devrait pas être visible dans le domaine de l'infrarouge moyen.

Les catalyseurs contenant les groupes NO₂, tels que nitro composés, nitrates, et nitramines, génèrent généralement des vibrations asymétriques et symétrique du groupe NO₂ dans la région de 1660 à 1500 cm⁻¹. Le pic 1626 cm⁻¹ dans le cas des catalyseurs Au/CeO₂ à T=60°C confirme la présence en surface de groupement (NO₂; NH₃;...).

Dans le cas des catalyseurs Au/CeO₂ à T=500°C les pics situés à 1027 et 2900 cm⁻¹ sont attribués à l'élongation de la liaison Ce-O [51]. Nous avons aussi un nouveau pic 1380 cm⁻¹ dans le cas des catalyseurs Au/CeO₂ à T=350°C.

Dans la gamme [500,380] et à T=500° et 350°C "Figure.3.13 (b)", nous avons trouvé plusieurs pics situés entre 400 et 450 cm⁻¹ "Figure.3.14 (b)".

Dans le cas du catalyseur irradié aucun de ces pics n'est observé "Figure.3.15 (f)".

Tableau.3.5: Identification des fréquences de vibration

Pic N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1	3550-3450	Elongation de OH
2	1113	Déformation de OH
3	1626	Déformation NO ₂
4	1027	Elongation Ce-O
5	2900	Elongation Ce-O

III. ETUDE DES CATALYSEURS Ag/CeO₂

III.1. Imprégnation

III.1.1. optimisation du pH

Nous avons suivi les mêmes étapes de préparation pour les nanoparticules de Ag/CeO₂ que celles décrites dans le cas de Au/CeO₂ (cf. Chap. II.1.1). Pour l'optimisation du pH, nous avons eu recours à l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium NH₄OH afin de complexer l'argent et d'assurer une fixation homogène de l'argent sur l'oxyde de cérium dans le but d'obtenir des nanoparticules d'argent de bonne dispersion. Le complexe ammonié de l'argent est Ag(NH₃)₂⁺ absorbe la lumière dans le domaine UV. Les résultats obtenus pour l'optimisation du pH sont résumés dans le "Tableau.3.6".

Tableau 3.6: Optimisation du pH de fixation des précurseurs d'argent sur le support CeO₂

pH initial	8,24	8,65	9,02	9,21	9,50	10,00
pH final après 24 h	7,20	7,04	6,79	7,50	8,68	8,12

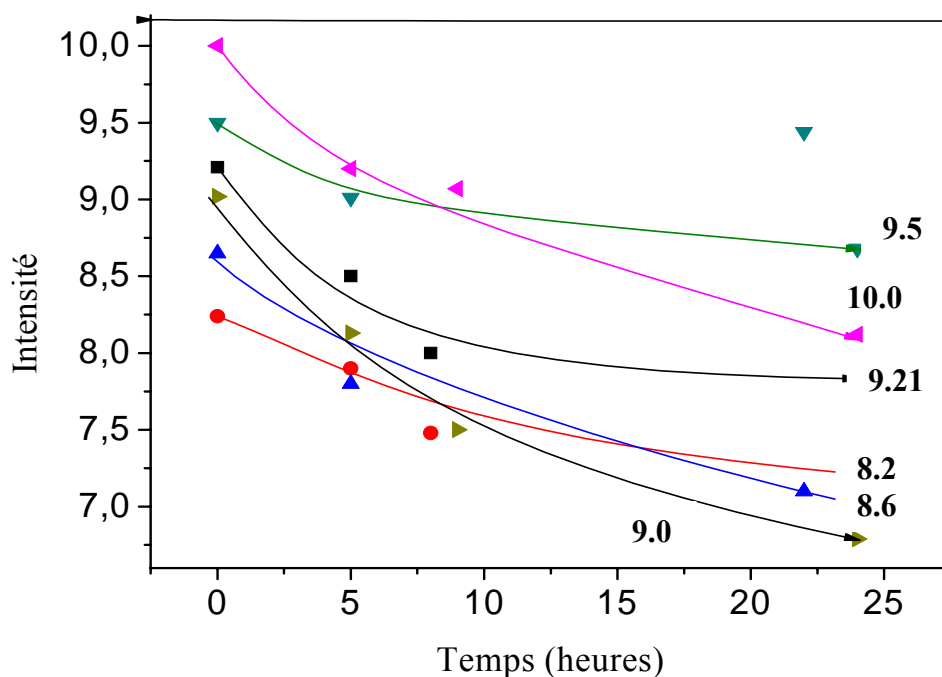


Figure.3.16. Variation de pH en fonction de temps dans le cas des catalyseurs Ag/CeO₂

Lorsque l'occupation des sites de surface est totale, (saturation), le précurseur diffuse dans les pores du support vers des sites internes plus profonds.

Ce dernier processus intervient fréquemment aux fortes charges et concentrations. Sur la "Figure.3.16" nous pouvons constater que la pente la plus importante correspond un pH égal à 9. Cette variation montre que la valeur optimale correspond à 9.

III.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Ag/CeO₂

a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

L'observation en Microscopie Electronique à Balayage du catalyseur Ag/CeO₂ avant irradiation "Figure.3.17" montre une morphologie différente de celle du support seul. En effet, les grains de la poudre sont plus isolés et se présentent sous forme plutôt lamellaire.

