

**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**

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique

Option: **Semi Conducteurs**

**THEME**

**ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULES**

**Au/TiO<sub>2</sub> ET Ag/TiO<sub>2</sub>**

**PAR**

***BELFENNACHE DJAMEL EDDINE***

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	A. ROUSTILA	Prof.	Université Mentouri - Constantine
<b>Rapporteur :</b>	N. KEGHOUCHE	Prof.	Université Mentouri - Constantine
<b>Examineurs:</b>	R. AMICHI	M.C.	Université Mentouri - Constantine
	M.S. AIDA	Prof.	Université Mentouri - Constantine

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) du Département de Physique de l'université de Mentouri Constantine, sous la direction de Mme N. **KEGHOUCHE**, professeur à l'université Mentouri Constantine.*

*En premier lieu, Je tiens à remercier, Mme N. **KEGHOUCHE**, pour l'encadrement, la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail pendant deux années. Je la remercie du fond du cœur pour sa gentillesse et son grand cœur, qui m'ont fait sentir le bien être au cours de la préparation de ce travail. Merci pour tout.*

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

*Je voudrais remercier sincèrement Mme R. **AMICHI**, Maître de Conférences à l'université Mentouri Constantine pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude au Professeur M.S. **AIDA**, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie également mes collègues du LMDM : S. **Benguedouar**, W. **Djighboub**, K. **Djebli**, et N. **Ouafek**, pour leur gentillesse et leur soutien.*

*Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.*

*Je vais finir mes remerciements par **Mes parents**, précisément **Ma mère**. Merci d'être là et merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*Encore, merci à tous.*

# TABLE DES MATIERE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

## *CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>03</b>
<b>II. DEFINITION.....</b>	<b>03</b>
II.1. Le nano monde .....	03
II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ? .....	03
II.1. Nanosciences .....	04
II.2. Nanotechnologies .....	04
II.3. Nanomatériaux .....	04
II.4. Matériaux nano-poreux .....	05
II.5. Nano-composites .....	05
II.6. Nano-systèmes.....	05
II.7. Nano-objets .....	05
II.8. Nanoparticules.....	05
II.9. Différents types de nanoparticules .....	06
II.9.1. Liposomes .....	06
II.9.2. Agrégats .....	06
II.9.3. Micelles.....	06
II.9.4. Nanoparticules polymériques.....	07
II.9.5. Nanoparticules lipidiques.....	07
II.9.6. Nanoparticules inorganiques.....	07
II.10. Films .....	08
II.11. Films de Langmuir .....	08
<b>III. DIFFERENTS TYPES DE NANOMATERIAUX.....</b>	<b>08</b>
III.1. Matériaux nano chargés ou nano renforcés.....	08
III.2. Matériaux nano structurés en surface.....	09
III.3. Matériaux nano structurés en volume .....	09

<b>IV. PROCEDES D'ELABORATION DES NANO MATERIAUX.....</b>	<b>09</b>
IV.1. La voie physique .....	10
IV.1.1. Laser pulsé.....	10
IV.1.2. Ablation laser .....	11
IV.1.3. Implantation ionique.....	11
IV.1.4. Pyrolyse laser .....	11
IV.2. La voie chimique .....	12
IV.2.1. Sol gel.....	12
IV.2.2. Systèmes micellaires .....	12
IV.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur.....	12
<b>V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS.....</b>	<b>13</b>
V.1. Application en catalyse .....	13
V.2. Application en optique non linéaire .....	14
V.3. Application de la nano- biologie .....	14
V.4. Applications de la nano-médecine .....	14
V.4.1. Administration ciblée des médicaments .....	14
V.4.2. Nanoparticules thérapeutiques.....	15
V.4.3. Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical .....	15
V.5. Application dans des réactions d'oxydation .....	16
V.6. Application en spintronique .....	16
V.7. Quelques applications des nano-objet dans l'industrie.....	17
<b>VI. LES CATALYSEUSES SUPPORTES .....</b>	<b>18</b>
VI.1. Généralités .....	18
VI.2. Critères de choix.....	18
VI.3. Préparation des catalyseurs .....	18
VI.3.1. Co-précipitation.....	18
VI.3.2. Imprégnation .....	19
a) Imprégnation avec interaction.....	19
b) Imprégnation sans interaction.....	20
VI.3.3. Précipitation.....	20
VI.3.4. Séchage.....	20
VI.3.5. Calcination.....	20
<b>VII. Les métaux nobles.....</b>	<b>21</b>
VII.1. L'or .....	22

III.3.2. Mode opératoire.....	44
III.3.3. Appareillage.....	44
III.4. pH-mètre .....	45
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>45</b>

### ***CHAPITRE III: ETUDE DE NANOPARTICULES Au/TiO<sub>2</sub> ET Ag/TiO<sub>2</sub>***

<b>I. ETUDE DE L'OXYDE DE TITANE.....</b>	<b>46</b>
I.1. Morphologie du support .....	46
I.2. Structure du support TiO <sub>2</sub> .....	47
<b>II. ETUDE DES CATALYSEURS Au/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>49</b>
II.1. Imprégnation .....	49
II.1.1. Optimisation du pH.....	49
II.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/TiO <sub>2</sub> .....	51
a) Microscopie Electronique à Balayage.....	51
b) Etude structurale de Au/TiO <sub>2</sub> .....	52
II.2. Calcination.....	53
a) Microscopie Electronique à Balayage.....	53
b) Etude structurale de Au/TiO <sub>2</sub> .....	54
II.3. Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanoparticules Au/TiO <sub>2</sub> .....	55
<b>III. ETUDE DES CATALYSEURS Ag/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>57</b>
III.1. Imprégnation .....	57
III.1.1. Optimisation du pH .....	57
III.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Ag/ TiO <sub>2</sub> .....	58
a) Microscopie Electronique à Balayage.....	58
b) Etude structurale de Ag/TiO <sub>2</sub> .....	59
III.2. Calcination .....	60
a) Microscopie Electronique à Balayage.....	60
b) Etude structurale de Ag/TiO <sub>2</sub> .....	61
III.3. Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanoparticules Ag/TiO <sub>2</sub> .....	62

VII.1.1. Présentation générale .....	22
VII.1.2. Propriétés physiques et chimiques de l'or.....	22
VII.1.3. Applications de l'or.....	22
VII.1.4. Diagramme d'équilibre titane – or.....	24
VII.2. L'argent .....	25
VII.2.1. Propriétés physiques et chimiques de l'argent.....	25
VII.1.4. Diagramme d'équilibre argent –titane .....	27
<b>VIII. Historique sur les agrégats de l'argent et de l'or .....</b>	<b>28</b>
VIII.1. Nanoparticules d`or .....	28
VIII.2. Nanoparticules d`argent .....	30
<b>IX. L'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>31</b>
IX.1. Présentation générale .....	31
IX.2. Propriétés structurales et thermodynamiques .....	31
IX.2.1. La phase rutile .....	32
IX.2.2. La phase anatase .....	33
IX.2.3. La phase brookite .....	34
IX.3. Diagramme d'équilibre titane –oxygène .....	36
IX.4. Quelques applications de TiO <sub>2</sub> .....	37
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>37</b>

## ***CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

<b>I. PRODUITS CHIMIQUES .....</b>	<b>38</b>
<b>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>38</b>
<b>III.TECHNIQUES D'ANALYSES ET CARACTERISATIONS .....</b>	<b>39</b>
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	39
III.2.1. Introduction .....	40
III.2.2. Principe .....	41
III.2.3. Loi de Bragg .....	41
III.2.2. Appareillage.....	43
III.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	44
III.3.1. Principe .....	44

<b>IV. Etude par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>64</b>
IV.1. Spectre FTIR de l'oxyde de titane .....	64
IV.2. Spectre FTIR de Au/TiO <sub>2</sub> .....	65
IV.3. Spectre FTIR de Ag/TiO <sub>2</sub> .....	68
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>71</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>72</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>74</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Ainsi, les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif.

Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en catalyse. Celle-ci représente l'application la plus importante en physico-chimie 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. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans divers domaines de sciences et de technologies en raison de leurs propriétés spécifiques de leur large champ d'application (biologie, médecine, catalyse ...etc.).

L'oxyde de titane trouve des applications dans plusieurs domaines pour son coût modéré et de ces propriétés physique et chimique intéressantes. Il est utilisé en photocatalyse depuis déjà plusieurs décennies. Actuellement, il est considéré comme un matériau innovant en photovoltaïque. Il rentre dans la composition des cellules solaires dites « de Grätzel ». Lorsque sa surface est recouverte de nanoparticules métalliques, il trouve une place de choix comme support en catalyse hétérogène pour ses effets bénéfiques vis-à-vis de interactions métal/support.

Le présent travail porte sur l'étude expérimentale d'agrégats d'or et d'argent supportés sur oxyde de titane, préparés par imprégnation avec échange ionique puis calcinés sous air.

Ce mémoire de thèse comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre on rappellera quelques généralités sur les nano objets, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les divers domaines. Une synthèse des méthodes classiques de préparation des catalyseurs constitués de nanoparticules supportées sera présentée. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés des matériaux utilisés dans ce travail, à savoir, l'oxyde de titane, ainsi que l'or et l'argent.

## *Introduction générale*

Dans le deuxième chapitre nous présentons Les produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons, la méthode de préparation des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>, ainsi que l'appareillage exploité pour la caractérisation de nos échantillons. (Microscopie Electronique à Balayage, Diffraction des Rayons X, Spectrophotométrie FTIR).

Les résultats et leur discussion sont exposés dans le 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 permettant une fixation homogène de Ag et Au sur TiO<sub>2</sub>. Cet ancrage est préalable à une bonne dispersion et une grande stabilité des nanoparticules. Dans une seconde étape, nous étudierons les effets de la calcination sur les propriétés structurales et vibrationnelles des échantillons élaborés.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale sur l'ensemble du travail réalisé.

# ***CHAPITRE I***

## ***Revue Bibliographique***

## **I. INTRODUCTION**

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

## **II. DEFINITIONS**

### **II.1. Le nano monde**

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable.

### **II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?**

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques.

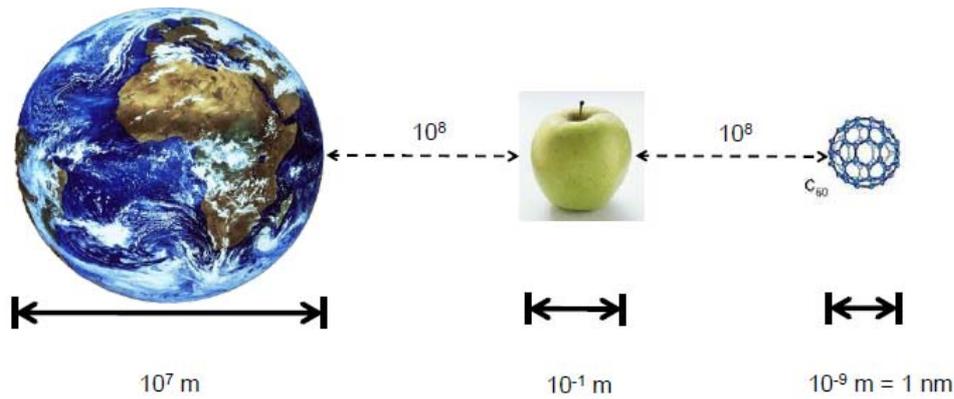


Figure I. 1 : Représentation de l'échelle nanométrique.

### II.3. Nanosciences

Elles concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres (inférieur à 100 nm) dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (elles sont différentes de celles d'un objet, système ou d'une structure similaire de taille plus importante).

### II.4. Nanotechnologies

Les nanotechnologies sont un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et de mesurer les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nano composants.

### II.5. Nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique:

- 1- une dimension nanométrique : nano feuillet.
- 2- deux dimensions nanométriques : nanotube.
- 3- trois dimensions nanométriques : nanoparticule.

## **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 qui peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes.

## **II.9. 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.10. Nanoparticules**

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines

(Figure I. 2). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

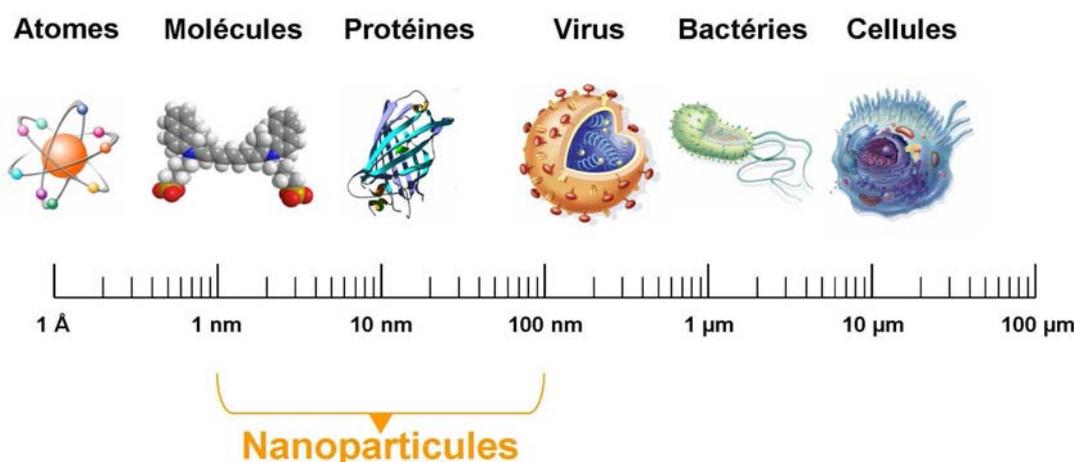


Figure I.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

## II.11. Différents types de nanoparticules

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques [1]. Nous allons décrire ici les nanoparticules les plus courantes.

### II.11.1. Liposomes

Les liposomes [2] sont des vésicules constituées d'une ou plusieurs doubles couches concentriques de phospholipides et de molécules de cholestérol encapsulant un réservoir aqueux. La taille des liposomes varie entre 30 nm et plusieurs micromètres.