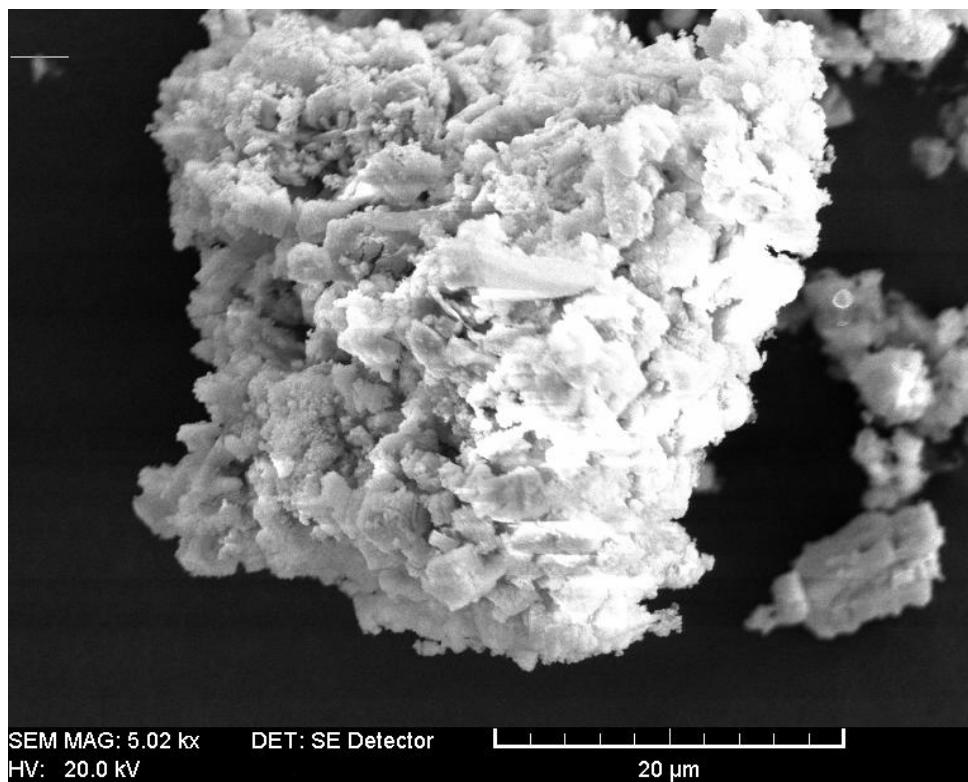


Figure.3.17: Micrographie MEB d'un échantillon Ag/CeO₂ (5%) après imprégnation, pH=9.

b. Etude structurale de Ag/CeO₂

Comme dans le cas des catalyseurs à base d'or, le spectre de diffraction des rayons X de Ag/CeO₂ après l'étape d'imprégnation "Figure.3.18" est analogue à celui du support seul. Aucune raie de diffraction de l'argent n'est détectée. L'absence dans le spectre de phase à base d'argent est due soit à une mauvaise cristallisation soit à une faible quantité de ces phases.

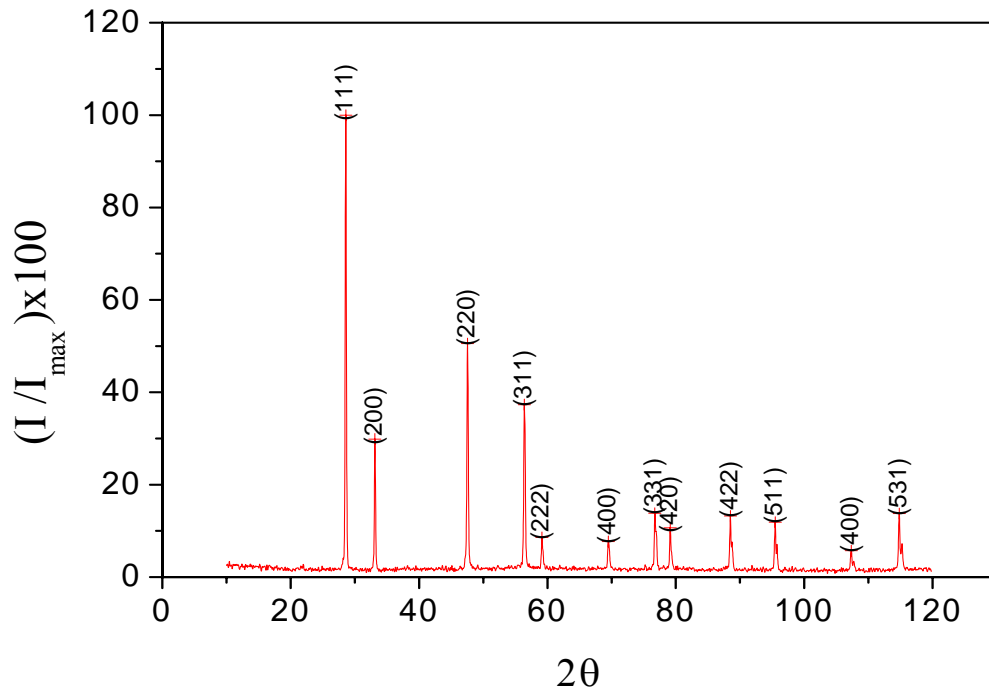
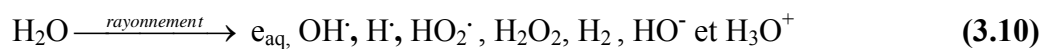


Figure.3.18: Spectre DRX de Ag/CeO₂ (pH=9), après l'étape d'imprégnation, (5%).

III.2. Catalyseurs Ag/CeO₂ irradiés

III.2.1. Radiolyse de l'argent

Il est bien connu que l'énergie déposée dans une solution d'argent produit des espèces radiolytiques de l'eau.



Donc les rayonnements ionisants produisent des électrons et des radicaux hydroxyles hydratés. Les électrons hydratés sont des agents réducteurs très forts qui réduisent les ions dissous en métal, ainsi des atomes sont produits. Les radicaux oxydants OH[•] peuvent être convertis en réduire les radicaux réducteurs en présence de l'alcool (e⁻) en réducteurs.