### II.11.2. Agrégats

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. 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 (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

### II.11.3. Micelles

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions « principales » hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique.

### II.11.4. Nanoparticules polymériques

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et *al* dans les années 1980 [3]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-coglycolide), respectivement abrégés.

### II.11.5. Nanoparticules lipidiques

Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, bioassimilables et non toxiques. Parmi les particules entrant dans cette catégorie, les nanoparticules lipidiques solides ou SLN pour « Solid Lipid Nanoparticules » sont les plus étudiées [4-5]. Le cœur de ces particules, développées au cours des années 1990, est constitué d'une matrice de lipides qui est solide à température ambiante mais également à la température du corps humain. Cette matrice plus ou moins cristallisée est stabilisée par une couche de surfactant. De telles particules ont une stabilité et une capacité à encapsuler les molécules lipophiles supérieure à celle des liposomes. Elles peuvent de plus être synthétisées en l'absence de solvant organique.

### II.11.6. Nanoparticules inorganiques

Outre les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or [6-7] ou d'argent (qui font l'objet de travail), les nanoparticules magnétiques [8], les nanoparticules en silice [9] et les nano cristaux semi-conducteurs [10-11].

## **II.12. 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.13. 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").

# **III. DIFFERENTS TYPES DE NANOMATERIAUX**

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [12] :

- 1- Matériaux nano-chargés ou nano renforcés.
- 2- Matériaux nano-structurés en surface.
- 3- Matériaux nano-structurés en volume.

## **III.1. Matériaux nano-chargés ou nano renforcés**

Les nano-objets sont incorporés ou produits au sein d'une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple [13].

### **III.2. Les matériaux nano-structurés en surface**

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nano-couches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [14].

### **III.3. Les matériaux nano-structurés en volume**

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

## **IV. PROCÉDES D'ÉLABORATION DES NANO MATERIAUX**

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Botton-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [15-16 (Figure I. 4).

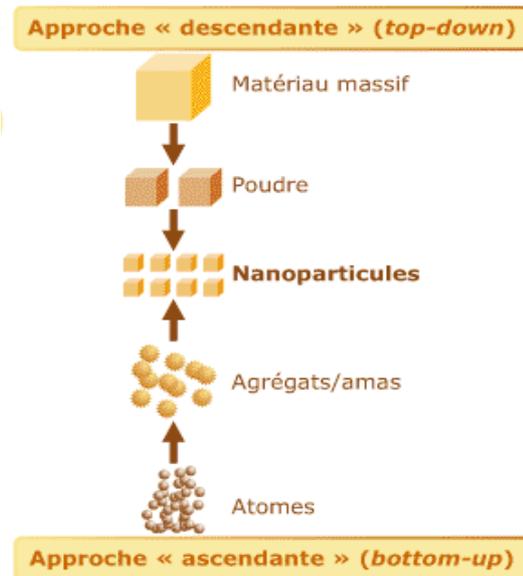


Figure I. 4: Approche ascendante et approche descendante.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

#### IV.1. La voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

##### IV.1.1. Méthode laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution  $\text{AgNO}_3$  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 [17].

#### **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, poly cristallin ou épitaxie 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**

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [18].

#### **IV.1.4. Pyrolyse laser**

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire. Son principe repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR ( $\text{CO}_2$ ) et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme

apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempé en sortie de flamme.

Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur une grande variété de poudre a été synthétisée (Si, TiO<sub>2</sub>). Les applications potentielles de ces nano-poudres sont très diverses citons par exemple la catalyse [19].

## **IV.2. La voie chimique**

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

### **IV.2.1. 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 ».

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [20].

### **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. Des nanoparticules

métalliques peuvent être préparées par la réduction des sels métalliques dans les micelles qui favorisent la nucléation et limitent la croissance des particules métalliques telles que Pt, Pd, Ag, Au, Co [21-22].

#### **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. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si [23], GeO<sub>2</sub> [24], Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25] et de bâtonnets de ZnO [26].

### **V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS**

La structuration des matériaux à l'échelle nano métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur dont le succès permettra de réaliser le saut technologique tant attendu dans les différents domaines. Dans ce paragraphe nous présenterons leurs avantages ainsi que les applications envisagées pour la catalyse, la biologie, la physique, la médecine, et L'industrie....

#### **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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) et aussi la cérine ( $\text{CeO}_2$ ).

Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie...

### **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 [27].

### **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 du système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité [28]. Des sondes basées par nanoparticule- d'or ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN.

### **V.4. Applications de la nano-médecine**

Ainsi, l'utilisation des nanotechnologies, et notamment de nanoparticules, dans le cadre plus spécifique de la médecine (ce que l'on appelle désormais nano médecine) connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies (cancers, maladies auto-immunes ou infectieuses par exemple). Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur de santé publique.

#### **V.4.1. Administration ciblée des médicaments**

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**

Les nano-panacées sont 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 [29].

Cependant ils ne sont pas sans danger. En effet, 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 [28].

#### **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. Depuis plusieurs dizaines d'années des colorants fluorescents sont introduits dans le corps pour l'imagerie médicale (pour suivre les effets de médicaments anticancéreux, par exemple). Cependant, 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 [30].

Des points quantiques sont déjà utilisés synthétiquement en électronique (panneaux d'affichage et télévisions à écran plat), mais leur utilisation aux fins thérapeutiques ou diagnostiques, n'a pas encore été approuvée 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 [31].

### **V.5. 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), et l'hydrogénation sélective [32].

### **V.6. 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 impulsions 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 vanes 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'utilisée 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 [33].

### **V.7. Quelques applications du nano-objet dans l'industrie**

La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes: elle offre en effet une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage dans différents domaines industriels par exemple:

- **L'automobile** : peintures extérieures anti-rayures et anti-salissures, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables...
- **L'aéronautique et l'espace** : matériaux renforcés et plus légers...
- **L'électronique et les communications** : processeurs miniaturisés, écrans plats...
- **Les cosmétiques** : L'industrie des cosmétiques est la deuxième industrie utilisant le plus de nanoparticules de dioxyde de titane  $TiO_2$  après l'industrie de la peinture dont nous reparlerons un peu plus loin.

Les nanoparticules sont utilisées dans pratiquement tous les types de produits de soins corporels que l'on trouve sur le marché (crèmes solaires, anti-âges, dentifrices...).

- **Les matériaux et la chimie** : verres et ciments autonettoyants, textiles antibactériens.
- **La pharmacie, le biomédical et les biotechnologies** : médicaments délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants...
- **L'énergie** : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre...
- **L'environnement** : traitement des effluents par photocatalyse...
- **La défense** : détectrice d'agents chimiques et biologiques...
- **L'alimentaire** : emballages, compléments alimentaires, durcisseur, nano capsules contenant des vitamines, antibactérien, anti-fluidisant ...

## VI. LES CATALYSEURS SUPPORTES

### VI.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.

### VI.2. Critères de choix

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de propriétés fondamentales: l'activité, la stabilité [34].

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.
- 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 utilisés sont la silice, l'alumine, les zéolithes .....

### VI.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 :

### **VI.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 [35]. 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 [35].

### **VI.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 inter faciales (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.

### **VI.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.

### **VI.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 œuvre lors du séchage, ainsi que les propriétés du support et de la solution précurseur, ont donc un impact important sur la localisation du dépôt.

### **VI.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. LES METAUX NOBLES**

Les métaux nobles sont des métaux qui, contrairement au cas général, résistent à la corrosion ou à l'oxydation. Du fait de leur rareté sur terre, ils appartiennent aussi à la famille des métaux précieux, ce qui leur confère un prix brut élevé. On trouve dans cette famille l'or, le platine, l'iridium, l'osmium, l'argent, le palladium, le rhodium et le ruthénium. Les propriétés de ces matériaux sont connues et étudiées depuis longtemps. Cependant, la mise en avant de propriétés nouvelles et inattendues exhibées par des nanoparticules de ces métaux suscite un intérêt récent toujours croissant.

## VII.1. l'or

### VII.1.1. présentation générale

Bien que l'or soit étudié depuis plusieurs siècles, une croissance exponentielle de publications est observée ces dernières décennies, plus spécifiquement dans le domaine des nanosciences au sujet des nanoparticules ou des monocouches d'or [36-37]. L'intérêt de ces nano-objets réside dans l'accordabilité des propriétés magnétiques, électroniques et optiques en fonction de leur taille et/ou de leur environnement [36-38-39], leur potentiel dans des domaines tels que la nanotechnologie, la biologie ou la catalyse en font un matériau clef du XXIème siècle.

L'extraction de l'or a commencé vers 5000 avant JC dans la région de Varna (Bulgarie), pour atteindre une production annuelle estimée à 10 tonnes par an en Egypte autour de 1200-1300 avant JC, période durant laquelle la statue de Touthankamon a été construite. Il est supposé que l'or soluble apparut aux alentours du Vème siècle avant JC en Egypte et en Chine. Dans l'antiquité, l'or était aussi bien utilisé dans un but artistique que dans un but médical. Au niveau artistique, l'un des plus célèbres exemples reste la coupe de Lycurgus datant d'IVème-Vème siècle. En raison la présence de nanoparticules d'or incorporées dans le verre, elle apparaît rouge-rubis en lumière transmise, et verte en lumière réfléchi. L'or est toujours utilisé de nos jours pour colorer les verres ou les céramiques.

L'or soluble a également connu un grand succès dans le domaine médical essentiellement au Moyen-âge, dû à sa réputation de guérir différents maux comme les maladies vénériennes, la dysenterie, l'épilepsie ou les tumeurs, et de diagnostiquer la syphilis. Par la suite, de nombreux livres ont été écrits sur le sujet rapportant ses différentes vertus. En 1857, Michael Faraday décrit la formation de solutions colloïdales d'or rouges foncées en effectuant la réduction d'une solution aqueuse de chlorure d'or ( $\text{AuCl}_4$ ) par le phosphore dans  $\text{CS}_2$ . Ces travaux sont considérés comme les premiers pas dans le domaine des nanoparticules métalliques [40].

### VII.1.2. 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 minerais. Les minéraux d'or ne sont pratiquement que des tellurures : calavérite ou krennérite

AuTe<sub>2</sub>, sylvanite (Au, Ag) Te<sub>4</sub>. Dans les mers, il y a jusqu'à  $1.10^{-8}$  g d'or par m<sup>3</sup>, le plus souvent sous forme de chlorure.

La configuration électronique de l'or (Z = 79) est [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>. 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, I. 1).

A l'état massif l'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil 10<sup>-5</sup> cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille 10<sup>-5</sup> mm) et il a un grand pouvoir réflecteur.

Tableau I. 1 : Position de l'or dans le tableau périodique.

Groupe	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)
		Ag [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	
	Pt [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	Au [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	Hg [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>

Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Propriétés physiques de l'or métal.

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Structure	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm <sup>-3</sup> )	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Enthalpie de sublimation (kJ mol <sup>-1</sup> )	343 <sup>2</sup> 11
Première énergie d'ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	890

### VII.1.3. Applications de l'or

Les propriétés de l'or les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et sa capacité comme conducteur thermique et électrique. Les domaines d'application les plus importants sont présentés dans le Tableau I. 3.

Tableau I. 3 : Illustration des applications de l'or en relation avec ses propriétés [41].

<i>Domaine d'application</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Applications</i>
Métallurgie	Inoxydable	Bijouterie Electronique Médecine dentaire
Chimie	Chimie d'Au (I) ou Au (III) - espèces dominantes Au (0) - réflectivité	Cristaux liquides Déposition chimique par vapeur (MOCVD) Luminescence
Médecine	Interaction or - protéine	Traitement de l'arthrite Chimiothérapie
Electrochimie	Dépôts oxydés sur la surface du métal	Electro catalyse Electro dépôt
Catalyse	Hydrogénation Oxydation	Reformage Catalyse environnementale Piles à combustibles

### VII.1.4. Diagramme d'équilibre Titane –Or

Le diagramme de phase de Ti-Au (Figure I. 5) montre que, selon la température et la proportion des constituants, le mélange de Au et Ti peut générer plusieurs phases (  $Ti_3Au$ ,  $TiAu$ ,  $TiAu_2$ ,  $TiAu_4$ ...).