Lorsque les ions métalliques Ag⁺ sont présents dans la solution irradiée, ils réagissent avec les espèces primaires de la radiolyse du solvant. Ils sont en particulier réduits par l'électron solvaté e⁻_{aq} et par le radical R'OH:



En Présence d'un alcool, les radicaux H[•] et OH[•] produisent un radical réducteur ROH[•] qui peut réduire Ag²⁺



Les atomes isolés qui sont formés par la réaction sont thermodynamiquement instables, ils ont tendance à coalescer, donnant naissance à des agrégats plus ou moins chargés:



Dans l'eau additionnée d'alcool, on peut estimer le rendement radiolytique maximal de réduction des ions Ag⁺:

$$\begin{aligned} G_{\text{red.max}} &= G(\text{e}^-_{\text{aq}}) + G(\text{ROH}^{\cdot}) = G(\text{e}^-_{\text{aq}}) + G(\text{OH}^{\cdot}) + G(\text{H}^{\cdot}) = 0,28 + 0,28 + 0,06 \\ &= 0,62 \mu\text{mol.J}^{-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

On pourrait penser qu'en présence d'un support (CeO₂), le rendement de réduction devrait être plus important car les électrons du support contribuent également à la réduction, et les trous, sont captés par l'alcool. Toutefois, la concentration locale en ions Ag⁺ adsorbés à la surface du support est importante en comparaison avec la phase colloïdale. Le bilan de réduction total donne donc des valeurs du rendement global similaires.

III.2.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Ag/CeO₂

a) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

L'observation en Microscopie Electronique à balayage effectuée sur Ag/CeO₂ après réduction radiolytique, dont une image représentée dans la "Figure.3.19", montre que la morphologie est similaire à celle du support. On constate que la surface externe de ces grains est lisse et nette, Mais, avec la présence de très petites particules, de contraste clair.

Il est difficile de différencier par MEB les deux échantillons (CeO₂ seul et Ag/CeO₂ irradié).

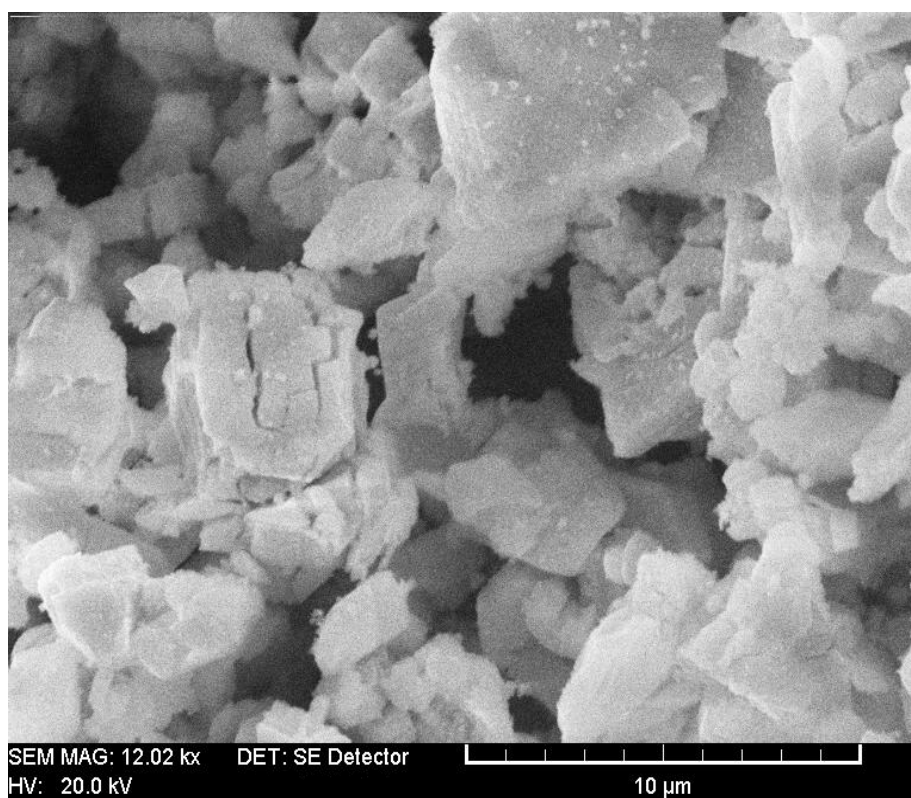


Figure.3.19: Micrographie MEB d'un échantillon Ag/CeO₂ (5%) : pH =9, après irradiation (dose = 8 kgray).

b) Etude structurale de Ag/CeO₂ après irradiation

La diffraction des rayons X des échantillons après l'étape d'imprégnation et l'étape de réduction a révélé la présence d'une phase supplémentaire au support CeO₂ qui situe à $2\theta = 14,30^\circ$ "Figure.3.20". Ni la bibliographie ni le fichier JCPDF ne nous ont pour le moment permis d'identifier cette phase.

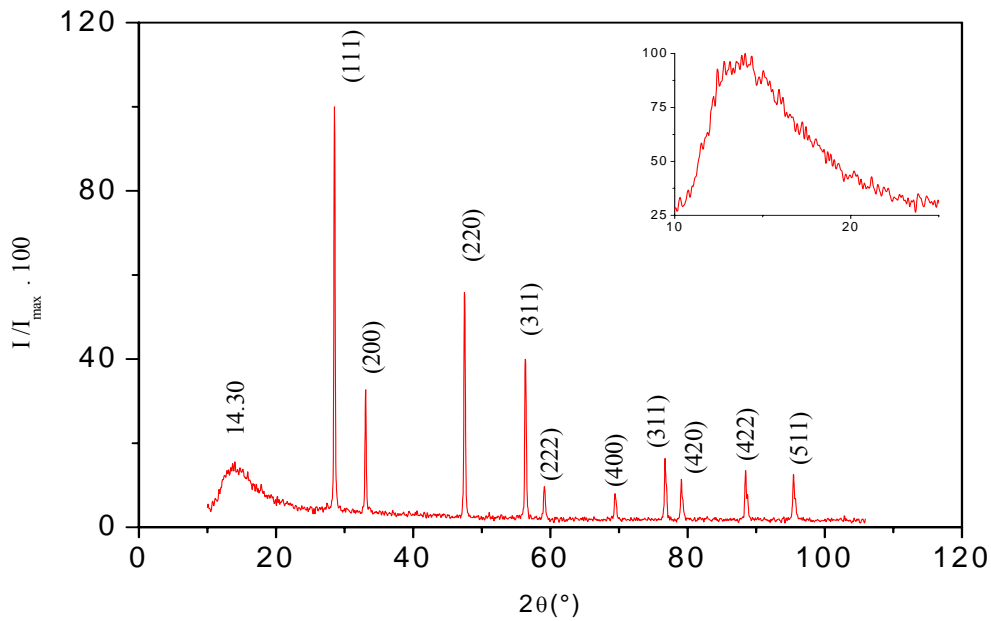


Figure.3.20: Spectre de diffraction X de Ag/CeO₂, pH=9 après irradiation (dose = 8 kGy), (5%).