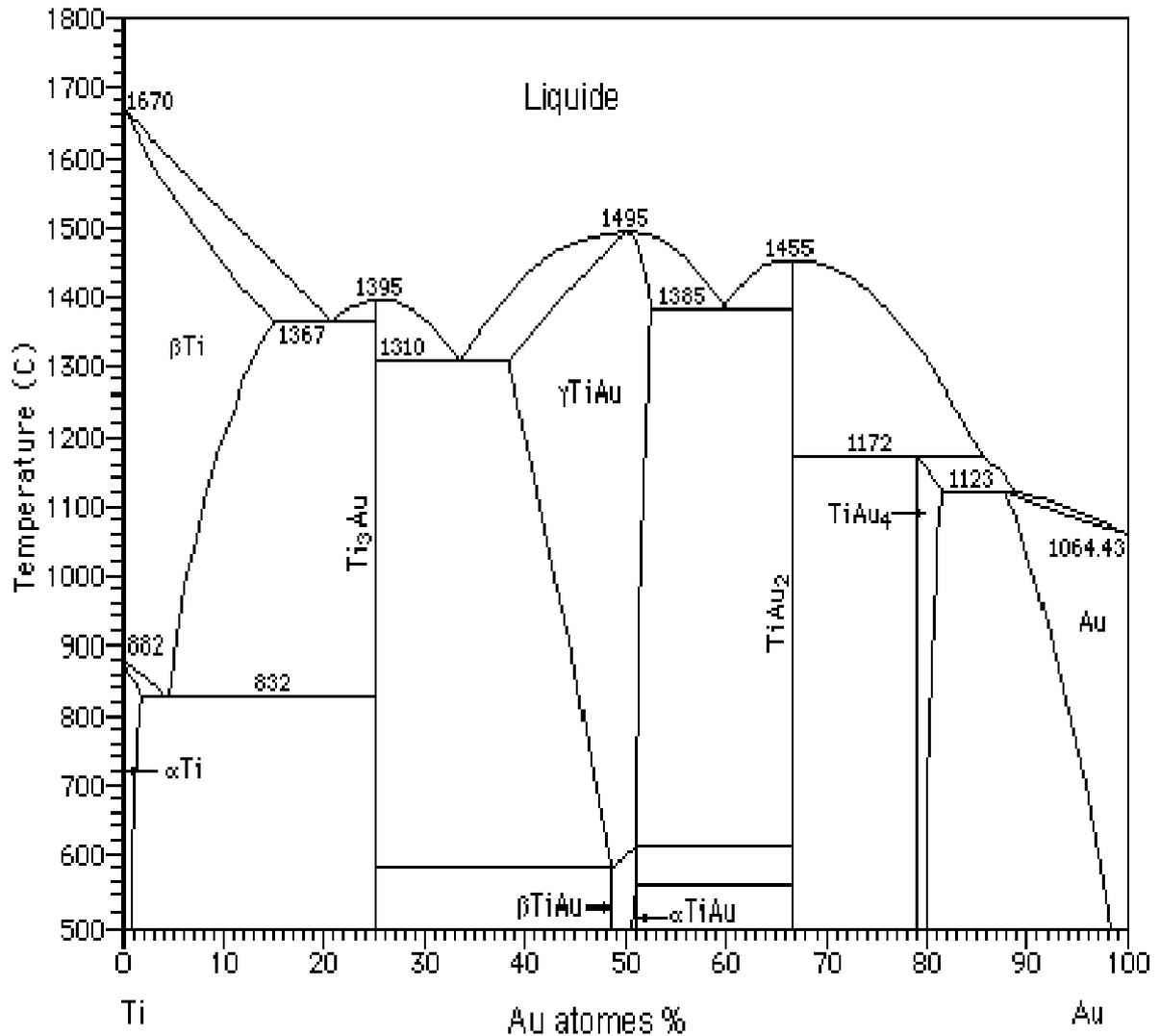


Figure I. 5 : Diagramme de phase de Ti-Au.

## VII.2. L'argent

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".

### VII.2.1. 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. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau I. 4:

Tableau. I. 4: Propriétés physiques de l'argent métal.

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

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 I. 5.

Tableau 1. 5: Les plus importants minéraux d'argent.

Minérai	Symbole
l'argentite	Ag <sub>2</sub> S
la bromargyrite ou la bromite	AgBr
la chlorargyrite ou l'argent corné	AgCl
la dyscrasite	Ag <sub>3</sub> Sb
la fischessérite	Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>
la hessite	Ag <sub>2</sub> Te
la proustite	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
la pyrargyrite ou l'antimonite d'argent	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
la stéphanite	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>
la stromeyérite	AgCuS

La configuration électronique de l'argent ( $Z = 47$ ) est [Xe] 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et entre palladium (groupe 10) et cadmium (groupe 12) dans le tableau périodique.

Tableau I. 6: Position de l'argent dans le tableau périodique.

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

**VII.1.4. Diagramme d'équilibre argent –titane**

Comme dans le cas de l'or, l'argent s'allie à plusieurs éléments du tableau périodique et particulièrement avec le titane. Le diagramme de phase Ag-Ti est représenté sur la figure I. 6.

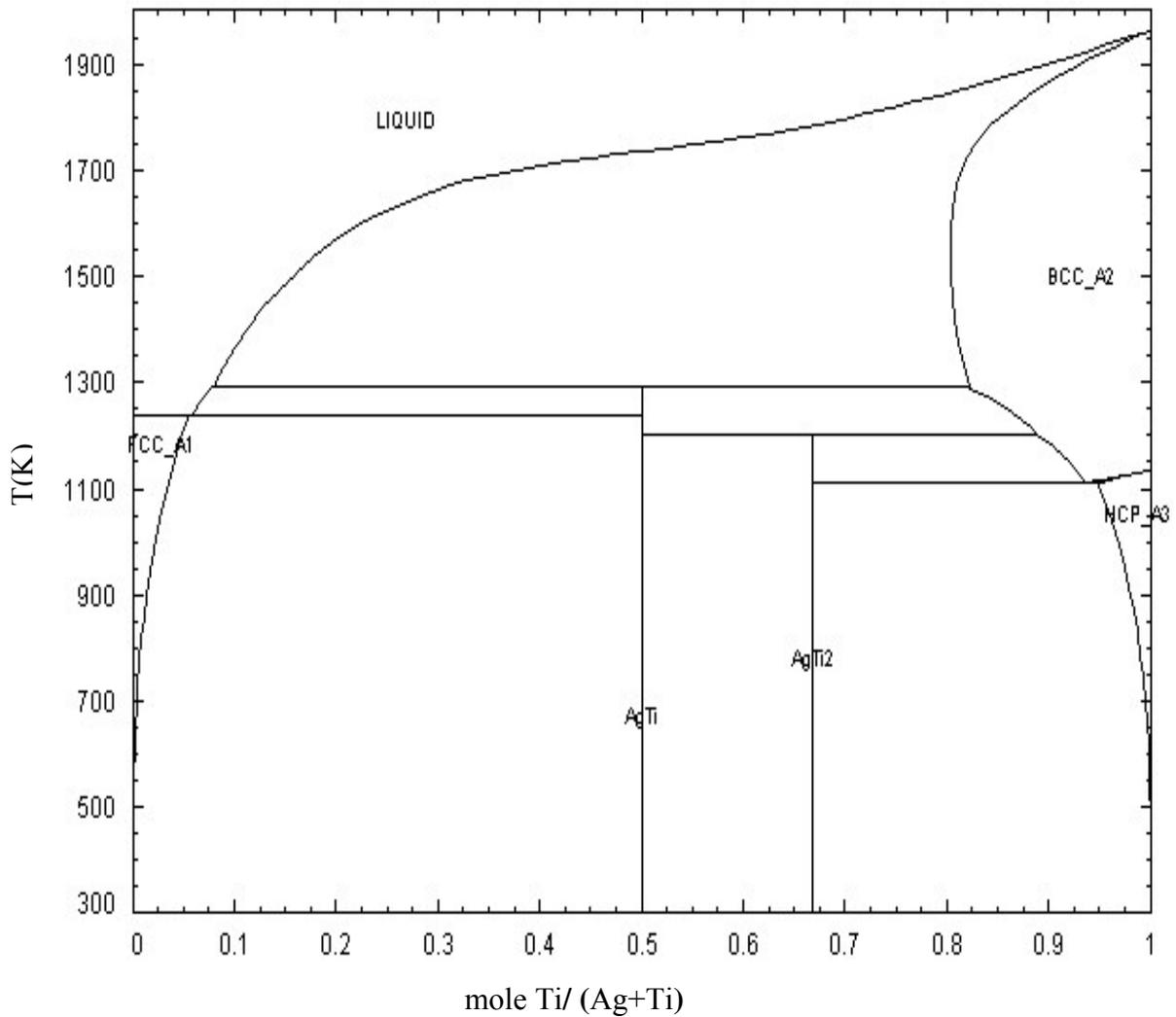


Figure I. 6 : Diagramme de phase Ag-Ti.

## VIII. HISTORIQUE SUR LES AGREGATS 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 [42-43]. Notamment, les propriétés optiques de petites particules de métaux nobles font apparaître une bande d'absorption dans le domaine UV- visible. Dans le présent travail nous portons notre intérêt à l'étude des nanoparticules à base d'or et d'argent déposées sur l'oxyde de titane.

### VIII.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 [44].

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 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) [44]. 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  $\text{TiO}_2$  sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique [43]. 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  $\text{TiO}_2$  [45-46].

Les catalyseurs d'or supportés sur titane sont les catalyseurs les plus fréquemment étudiés (Figure I. 7). Ce sont les premiers catalyseurs faits à grande échelle pour une éventuelle utilisation industrielle.

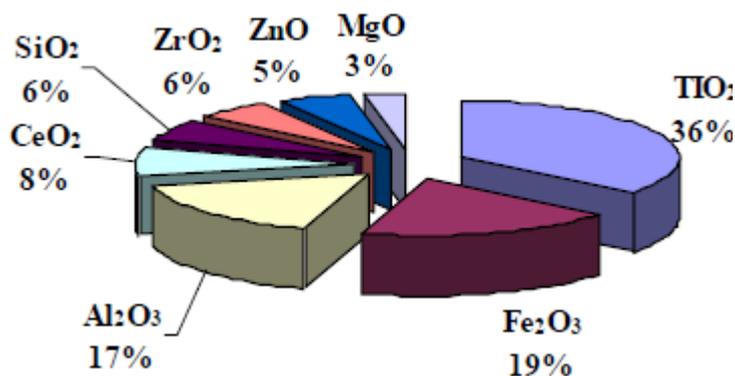


Figure I.7 : Fréquence d'apparition des catalyseurs supportés dans la littérature (1987-2010).

La maîtrise des dimensions des particules qui peuvent être réalisées est due au choix de méthodes de synthèse appropriées et à l'application soignée des conditions opératoires. Ainsi, des chercheurs ont développé une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> par dépôt-précipitation avec de l'urée (urée de DP) [47]. Cette méthode donne la même taille des nanoparticules d'or que celle obtenue par Haruta avec la méthode de dépôt-précipitation avec NaOH [48-49], tout en permettant un chargement en or plus élevé. Dans cette étude les auteurs comparent le comportement catalytique des deux types catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ont été préparés par co-dépôt-précipitation à l'urée sur un support oxyde [48].

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 [49]. 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 [49].

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 nano poudre d'or, puisqu'ils s'intéressent (Projet Laser Mégajoule) aux télécommunications à haut débit, au marquage et à l'imagerie biologique, à la thérapie, ou à l'endommagement des éléments optiques [50].

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 [50]. 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 [51]. 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.

A l'université Mentouri Constantine, une étude des nanoparticules d'or déposées sur oxyde de cérium a été réalisée par W. Djeghboub [52] en 2010. Dans cette étude, les nanoparticules ont été obtenues soit thermiquement soit sous irradiation  $\gamma$ .

## **VIII.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 [53], seul  $\text{Ag}^+$  peut être échangé facilement dans les zéolithes, à partir de solutions aqueuses. L'échange cationique stoechiométrique, impossible à réaliser avec la plupart des cations, est fréquemment observé pour  $\text{Ag}^+$ . 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 [54].

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. 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 [54]. Une autre étude, sur les nano-objets d'argent en présence de divers ligands dont des micelles, a été effectuée par A. Kimouche [55]. Le rayonnement  $\gamma$  a été utilisé pour réduire les ions  $Ag^+$  dans les micelles afin de réaliser des nano coques d'argent à base d'agents tensioactifs. W. Djgehoub [52] effectue une étude sur les nano particules d'argent déposée sur l'oxyde de cérium obtenues sous irradiation  $\gamma$ .

## **IX. L'OXYDE DE TITANE ( $TiO_2$ )**

### **IX.1. Présentation générale**

L'oxyde de titane est un matériau utilisé dans une large gamme d'applications technologiques. C'est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles.

### **IX.2. Propriétés structurales et thermodynamiques**

Le dioxyde de titane  $TiO_2$  existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite. Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées [56]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes,

surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

### IX.2.1. La phase rutile

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti– O courtes (1,945 Å) et deux liaisons plus longues (1,979 Å).

L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (Figure I. 8) [57]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Le tableau I.7 résume les caractéristiques de rutile [57-60] :

Tableau I.7: Quelques propriétés du rutile.

Paramètres de maille (Å)	a = b = 4.587 c = 2.954
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4,20 à 5,60
Masse moléculaire	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	6,0 à 6,5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique Cp (J/Kg. K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion (°C)	1830 à 1850
Indice de réfraction	2,61-2,89

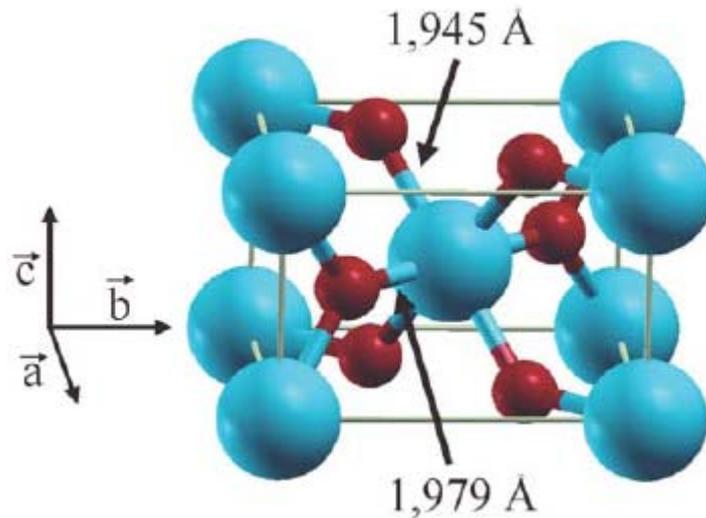


Figure I. 8 : Maille élémentaire de  $\text{TiO}_2$  rutile (Ti en bleu, O en rouge).

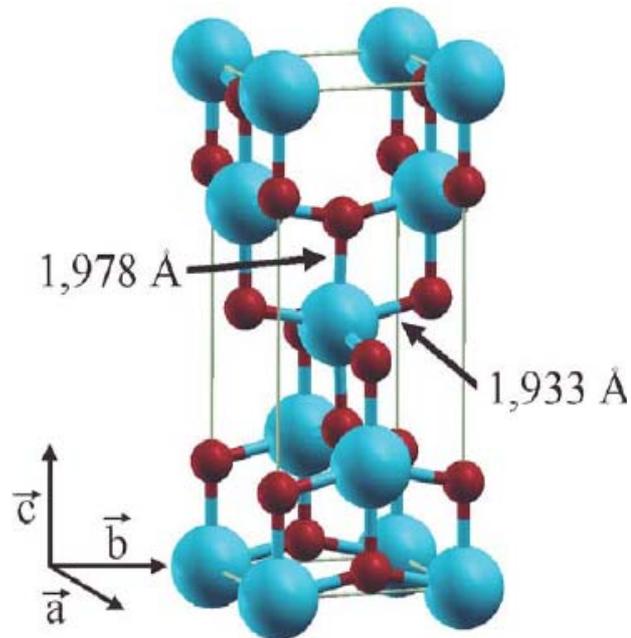
### IX.2.2. La phase anatase

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (Figure I. 9) [57]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes ( $1,933 \text{ \AA}$ ) et deux liaisons longues ( $1,978 \text{ \AA}$ ) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue [59-61].

Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  [62]. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. Le tableau I. 8 regroupe quelques propriétés de l'anatase [57-60] :

Tableau I. 8: Quelques propriétés de la phase d'anatase.

Les paramètres de maille (Å)	$a = b = 3,782$ $c = 9,502$
La densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,82 à 3,97
La masse moléculaire	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	4
La liaison Ti-O (en Å)	1,933 à 1,978
Indice de réfraction	2,48-2,56

Figure I. 9 : Maille élémentaire de  $\text{TiO}_2$  anatase (Ti en bleu, O en rouge).

### IX.2.3. La phase brookite

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe (Figure I. 10) [58]. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile.

Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant. Parmi les phases de  $\text{TiO}_2$ , les propriétés des structures l'anatase et le rutile, obtenues par

déférentes méthodes, ont été largement étudiées. Cependant les travaux concernant la préparation et l'étude des propriétés de brookite pur sont limités [63-64-65].

Comme le brookite est une phase métastable, il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [63]. On peut trouver quelques propriétés de cette structure dans le tableau 1. 9 [57-60].

Tableau I. 9 : Quelques propriétés de brookite.

Les paramètres de maille (Å)	a = 5,4558 ; b = 9,1819 c = 5,1429
La densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4,17
La masse moléculaire	79,9
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	8
La liaison Ti-O (en Å)	1,9
L'indice de réfraction	2,586
Température de fusion (°C)	1825
Indice de réfraction	2,58-2,70

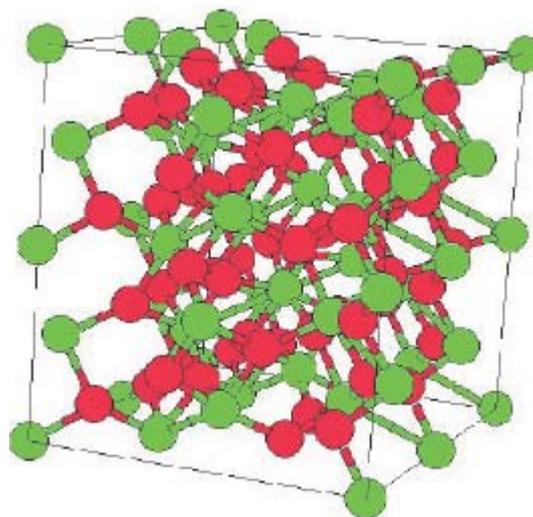


Figure I. 10 : Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> brookite (Ti en vert, O en rouge).

Parmi les trois phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé [66], en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

### **IX.3. Diagramme d'équilibre titane –oxygène**

Le rutile, peut être décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions  $\text{Ti}^{4+}$ . Sa structure est la plus stable et peut exister à toute température inférieure à  $1870\text{ }^\circ\text{C}$  qui est la température de fusion de  $\text{TiO}_2$ . Cependant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  selon le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du  $\text{TiO}_2$ .

Quand la stoechiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2. Le diagramme de phase de  $\text{Ti-O}_2$  montre que, selon la température et la proportion des constituants, le mélange de titane-oxygène peut générer plusieurs phases  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  et  $\text{TiO}_2$  sont rencontrés (Figurer I. 11).

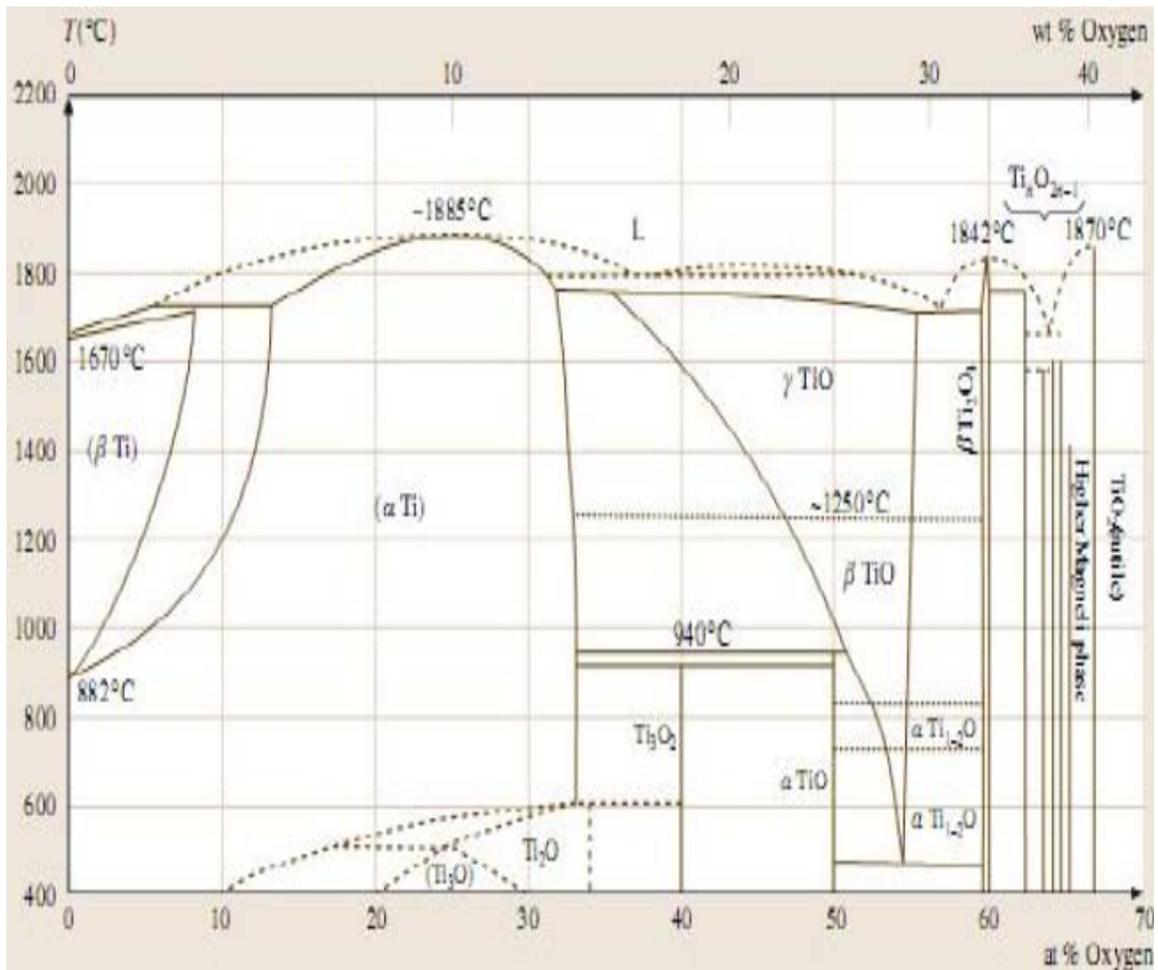


Figure I.11: le diagramme d'équilibre titane –oxygène

### IX.6. Quelques applications de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> est appliqué dans plusieurs secteurs industriels. En plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photo catalyse, avec des approches innovantes et originales.

TiO<sub>2</sub> est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [67-68], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de piles solaires sensibilisées, dites de type Grätzel [69], et en matériaux photochromiques [70-71].

**CONCLUSION**

Ce premier chapitre est une étude bibliographique sur les nano-objets : méthodes d'élaboration, propriétés et applications dans différents domaines, les caractéristiques des matériaux utilisés, à savoir Au, Ag et TiO<sub>2</sub> sont présentés. Plus particulièrement, une synthèse bibliographique sur les nanoparticules d'or et d'argent a été effectuée.

## ***CHAPITRE II***

### ***Techniques Expérimentales***

## I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques qui ont été utilisés pour la préparation des échantillons sont de plus haut degré de pureté, (Tableau II. 1). L'eau distillée a été utilisée comme solvant.

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des échantillons.

Produits	Symbole	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Remarque
Sulfate d'argent	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	BIOCHEM	312	Peu soluble
Oxyde de titane	$\text{TiO}_2$	Prolabo	79.9	Non soluble
Acide tétrachloraurique	$\text{HAuCl}_4$	Aldrich	340	Soluble
Hydroxyde d'ammonium	$\text{NH}_4\text{OH}$	Prolabo	30	Soluble

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons  $\text{Au/TiO}_2$  et  $\text{Ag/TiO}_2$  ont été préparés par la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support, afin de favoriser d'abord les échanges ioniques entre le support et le précurseur métallique.

Le support est mis en contact avec la solution du sel précurseur métallique. Les solutions aqueuses sont préparées en utilisant un 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 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) au pH optimal, préalablement déterminé. Le mélange maintenu pendant 24 h sous agitation magnétique à température ambiante afin d'assurer une bonne homogénéité du précurseur métallique sur le support.

Comme le sulfate d'argent est photosensible (il noircit lorsqu'il est exposé à la lumière), les échantillons  $\text{Ag/TiO}_2$  sont préparés à l'abri de la lumière.

Après l'étape d'imprégnation, les solutions préparées sont séchées dans une étuve. Finalement, les échantillons préparés ont été calcinés sous air dans un four programmé pendant 1h30 min. Trois températures de calcination ont été utilisées 250, 350 et 500 °C. Les échantillons sont alors désignés Au(Ag)/TiO<sub>2</sub>(250 °C) par M/TiO<sub>2</sub>(T) ou M ≡ Au ou Ag et T est la température de calcination.

### **III. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS**

#### **III.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM. Cet appareil permet de visualiser la morphologie et la taille des grains des échantillons. Les images ont été réalisées en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 5 et 20 kV.

Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometer) de marque RÖNTEC. Le logiciel RÖNTEC Edwin NT a été utilisé pour le traitement des données, permettant une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments de l'échantillon par l'énergie des photons X provenant de la désexcitation des atomes après impact du faisceau électronique incident. Le pouvoir séparateur est de l'ordre du micron pour l'analyse EDS.

Le mode de préparation des échantillons est une étape essentielle pour réaliser les images MEB. Une faible quantité de poudre 1 mm<sup>3</sup> est déposée sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone. Cette préparation est ensuite suivie d'une métallisation à l'or en formant une couche d'épaisseur comprise entre 4 et 5 nm environ. L'objectif de cette couche est de faciliter le passage des électrons à travers l'échantillon et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier.



Figure II. 1: Microscope électronique à balayage (MEB).

## III.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

### III.2.1. Introduction

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle Max Van Laue et ses collaborateurs réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laue, par W. H et W. L. Bragg. Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesures précises et grâce à l'utilisation de l'informatique.

### III.2.2. Principe

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans

divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

Le principe d'analyse par diffraction des rayons X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. Il s'agit des interactions corpusculaires photons X électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [73].

### III.2.3. Loi de Bragg

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est dite distance inter réticulaire.

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  sous une incidence  $\theta$  le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$n \lambda = 2 d_{(h,k,l)} \sin\theta \quad (\text{II. 1})$$

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

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des paramètres peut être fixé, le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : méthode de Laue.
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant et méthode des poudres.

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés (Figure II.2). La diffraction des rayons X est l'une des rares méthodes non-destructives permettant de distinguer les différentes formes polymorphiques d'un matériau.

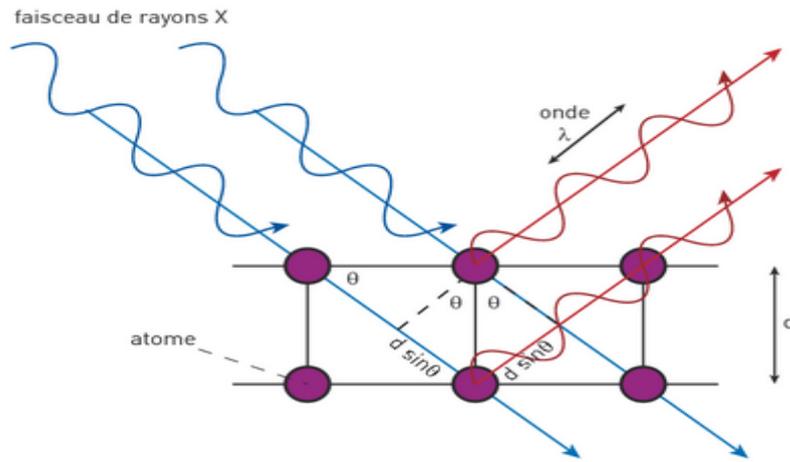


Figure II. 2 : Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

Tableau II. 2 : Récapitulatif des paramètres de diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.

Position des pics de diffraction ( $2\theta$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique.</li> <li>- composition d'une solution solide.</li> <li>- transformation ordre-désordre.</li> </ul>
Variation de la position d'un pic de diffraction ( $\Delta 2\theta$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- contraintes résiduelles.</li> </ul>
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction ( $\Delta I$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Texture cristallographique, mesure d'épaisseur.</li> </ul>
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> <li>- taille de grain (cristalline).</li> <li>- microdéformation (taux d'écroutissage).</li> </ul>

La diffraction X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau II. 2 rassemble quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres la détermination :

- des phases présentes.
- des contraintes résiduelles.
- du paramètre de maille.
- de la taille des grains.

### III.2.2. Appareillage

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque ('X' pert PRO) du Département de Génie des matériaux de l'université de Béjaia, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , en utilisant la radiation  $K\alpha$  dans l'intervalle d'angle  $2\theta$  situé entre  $5^\circ$  à  $120^\circ$ .

Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayons X de 40 kV et une intensité du courant de 40 mA (Figure II. 4). A l'aide des fiches JCPDS [73], on peut identifier les structures et les éléments présents.



Figure II. 4 : Diffractomètre de marque 'X' pert PRO.

### III.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

#### III.3.1. Principe

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres Infrarouge qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de ce rayonnement infrarouge par cette substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les relie.