Dans ce cas l'estimation de la taille des particules (Φ (nm)) par la relation de Scherrer "Tableau.3.7" donne un diamètre de l'ordre de 13 nm.

Tableau.3.7 : Calcul de la taille de la nanoparticule

2θ (°)	B (2θ)	Φ (nm)
14,30	6,31	13.0

III.3. Spectre FTIR de Ag/CeO₂

Nous avons porté sur la "Figure.3.21" le spectre FTIR dans le domaine 400-4000 cm⁻¹ d'un échantillon Ag/CeO₂. Les différentes absorptions sont regroupées dans le "Tableau.3.8". L'allure générale de ce spectre est essentiellement due à l'oxyde de cérium, et aux groupements OH.

Les bandes situées à 3381 et à 1113 cm⁻¹ sont respectivement dues à l'élongation et la déformation des groupements OH dans l'eau adsorbée en surface [51].

Le spectre de Ag/CeO₂ présente en outre deux larges bandes dans les domaines situés à 850-1500 et 2800-3000cm⁻¹. Ces absorptions sont attribuées à l'élongation de la liaison Ce-O "Tableau.3.8". Le pic situé à 2638 cm⁻¹ est dû à des vibrations des groupements NO₂.

En accord avec ceux de la littérature [51]. Nous attribuons le pic situé à un nombre d'onde 617 cm⁻¹ que nous l'attribuons à Ag₂SO₄.

Après irradiation, mis à part l'absorption à 2934 cm⁻¹, attribuée à l'élongation de la liaison Ce-O, tous les autres pics ont disparu.

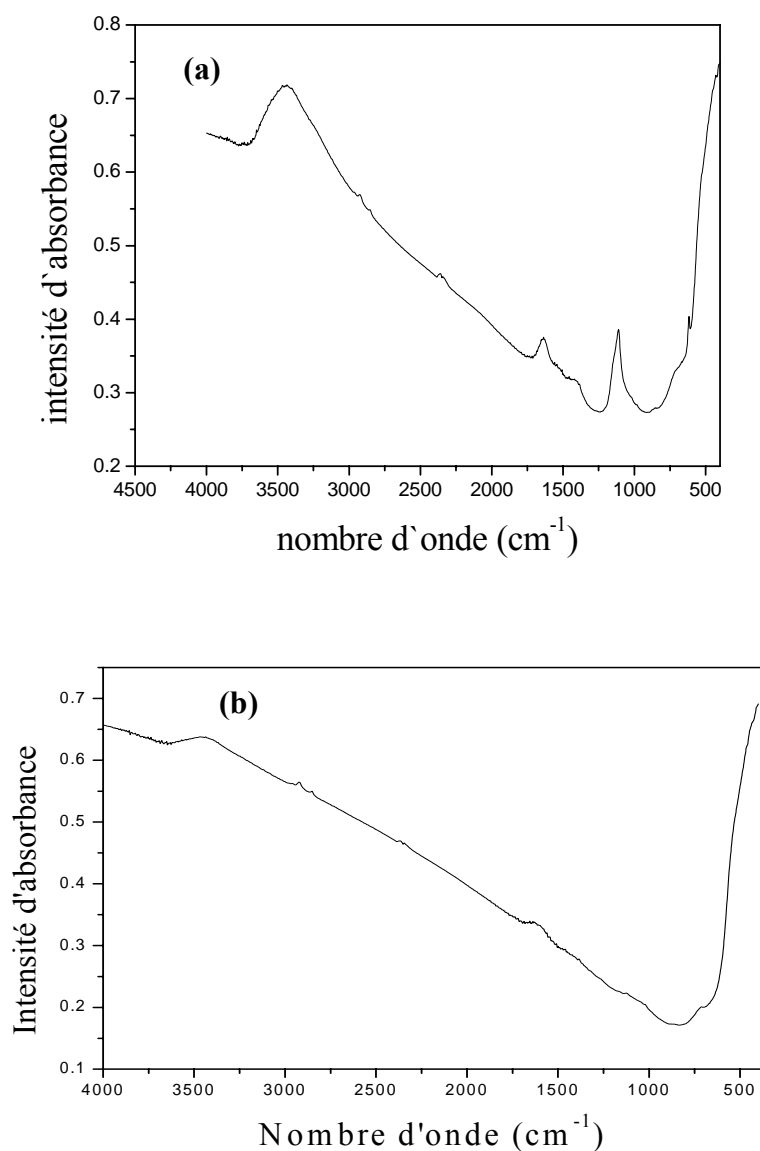


Figure.3.21: Spectre FTIR des catalyseurs Ag/CeO₂ (a) imprégné, (b) imprégné puis irradié.

Tableau 3.8: Identification des fréquences de vibration

Pic N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1	3390	Elongation de OH
2	1113	Deformation de OH
3	850-1500	Elongation Ce-O
4	2638	Deformation NO ₂
5	2800-3000	Elongation Ce-O
6	617	Ag ₂ SO ₄

IV. ETUDE THEORIQUE PAR DFT ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ADSORPTION DE Au ATOMIQUE AVEC CeO₂ STOECHEIOMETRIQUE

Cette étude effectuée par Z. Chafi traite l'interaction de l'or atomique avec les surfaces les plus stables : (111) et (110) du CeO₂. Le but est de comprendre l'interaction de l'or avec l'oxyde de cérium et d'explorer la possibilité de formation d'une liaison métal à l'interface Au/CeO₂.