#### III.3.2. Mode opératoire

La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage) consiste à faire des pastilles des poudres à analyser. Les pastilles sont constituées de 0,01% en masse de l'échantillon produit préalablement broyé et dispersé dans KBr. Elles sont ensuite pastilles ont été compactées sous une pression de 10 tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. La pastille à analyser alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

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.

#### III.3.3. Appareillage

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Thermonicolet (Figure II. 4) disponible au LMDM.

Les spectres enregistrés  $A = f(\nu)$  présentent des bandes caractéristiques. L'axe des ordonnées représente l'absorbance et l'axe des abscisses représente les nombres d'ondes.



Figure II. 5: Spectromètre Infrarouge.

#### III.4. pH-mètre

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 différentes méthodes qui nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des échantillons étudiés au cours de ce travail. Les informations découlant de ces caractérisations nous ont servi à optimiser les conditions d'élaboration de nos échantillons. Elles ont aussi permis de mettre en avant certaines propriétés originales de ces échantillons.

## ***CHAPITRE III***

### ***Etude des nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>***

Dans ce chapitre nous étudions d'abord le support oxyde de titane seul, puis chacun des deux catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>. Dans une première étape, dite étape d'imprégnation, les conditions de fixation du précurseur métallique sur l'oxyde de titane sont optimisées. Dans une seconde étape, les échantillons sont chauffés à l'air à diverses températures.

## I. ETUDE DE L'OXYDE DE TITANE

### I.1. Morphologie du support

L'observation par microscopie électronique à balayage de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> est présentée sur la figure III. 1. Elle montre des grains mono dispersés de taille de l'ordre de 0,5 µm et de forme homogène. Ces grains ont une surface très rugueuse et présentent un grand volume poreux.

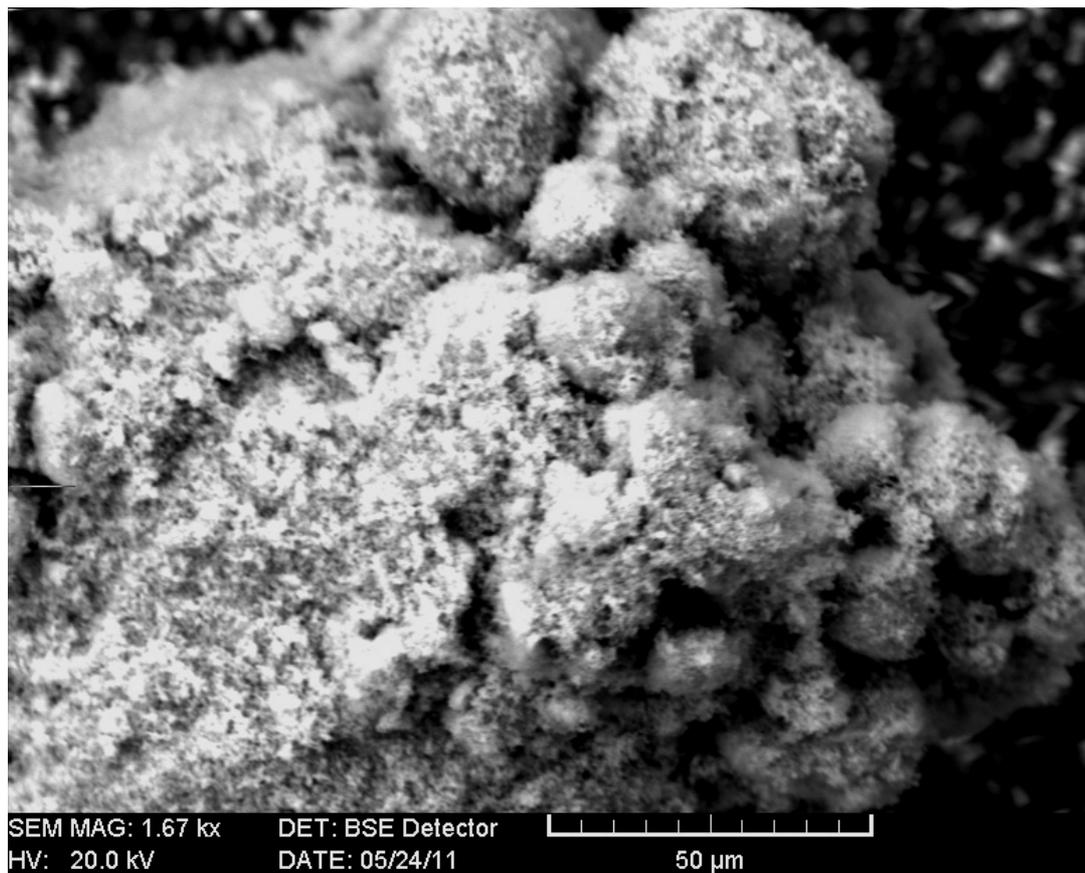


Figure III. 1: Micrographie MEB de l'oxyde de titane.

## I.2. Structure du support TiO<sub>2</sub>

Le spectre de diffraction des rayons X du support TiO<sub>2</sub> est présenté sur la figure III. 2. Celui-ci montre des raies attribuables à la phase anatase de l'oxyde de titane (JCPDS N°00-004-0477) [73], de structure tétragonale.

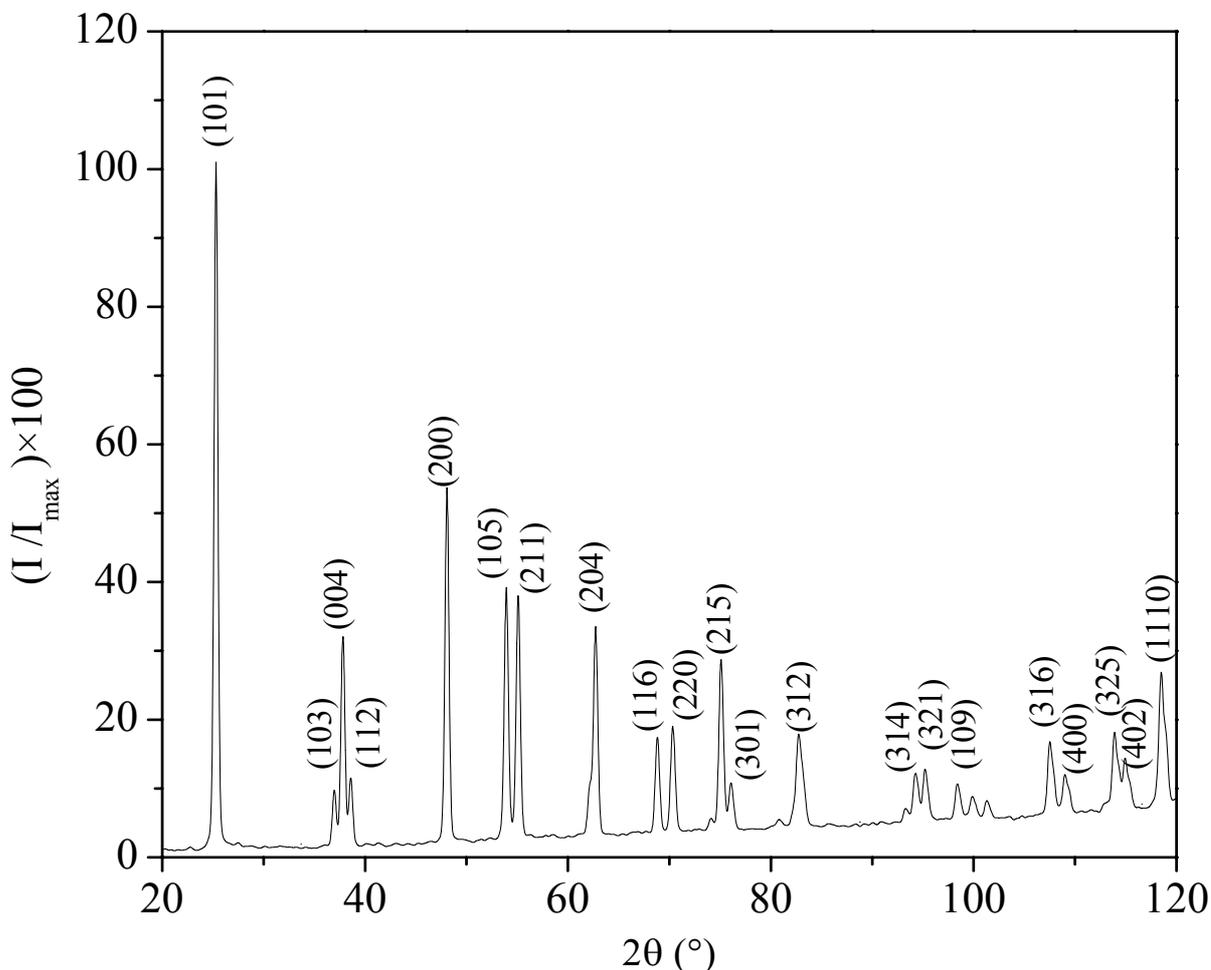


Figure III. 2 : Spectres DRX du support oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Le tableau III. 1 regroupe les positions des pics de diffraction, ainsi que les valeurs calculées des distances interréticulaires ( $d$ ) ainsi que la valeur moyenne des paramètres de maille ( $a$ ) et ( $c$ ). A titre comparatif les valeurs de ( $d$ ) du fichier JCPDS ont également été reportées.

Les paramètres de maille, déterminés par la méthode de rietvelt à l'aide du logiciel (DICVOL) [74] en utilisant les valeurs des distances interréticulaires des plans diffractants (Tableau III. 1), sont :  $a = (3,720 \pm 0,070) \text{ \AA}$  et  $c = (9,450 \pm 0,070) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles du fichier JCPDS ( $a = 3,783 \text{ \AA}$  et  $c = 9,510 \text{ \AA}$ ).

Tableau III. 1: Identification des pics de diffraction X de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.

2θ (°)	Plans diffractant (hkl)	d (Å)		<a> (Å)	<c> (Å)
		Valeur calculée	Fichier JCPDS		
25,35	(101)	3,53	3,51	3,720	9,450
36,88	(103)	2,43	2,43		
37,78	(004)	2,38	2,38		
38,51	(112)	2,34	2,34		
48,08	(200)	1,89	1,89		
53,92	(105)	1,69	1,70		
55,12	(211)	1,66	1,68		
62,73	(204)	1,48	1,48		
68,60	(116)	1,37	1,36		
70,36	(220)	1,33	1,34		
75,09	(215)	1,26	1,26		
76,08	(301)	1,25	1,25		
83,14	(312)	1,16	1,16		
94,38	(314)	1,05	1,05		
95,18	(321)	1,04	1,04		
98,44	(109)	1,02	1,02		
107,53	(316)	0,95	0,95		
109,01	(400)	0,46	0,47		
113,92	(325)	0,91	0,92		
115,07	(402)	0,90	0,91		
118,57	(1110)	0,88	0,90		

## II. ETUDE DES CATALYSEURS Au/TiO<sub>2</sub>

### II.1. Imprégnation

L'étape d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la nature, la concentration et la charge du précurseur. 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 titane. 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 (HAuCl<sub>4</sub>) de concentration  $1,5 \times 10^{-2}$  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 HAuCl<sub>4</sub> avec TiO<sub>2</sub>, est égal à 2,5.

Pour l'optimisation du pH d'adsorption de l'or sur le titane, nous avons choisi une gamme de pH variant entre 8,5 et 11 (Tableau III. 2). Ces pH sont supérieurs au point isoélectrique de TiO<sub>2</sub> 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 et le précurseur d'or, il faudrait former un complexe chargé négativement.

L'ajout de quantités croissantes d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>)OH permet d'augmenter le pH du précurseur de la valeur 2,5 à 8,5-11. La solution surnageante vire d'une couleur jaune, caractéristique de HAuCl<sub>4</sub>, vers une couleur jaune-orangé caractéristique du complexe [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>, pour devenir transparente en fin d'imprégnation.

Tableau III. 2: Valeurs du pH en début et à la fin de l'étape d'imprégnation.

pH initial	10,9	10,6	10,4	10	9,7	<b>9,4</b>	9	8,5
pH final après 24 h	10,3	9,7	9,5	8,9	7,7	<b>7,1</b>	7,3	8

Notons que malgré la coloration de la solution surnageant, le suivi de l'étape d'imprégnation par spectrophotométrie UV-visible n'a pas été possible en raison de

l'imprégnation du fond continu de diffusion, du aux particules de TiO<sub>2</sub> qui restent en suspension.

Afin d'optimiser les conditions d'imprégnation, nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps pendant cette étape déterminante. Lors des premières heures d'imprégnation, le pH varie vite puis diminue de plus en plus lentement, pour atteindre un palier (Figure III. 3). Les résultats obtenus pour l'optimisation du pH sont regroupés dans le Tableau III. 2. Ce tableau montre une diminution importante du pH du surnageant pour une valeur initiale de 9,4. La figure III. 3 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 (9,4) pour la préparation de nos échantillons Au/TiO<sub>2</sub>.

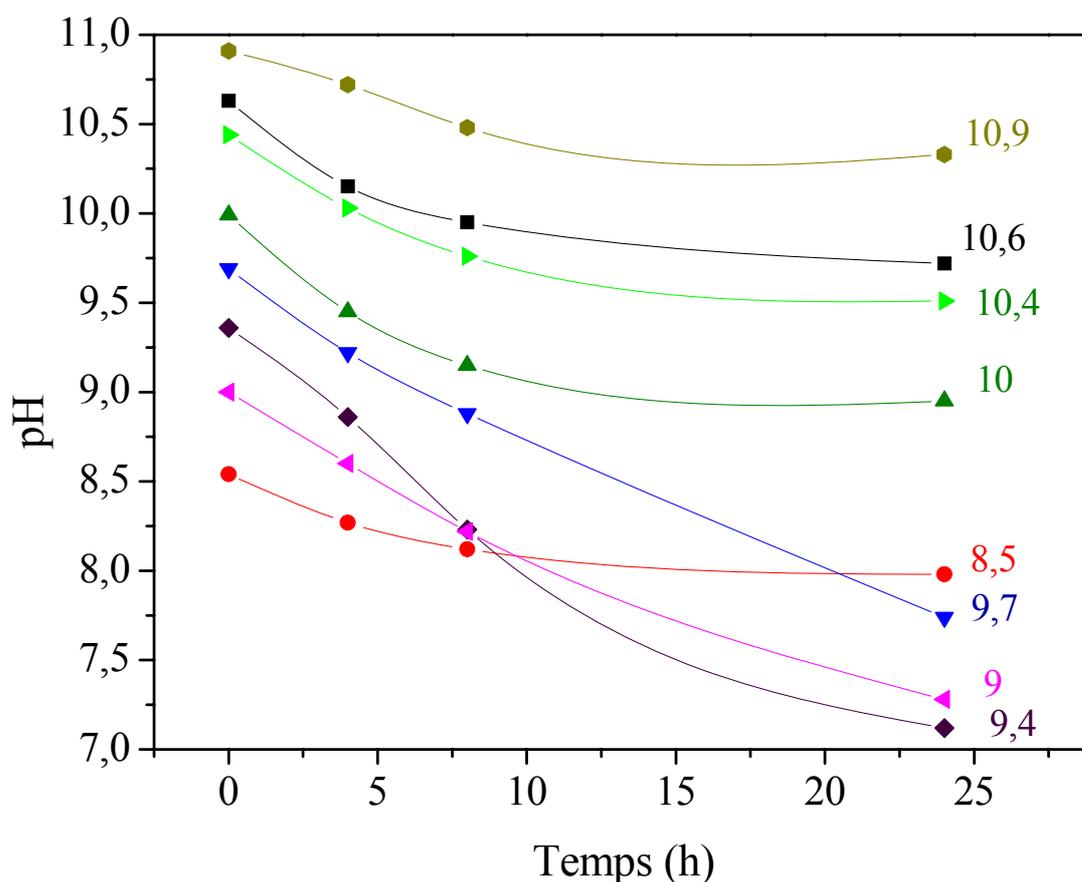


Figure III. 3 : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> pour divers pH initiaux.

### II.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>

L'étape d'imprégnation est suivie d'un séchage des échantillons dans une étuve à 50 °C les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> sont ensuite caractérisés par diverses techniques (MEB, XRD, FTIR).

#### a) Microscopie Electronique à Balayage

L'observation en microscopie électronique à balayage après imprégnation du support par le précurseur métallique (Au/TiO<sub>2</sub>), dont une image est représentée dans la figure III.4, montre une morphologie différente à celle du support seul (Figure III. 1). On remarque la présence de petites particules, de contraste clair, sur la surface des grains.

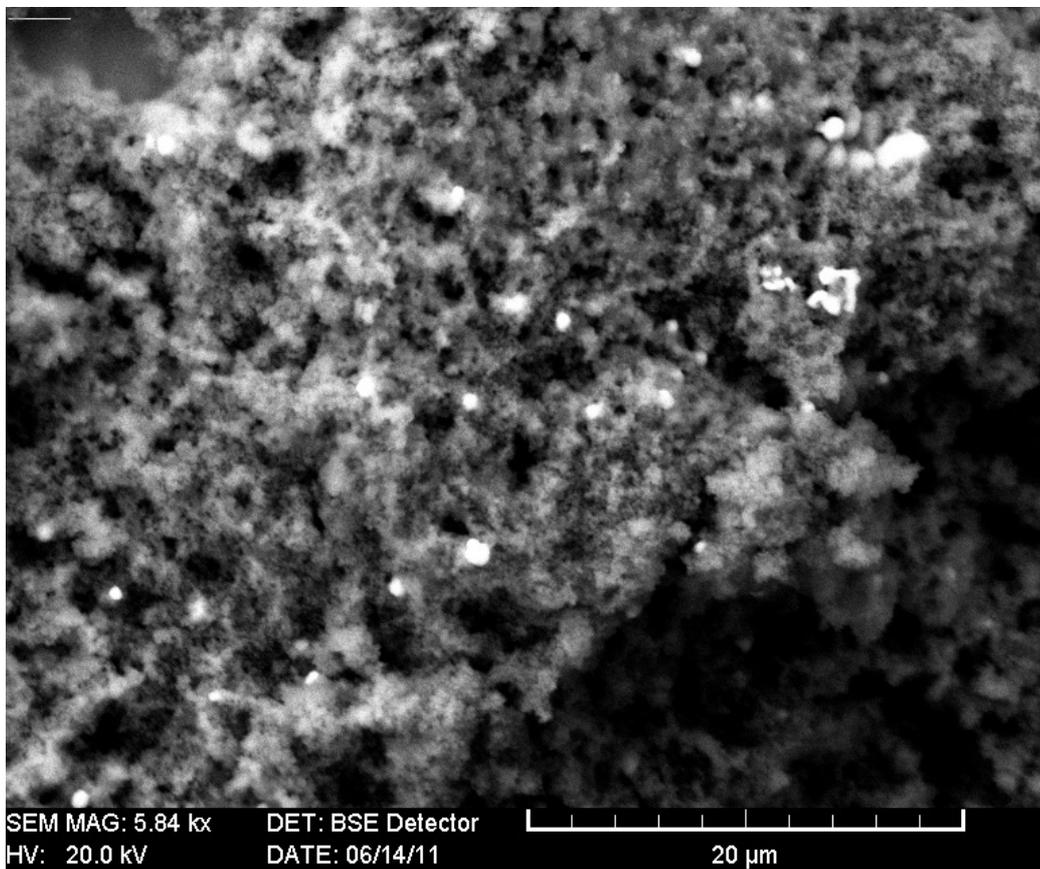


Figure III. 4: Micrographie MEB d'un échantillon Au/TiO<sub>2</sub> après imprégnation.

a) Etude structurale de Au/TiO<sub>2</sub>

Afin d'identifier les phases présentes, nous avons enregistré le spectre de diffraction X du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> après imprégnation. Ce spectre présente quatre nouveaux pics, de faible intensité, par rapport au spectre du support (Figure III. 5).

L'apparition de quatre pics, situés aux angles respectifs  $2\theta = 44,39^\circ$  ;  $64,58^\circ$  ;  $77,55^\circ$  et  $110,79^\circ$  indique la formation d'une nouvelle phase métallique à base d'or. Le fichier (JCPDS N°04-0784) [73] permet d'attribuer ces pics à la phase Au, de structure cubique à face centrées. Le paramètre de maille calculé  $a = (4,078 \pm 0,004) \text{ \AA}$  (Tableau III. 3).

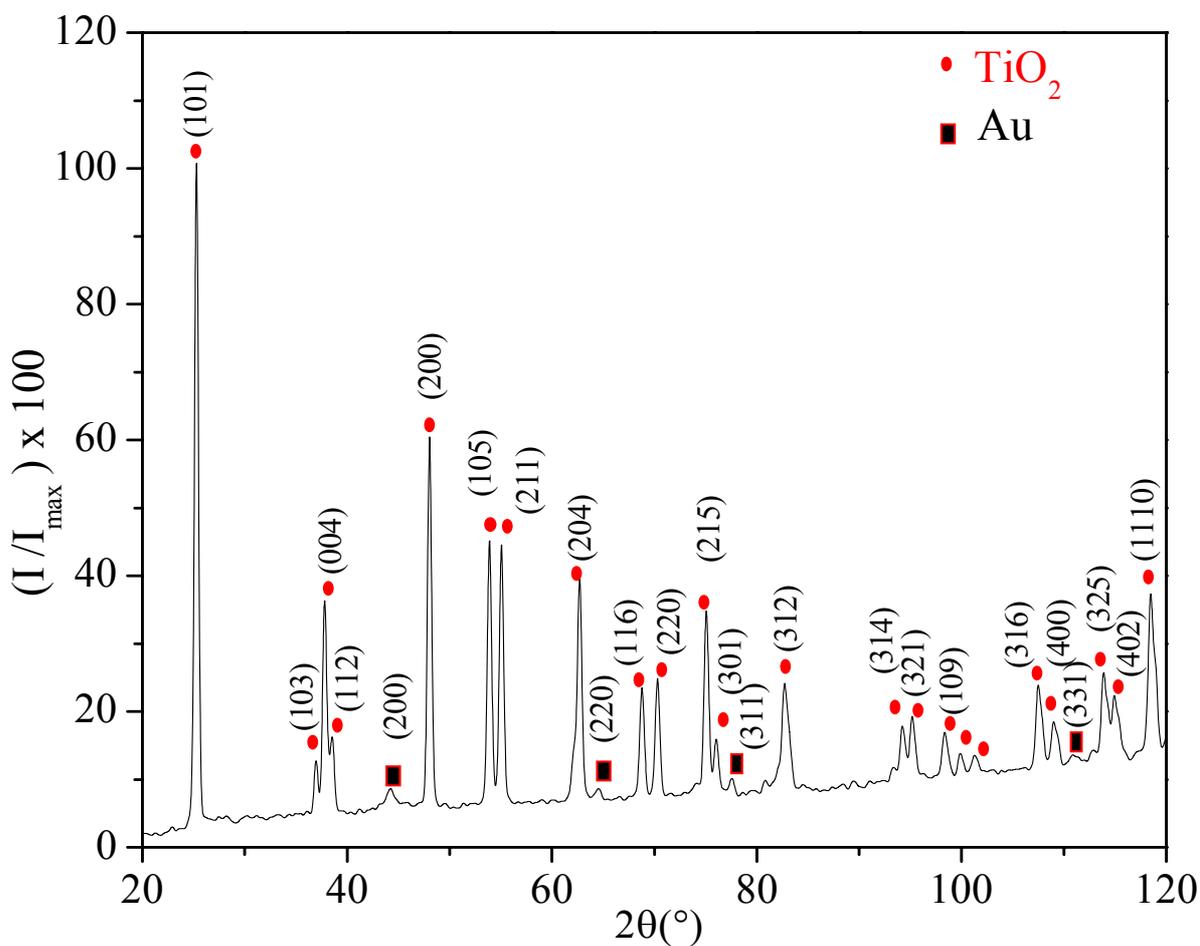


Figure III. 5 : Spectres DRX Au/TiO<sub>2</sub> après l'étape d'imprégnation pH = 9,4.

Tableau III. 3: Identification des pics de diffraction X de la nouvelle phase Au.

2θ (°)	(hkl)	d (Å)		a (Å)
		Valeur calculée	Fichier JCPDS	Valeur calculée
44,39	(200)	2,041	2,039	4,0780
64,58	(220)	1,443	1,442	4,0785
77,55	(311)	1,236	1,230	4,0788
110,79	(331)	0,936	0,935	4,0793
$\langle a \rangle$ (Å) = 4,078 ± 0,004				

## II.2. Calcination

Après l'étape d'imprégnation, les échantillons sont séchés dans une étuve à 50°C pendant 24 h. La poudre obtenue est calcinée à 250 °C dans un four programmable pendant 1h 30 min.

### a) Microscopie Electronique à Balayage

L'observation en microscopie électronique à balayage (Figure III. 6) après calcination à 250 °C, montre la présence de particules de contraste clair sous forme sphérique, en plus grand nombre par rapport à Au/TiO<sub>2</sub> imprégné (Figure III. 4).

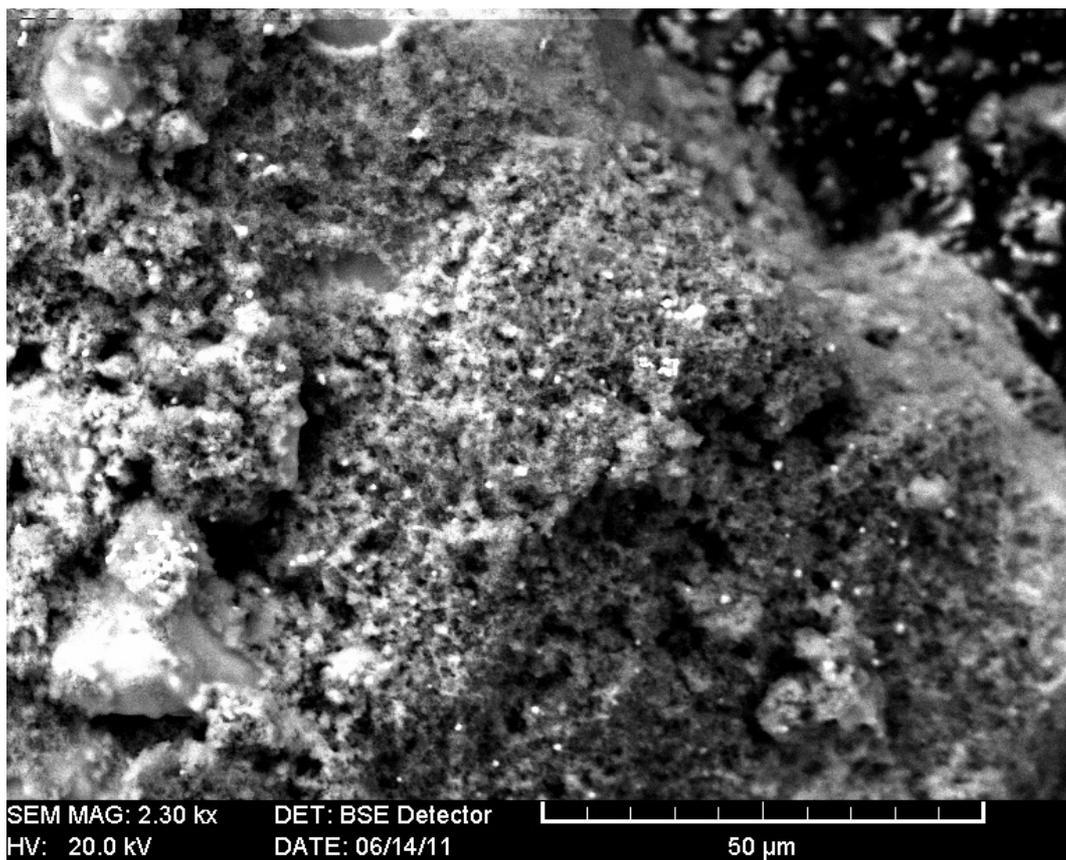


Figure III. 6: Micrographie MEB d'un échantillon Au/TiO<sub>2</sub> pH = 9,4 calciné à 250 °C.