IV.1. Adsorption sur la surface (111)

Dans cette surface, il est possible d'adsorber l'atome de l'or sur trois sites, le premier est perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire au dessus d'un atome d'oxygène (noté top). La deuxième position est au dessus d'un site ternaire formé par trois atomes d'oxygène (noté ternaire vide) et la dernière est au dessus d'un ternaire formé par trois atomes de cérium (noté ternaire plein)

Les calculs par DFT-GGA utilisant le code VASP montrent que l'énergie favorable est obtenue dans deux situations : dans la première l'atome d'or est situé en position ternaire vide "Figure.3.22(a)" et la seconde l'atome d'or est situé en position top "Figure.3.22(b)". Dans les deux cas nous avons retrouvé la même énergie d'adsorption. Mais en comparant la distance

Au-O dans les deux cas, il s'avère que la distance la plus favorable correspond à la position top où la distance est égale à 2,17Å [48].

IV.2. Adsorption sur la surface (110)

La surface (110) contient quatre sites d'adsorption : perpendiculaire à la surface et au dessus d'un atome d'oxygène (noté top O), perpendiculaire à la surface et au dessus d'un atome de cérium (noté top Ce), entre deux atomes d'oxygène en faisant un pont (noté bridge 1) et enfin entre deux atomes de cérium en faisant un pont (noté bridge 2).

La surface est moins stable et comme on pouvait s'y attendre elle est plus réactive que la surface (111).

Les résultats de l'optimisation sont illustrés dans le "Tableau.3.9" et la géométrie de l'adsorption est montrée sur "Figure.3.24". Le meilleur résultat correspond à la position de l'atome d'or au dessus d'un atome d'oxygène (position top O). La distance Au-O est de l'ordre de 2,25 Å [49].

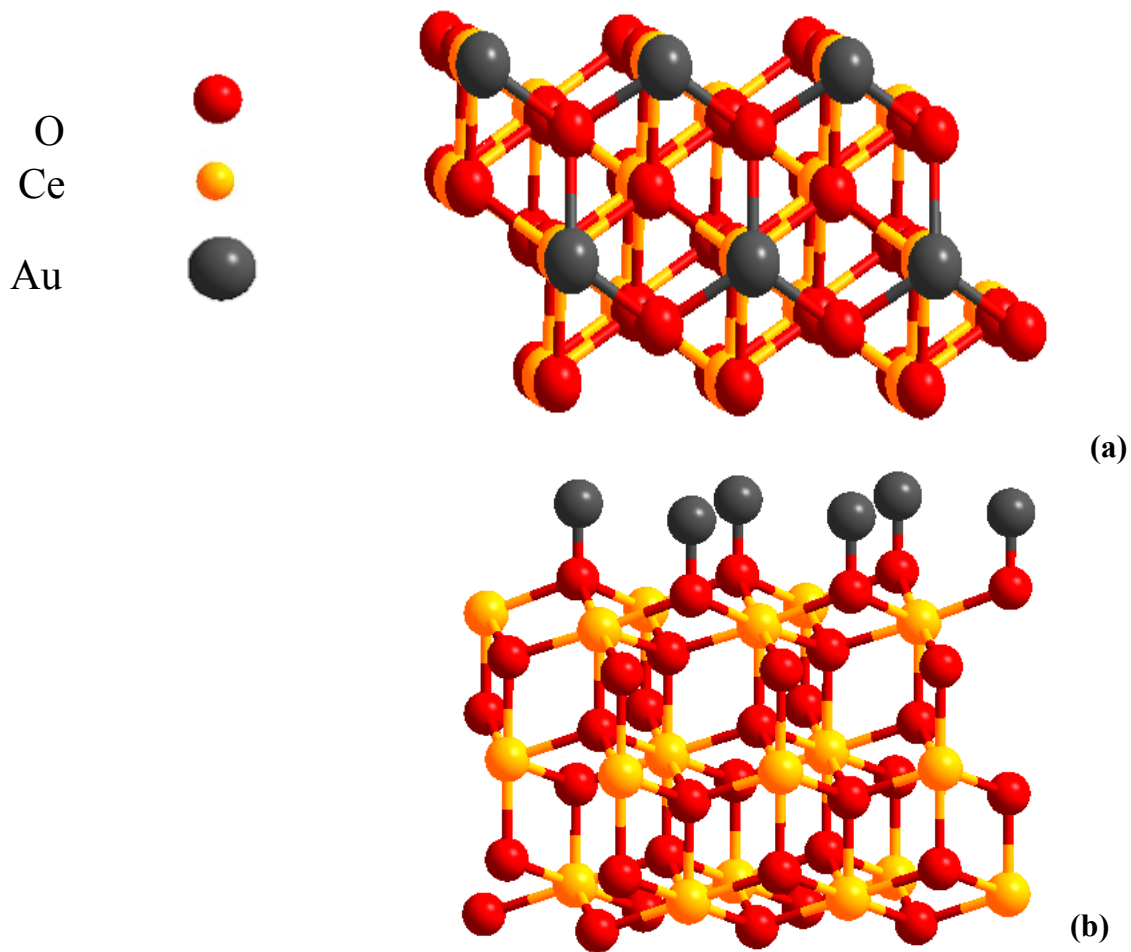


Figure.3.22: Adsorption de Au sur la surface (111) : (a) site ternaire vide, (b) en top.

Notons que la distance Au-O dans ce cas est plus grande que celle trouvée dans le cas de la surface (111).

Nous remarquons que l'atome Au interagit avec deux atomes de cérium qui se trouvent dans le même plan. Cette interaction est répulsive. Dans le cas du système Au/CeO₂, la théorie permet de prévoir donc l'établissement d'une liaison Au-Ce

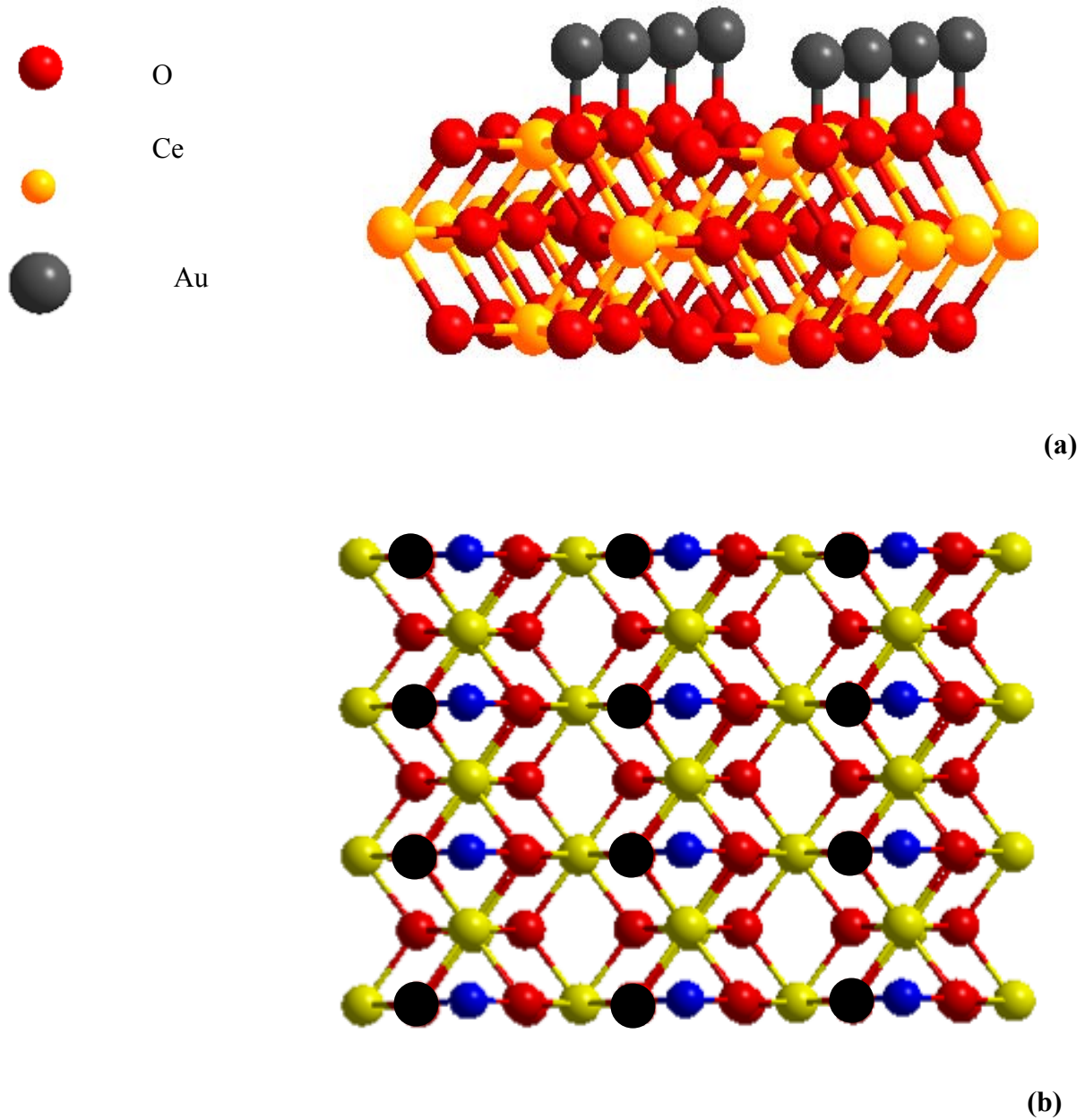


Figure.3.23: Adsorption de Au sur la surface (110) : (a) top Ce, (b) bridge 1.

Tableau.3.9: Adsorption de l'or sur les surfaces (111) et (110)

		E _{tot} (eV)	E _{ins} (eV)	d _{Au-O} (Å)	d _{Au-Ce} (Å)
sur la surface (111) E _{tot} =-77,99 eV	Ternaire plein	-79,25	1,14	2,99 (3)	2,87
	Ternaire vide	-79,27	1,16	3,63-3,03	3,59
	Top	-79,27	1,16	2,16 (1)	2,69
sur la surface (110) E _{tot} =-76,10 eV	Top Ce	-76,89	0,79	3,38 (1)	3,11 (1)
	Top O	-77,33	1,23	2,25 (1)	3,12 (2)
	Bridge1	-76,90	0,80	3,34	3,14
	Bridge2	-77,13	1,03	3,34	3,14

E_{tot}: Energie totale, E_{ins/ads}: Energie d'insertion/adsorption par rapport un atome de nickel, D_{Au-O}: Longueur de la liaison Au-O, d_{Au-Ce}: Longueur de la liaison Au-Ce.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré l'impact de l'étape d'adsorption du précurseur métallique sur les propriétés des nanoparticules formées après irradiation. En effet, d'une part, l'interaction par échange ionique permet une fixation homogène de précurseurs métalliques sur l'oxyde de cérium. D'autre part, l'irradiation assure une réduction du métal in situ, à température ambiante. Ces deux conditions confèrent une grande dispersion de l'or et de l'argent. L'irradiation et la calcination des catalyseurs à base d'or supporté sur le support CeO₂, permettent d'obtenir des nanoparticules à base d'or de taille de l'ordre de 7 nm, avec une distribution régulière à la surface du support.