### b) Etude structurale de Au/TiO<sub>2</sub>

Le spectre DRX du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C, est présenté sur la figure III. 7. Cette figure montre la présence des quatre pics caractéristiques de l'or observés après l'étape d'imprégnation. Cependant, après calcination ces pics sont plus larges et leur intensité est plus importante. Ce résultat montre que la calcination à 250 °C du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> mène à la formation d'agrégats d'or, en quantité plus importante par rapport à ceux formés après étape d'imprégnation.

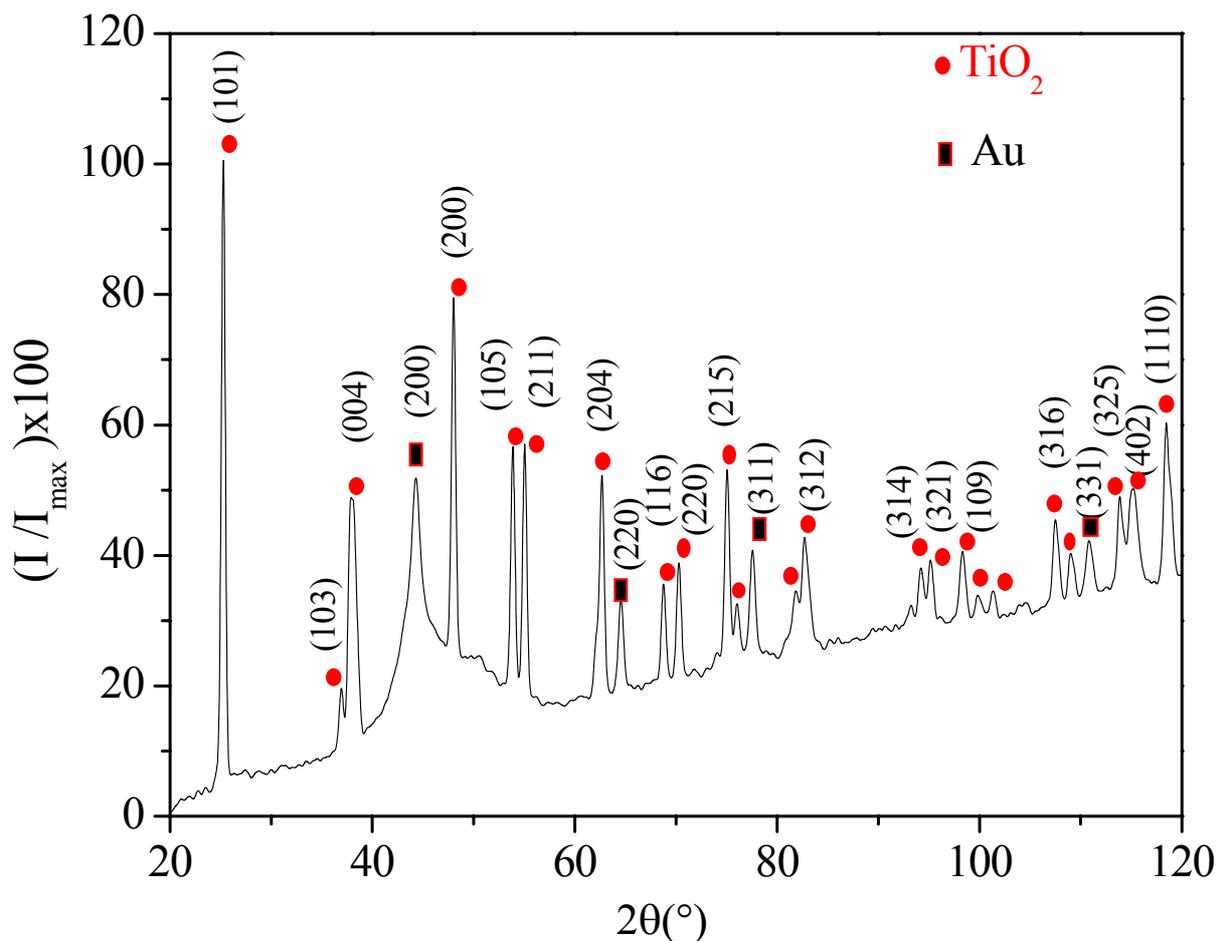


Figure III. 7: Spectres DRX de Au/TiO<sub>2</sub> après calcination à T = 250 °C, pH = 9,4.

### II.3. Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub>

La figure III. 8 représente le spectre de diffraction de rayons X du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> imprégné en comparaison avec les spectres de diffraction de rayons X du catalyseur calciné à diverses températures (250, 350 et 500 °C).

Le spectre DRX du catalyseur calciné à 350°C est similaire à celui de Au/TiO<sub>2</sub> (250 °C). La largeur des pics caractéristiques de Au indique la formation de particules de taille nanométrique.

Lorsque la température de calcination augmente (T = 500 °C), les pics relatifs à la phase Au deviennent beaucoup plus étroits indiquant un grossissement de la taille des cristallites sous l'effet de la température, suite au phénomène de coalescence.

Notons que, déjà après l'étape d'imprégnation les nanoparticules d'or ont commencé à se former. Donc la température favorise la formation d'un plus grand nombre de particules, la température optimale se situe autour de 250 °C.

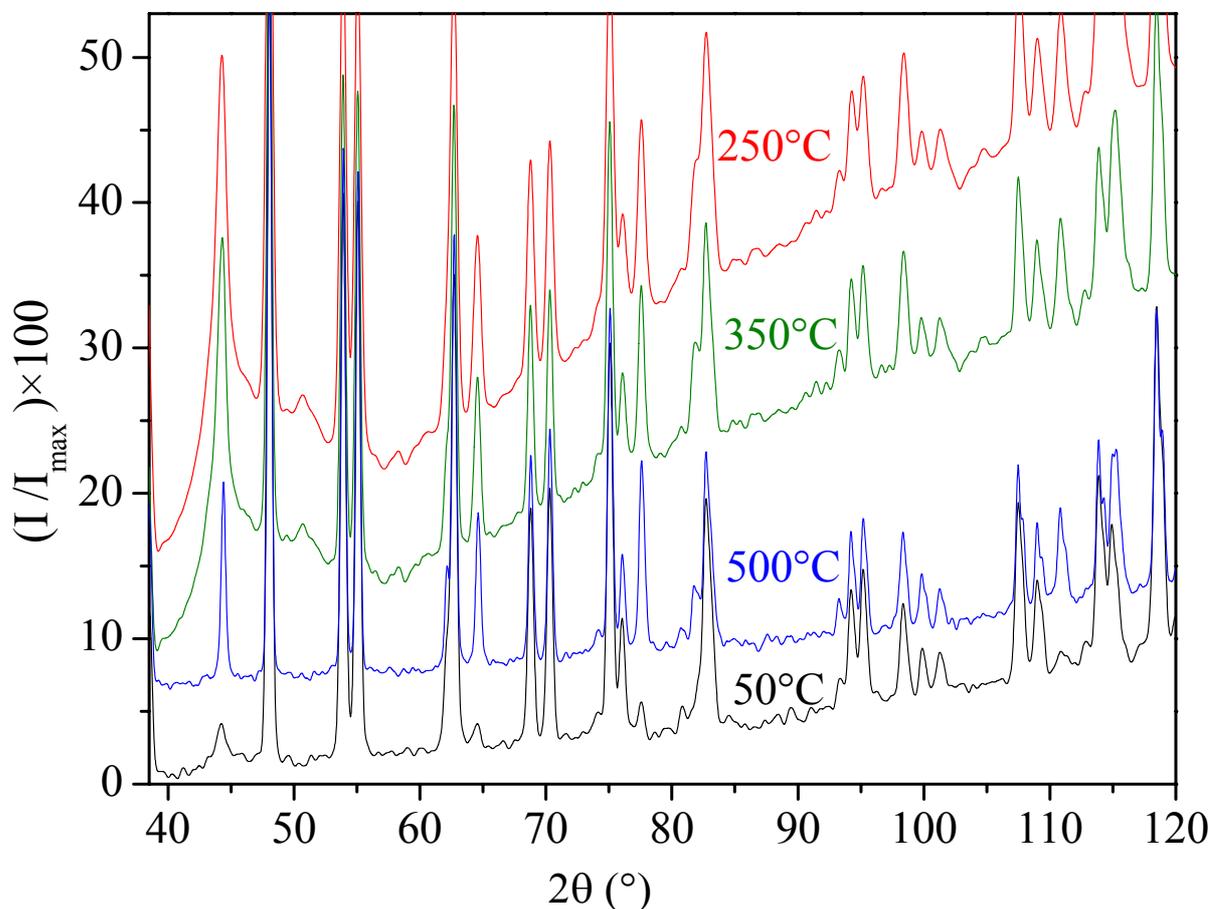


Figure III. 8 : Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub>.

Le pic situé à  $2\theta = 44,39^\circ$  a été utilisé pour l'estimation de la taille des particules  $\Phi$  (nm), par la relation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X:

$$\Phi \text{ (nm)} = \frac{0,94\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{(III.1)}$$

où  $\beta(2\theta)$  est la largeur à mi hauteur du pic, exprimée en radians,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés  $\lambda$  (K <sub>$\alpha$</sub> Cu) = 1,54056 Å et  $\theta$  l'angle de diffraction.

Tableau III. 4 : Taille des particules de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> estimée à partir du spectre DRX.

Température (°C)	$\beta$ (2 $\theta$ )	$\Phi$ (nm)
250	2,83	3
350	1,59	6
500	0,36	25

### III. ETUDE DES CATALYSEURS Ag/TiO<sub>2</sub>

#### III.1. Imprégnation

##### III.1.1. Optimisation du pH

Nous avons suivi les mêmes étapes de préparation pour les nanoparticules de Ag/TiO<sub>2</sub> que celles décrites dans le cas de Au/TiO<sub>2</sub>. Pour l'optimisation du pH, nous avons eu recours à l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH afin de complexer l'argent et d'assurer sa fixation homogène sur l'oxyde de titane. Ceci est fait dans le but d'obtenir des nano particules d'argent de bonne dispersion.

Le complexe de l'argent Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+2</sup> étant transparent, par conséquent, l'étape d'imprégnation ne peut être suivie par l'absorption UV-visible. Les résultats obtenus pour l'optimisation du pH sont résumés dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5: Optimisation du pH de fixation des précurseurs d'argent sur le support TiO<sub>2</sub>.

pH initial	10,6	10,3	10	9,7	9,4	<b>9,2</b>	9	8,8
pH final après 24 h	10	9,3	8,9	8,5	7,9	<b>7,3</b>	7,4	7,8

Lorsque l'occupation des sites de surface est totale (saturation), le précurseur diffuse des pores du support vers des sites internes plus profonds. Ce dernier processus intervient fréquemment aux fortes charges et concentrations. La figure III. 9 montre que la pente la plus

importante correspond à un pH égal à 9,2. Par conséquent, la valeur optimale du pH d'imprégnation correspond à 9,2.

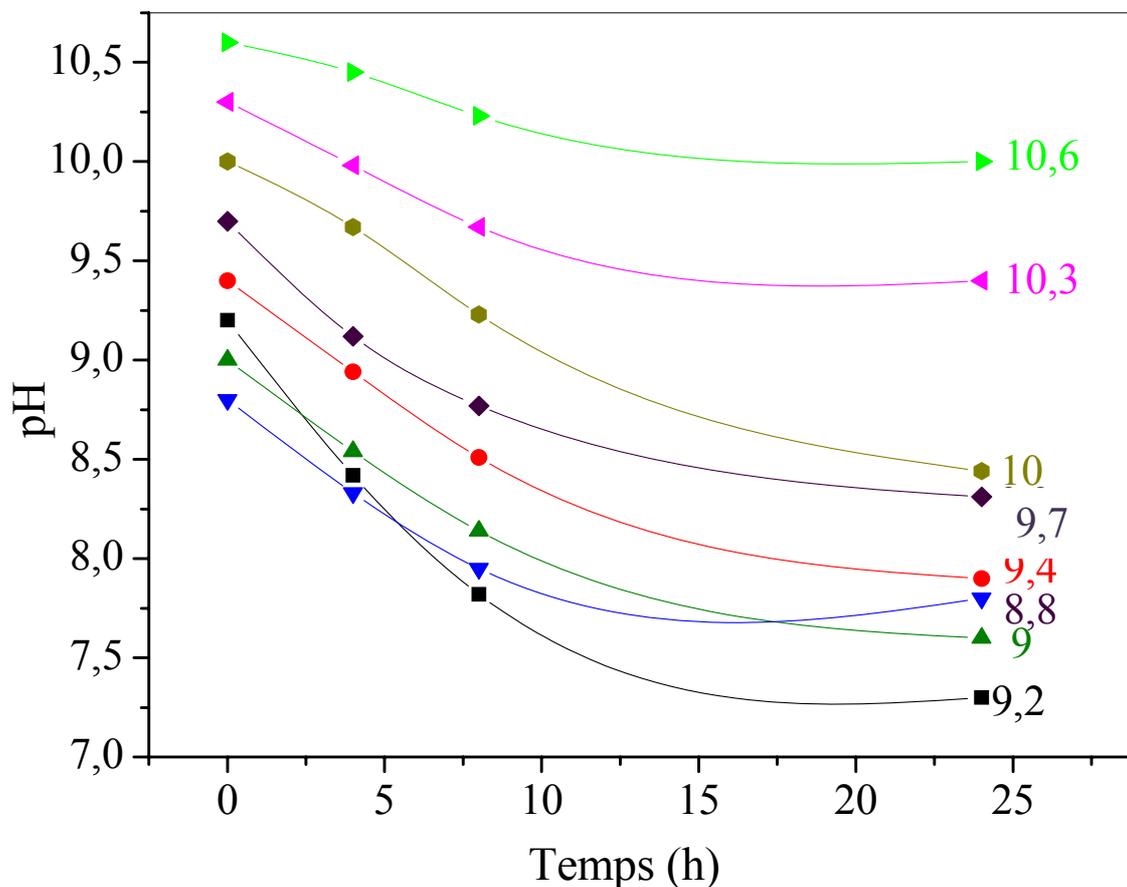


Figure III. 9 : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> pour divers pH initiaux.