Dans le cas des catalyseurs Ag/CeO₂ après la réduction radiolytique nous avons mis en évidence la formation des grains de taille égale à 13 nm. Toutefois, la phase formée n'est pas encore identifiée. Les données disponibles actuellement ne nous ont pas permis d'identifier la phase responsable de cette réflexion.

CONCLUSION GENERALE

Les nanoparticules sont des agrégats d'atomes ou de molécules dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Elles possèdent des propriétés intrinsèques dues à leurs état quasi-atomique qui en font un sujet d'intérêt tant fondamental que technologique. Lorsque ces nanoparticules sont supportées elles confèrent au support sur lequel elles sont déposées de nouvelles propriétés qui sont très recherchées dans les domaines de la catalyse, de l'environnement et celui de la photonique.

Au début de ce travail notre objectif était d'étudier des nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium, préparées par échange ionique suivi d'une réduction γ ou calcinée. Diverses techniques sont utilisées pour la caractérisation des échantillons aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, FTIR, UV visible).

Dans une première étape, nous avons recherché les conditions optimales de fixation du précurseur métallique (HAuCl_4 , Ag_2SO_4). Ces conditions correspondent à l'établissement d'une interaction électrostatique entre le métal et le support chargé négativement. L'influence de divers facteurs (concentration, charge, pH) en rapport avec l'état de surface du support sont étudiées. Nous avons trouvé un pH supérieur au point isoélectrique situé respectivement à 9 et 9.5 pour Ag/CeO_2 et Au/CeO_2 .

Dans une seconde étape les échantillons sont soit irradiés soit calcinés à diverses températures ($T=250, 350, 500^\circ\text{C}$).

Concernant Ag/CeO_2 , la taille des grains, estimée par la relation de Sherrer, est de l'ordre de 13 nm. La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier d'observer les bandes de vibration des liaisons Ce-O et Ag-O.

Dans le cas des catalyseurs Au/CeO_2 la diffraction des rayons X a révélé la formation des nanoparticules Au-Ce de taille de l'ordre de 7 nm. Celle-ci n'a été observée que pour un pH de l'ordre 9.5 pour lequel l'adsorption de l'or sur CeO_2 est optimale. Lorsque les échantillons sont calcinés, des nanoparticules du même type sont formées à 250°C . A une température supérieure, leur taille augmente suite au phénomène de coalescence.

Tous ces résultats constituent une contribution dans la compréhension des phénomènes se produisant à l'interface Métal/Oxyde et celui de la radiolyse des milieux microhétérogènes. Ils sont d'un intérêt certain dans plusieurs domaines d'application.

REFERENCES

- [1] G. Poulet, thèse de doctorat, (2003), Lyon.
- [2] D. Charlac'h, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France (2004).
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, “Nanocomposite Science and Technology”, Wiley – VCH (2003).
- [4] Les Nanomatériaux, “Effet sur la santé de l’homme et sur l’environnement”, AFSSET, France (2006).
- [5] Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens, Frank, “Introduction to Nanotechnology”, Wiley-Interscience Eds, New Jersey (2003).
- [6] D. Chrisey, G. Hubler, “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, John Wiley & Sons, New York, (1994).
- [7] D. Bäuerle, “Laser Processing and Chemistry”, Springer, Berlin, (2000).
- [8] C. D’orleans, thèse de Doctorat, (2003), Université Louis Pasteur, Strasbourg 1.
- [9] W. Cai, L. Zhang, *J. Phys. Condensed Matter*, (1997) 9, 7257
- [10] L. Maya, M. Paranthaman, T. Thundat, M. L. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol, B* (1996) 14,15.
- [11] L. E. Depero, P. Bonzi, M. Musci, C. J. Casale, *Solid State Chem*, (1994) 111, 247.
- [12] Y. Yang, V. J. Leppert, S. H. Risbud, B. Twamley, P. P. Power, H. W. H. Lee, *Appl. Phys. Lett*, (1999) 74, 2262.
- [13] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami, *J. Mater, Sci*, (1997) 32, 1229.
- [14] F. Collingnon, *Cahier technologique sol-gel*, (2008, Centre de ressources technologiques en chimie. Belgium.
- [15] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, G. W. Zhou, Z. G. Bai, Z. Zhang, S. Q. Feng, *Solid State. Commun*, (1998) 105, 403.
- [16] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gal, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett*, (1999) 303, 311.
- [17] H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, H. L. Hang, S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett*, (1999) 73, 3396
- [18] P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett*, (2003) 3, 1315.
- [19] L. François, thèse de Docteur en Science, (2000), Université de Paris Sud XI.
- [20] S. Tanaka, Z. Aspanut, H. Kurita, C. Toriyabe, Y. Hatuskade, S. Katsura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300, (2006) e315–e319.

- [21] B. Halford, « A Silver Bullet for Infections? » Chemical and Engineering News (2006) p. 35-36.
- [22] D. R. Larson, Science, (2003), 300 1434-1436
- [23] R. Hardman, « A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors », Environmental Health Perspectives, vol. 114, no 2, (2006).
- [24] J. P. Nozières, La spintronique, Grenoble (2006)
- [25] L. Brus, Journal of Physical Chemistry, Vol. 90, (1986), No. 12, 2555.
- [26] M. Tribet, thèse de doctorat, (2006), l'Université Claude Bernard Lyon-I.
- [27] S. Remeta, thèse de docteur en science, (1995), Université Paris XI Orsay.
- [28] L. Barthe, thèse de doctorat, (2007), Toulouse.
- [29] S. Chettibi, thèse de doctorat, (2006), Université de Constantine.
- [30] J. C. Maxwell Garnett, « Colours in metal glasses and in metallic films » Philosophical transactions of the Royal Society of London, Serie B 203 p 385 (1904).
- [31] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », Annalen der Physik 25 (3) p 377 (1908).
- [32] N. Dung, thèse de doctorat (2006) Université Claude Bernard-Lyon1.
- [33] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Catal. Lett, 44 (1997) 83.
- [34] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, Science, 281 (1998) 1647.
- [35] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, J. Phys. Chem. B, 103 (2002) 7634.
- [36] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, Stud. Surf. Sci. Catal, 72 (1991) 695.
- [37] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Stud. Surf. Sci. Catal, 91 (1995) 227.
- [38] B. Palpant, Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation, Gold Bulletin 38/3 (2005).
- [39] J Hainfeld et al, "The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice", Phys. Med. Biol, 49 N309 (2004)
- [40] X. Teng, et als J. Am. Chem. Soc, 130 (2008) 1093.
- [41] E. Gachard, thèse de doctorat (1996). Université bordeaux I.
- [42] C. Kitiwiang, S. Phanichphant, Journal of Microscopy Society of Thailand (2009) 23(1):83 86.

- [43] M. Che, C. O. Bennett, « Advances in Catalysis », 36 (1989).
- [44] K. Foger, Catal, Sci. Technol, 6 (1984) 227.
- [45] J. P. Brunelle, Pure Appl. Chem, 50 (1978)1211.
- [46] Z. Chafi, thèse de doctorat, (2009), Université de Constantine.
- [47] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, Catalytic science series – Vol. 6: Catalysis by Gold, (2006) p 80.
- [48] G. Wang, Q. Mu, T Chen, Y. Wang, Journal of Alloys and Compounds, 493 (2010) 202–207.
- [49] D. S. Zhang, H. X. Fu, L. Y. Shi, C. S. Pan, Q. Li, Y. L. Chu, W.Y. Yu, Synthesis of CeO₂ nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol, Inorg. Chem, 46 (2007) 2446–2451.

Gold and silver nanoparticles supported on cerium oxide synthesized under irradiation

Abstract

The colloidal or supported gold and silver aggregates draw an increasing attention of the researchers because of the large range of potential applications (catalysis, environment, nonlinear optics, biology and medicine). The radiolysis is one of the most effective methods for the metal reduction, giving the possibility of synthesis of aggregates of atoms. It is a powerful process making it possible to control the size of the particles, their localization on the surface or in the bulk. This study work studies silver and gold catalysts supported on cerium oxide synthesized by radiolytic method. In a first stage, the conditions of fixing of the metal precursor on cerium oxide are optimized. In a second stage, the samples are irradiated or calcined at various temperatures ($T=250, 350, 500^{\circ}\text{C}$). Several experimental techniques are used for the characterization of the samples at the various stages of their elaboration (MEB, DRX, FTIR, and U Visible). A change of morphology of the oxide cerium grains was observed by Scanning Electron Microscope. The X-rays diffraction made it possible to evidence the formations of 7 nm sized Au-Ce in the case of AuCeO_2

Key words:

Nanoparticules, Au, Ag, CeO_2 , Au-Ce,, γ irradiation, catalysts.

دراسة نانوجزيئات الذهب و الفضة المحمولة على أكسيد السير يوم المصنوعة تحت تأثير الاشعاع

الملخص:

إن تجمعات الذهب والفضة في الطور الغروي أو المحمولة تستقطب اهتمام متزايد من طرف الباحثين نظرا لمجال تطبيقاتها الواسع (التحفيز، البيئة، الضوء اللاخطي، علم الأحياء والطب). يعد الإشعاع من ضمن الطرق الأكثر نجاعة في اختزال الأيونات، حيث بإمكانها تشكيل تجمعات درية . وهو طريقة فعالة جدا تسمح بمراقبة أبعاد الجزيئات، تمركزهم على السطح أو في الحجم.

هذه الدراسة تعالج محفزات الذهب والفضة المحمولة على أكسيد السيريوم والمحصلة بطريقة الإشعاع. في مرحلة أولى، تم ضبط شروط تثبيت الأيونات المعدنية على أكسيد السيريوم. في مرحلة ثانية إما أن تعرض العينات إلى الإشعاع أو تكلسن في درجات حرارة مختلفة (250، 350 و 500 م°). وقد استعملت عدة طرق تجريبية لدراسة مميزات المحفزات خلال مختلف مراحل التحضير (المجهر الإلكتروني الماسح، إنعراج الأشعة السينية، أشعة تحت الحمراء، أشعة فوق البنفسجية). لوحظ باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح تغير في مورفولوجية حبيبات أكسيد السيريوم. أما انعراج الأشعة السينية فقد أثبت تشكيل جزيئات نانومترية Au-Ce ذات أبعاد من رتبة 7 نانومتر في حالة المحفز Au/CeO₂.

الكلمات المفتاحية :

النانوجزيئات، Au، Ag، CeO₂، Au-Ce، الإشعاع γ ، المحفزات.

Résumé

Les agrégats d'or et d'argent en phase colloïdale ou supportés attirent une attention croissante des chercheurs en raison de la large gamme d'applications possibles (catalyse, environnement, optique non linéaire, biologie et médecine). La radiolyse se compte parmi les méthodes les plus efficaces pour la réduction des ions, donnant la possibilité de synthèse d'agrégats d'atomes. C'est un procédé puissant permettant de contrôler la taille des particules, leur localisation en surface ou en volume. Cette étude traite des catalyseurs d'or et d'argent supportés sur l'oxyde de cérium synthétisé par voie radiolytique. Dans une première étape, les conditions de fixation du précurseur métallique sur l'oxyde de cérium sont optimisées. Dans une seconde étape, les échantillons sont soit irradiés soit calcinés à diverses températures ($T=250, 350, 500^{\circ}\text{C}$). Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des catalyseurs aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, FTIR, UV visible). Un changement de morphologie des grains d'oxyde cérium a été observé par Microscope Electronique à balayage. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formations de nanoparticules Au-Ce de taille de l'ordre de 7nm dans le cas de Au/CeO₂

Mots clés:

Nanoparticules, Au, Ag, CeO₂, Au-Ce, irradiation γ , catalyseurs.