### III.1.2. Propriétés morphologiques et structurales des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>

#### a) Microscopie Electronique à balayage

L'observation en microscopie électronique à balayage du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> après imprégnation montre une morphologie différente de celle du support seul (Figure III. 10). Cette figure montre un ensemble de petits grains de taille homogène de l'ordre de 0,5 μm. Notons que, contrairement à Au/TiO<sub>2</sub> imprégné aucun grain brillant n'est observé.

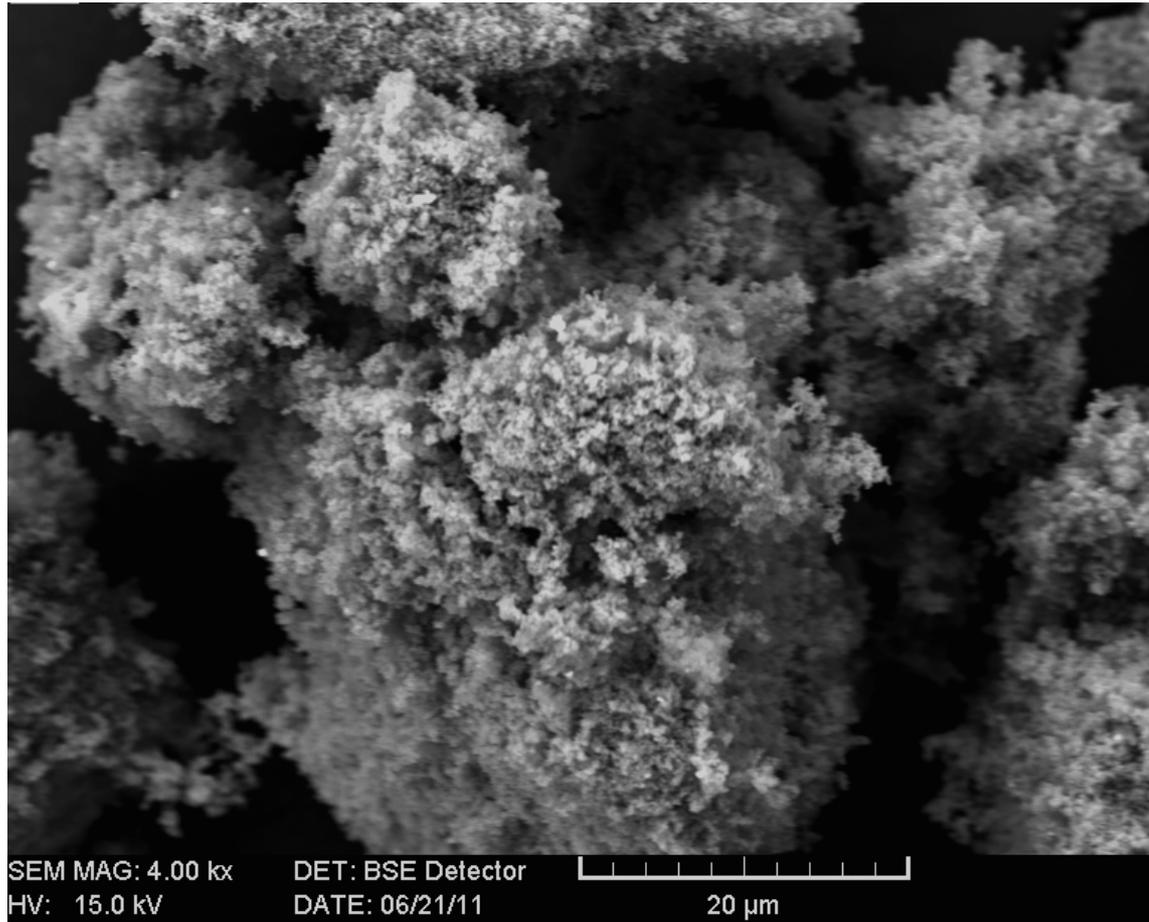


Figure III. 10: Micrographie MEB d'un échantillon Ag/TiO<sub>2</sub> après imprégnation.

### **b) Etude structurale de Ag/TiO<sub>2</sub>**

Après l'étape d'imprégnation, le spectre DRX de Ag/TiO<sub>2</sub> (Fig. III.1.1) est similaire à celui du support seul. En effet, aucun pic caractéristique de Ag, ou d'une phase mixte (Ag-TiO<sub>2</sub>) n'est observable, ce qui suggère qu'elle la phase formée n'est pas bien cristallisée ou qu'elle a une dispersion en dessous du seuil de détection des RX.

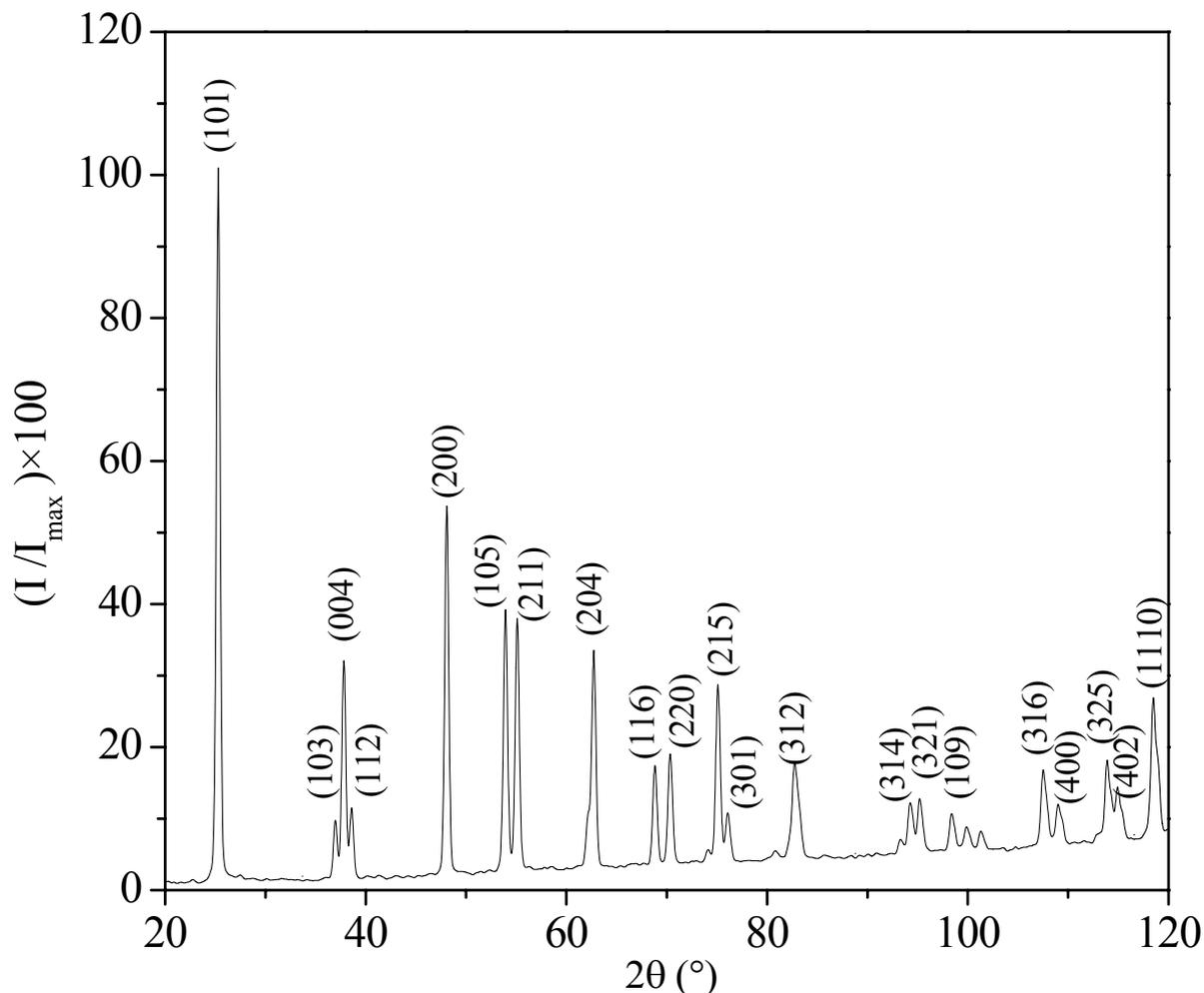


Figure III. 11 : Spectres DRX Ag/TiO<sub>2</sub> après l'étape d'impregnation pH = 9,2.

### III.2. Calcination

Après calcination, les grains des échantillons Ag/TiO<sub>2</sub> s'agglomèrent et ils deviennent friables. Un broyage à été nécessaire pour l'observation MEB.

#### a) Microscopie Electronique à Balayage

La micrographie du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> calciné (Figure III. 12) montre, en plus des porosités du support, la présence de très petites particules claires comme dans le cas du catalyseur Au/TiO<sub>2</sub>, de dimension voisine de 0.2 μm.

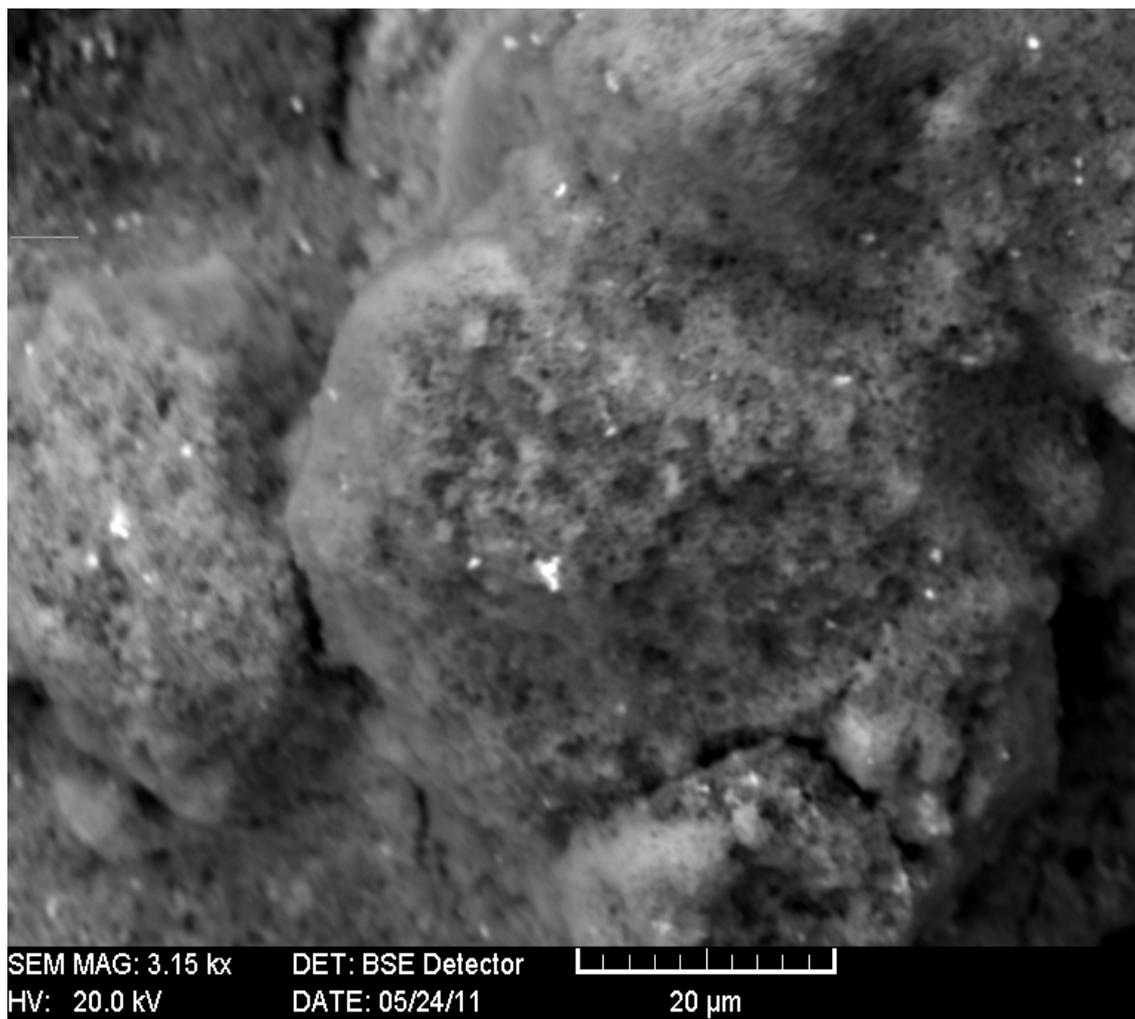


Figure III. 12: Micrographie MEB d'un échantillon Ag/TiO<sub>2</sub> pH = 9,2 après calcination à 250 °C.

#### a) Etude structurale de Ag/TiO<sub>2</sub>

Le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> calciné montre la présence de deux nouveaux pics par rapport au spectre du support seul (Figure III. 2). L'apparition de deux pics situés aux angles respectifs à  $2\theta = 44,09^\circ$  et  $64,14^\circ$ , indique la formation d'une nouvelle phase à base d'argent. Le fichier (JCPDS N°060-560) [73] permet d'attribuer ces pics à AgTi de structure tétragonale. Cette phase d'interaction métal-support résulte de l'introduction de l'argent adsorbé dans les premières couches de surface de TiO<sub>2</sub>.

Les paramètres de maille de AgTi reportés sur cette fiche sont :  $a = b = 4,104 \text{ \AA}$  et  $c = 4,077 \text{ \AA}$ . Une estimation de paramètre (a) à partir des deux pics de diffraction donne une valeur  $a = (4,120 \pm 0,006) \text{ \AA}$ , proche de celle du fichier JCPDS.

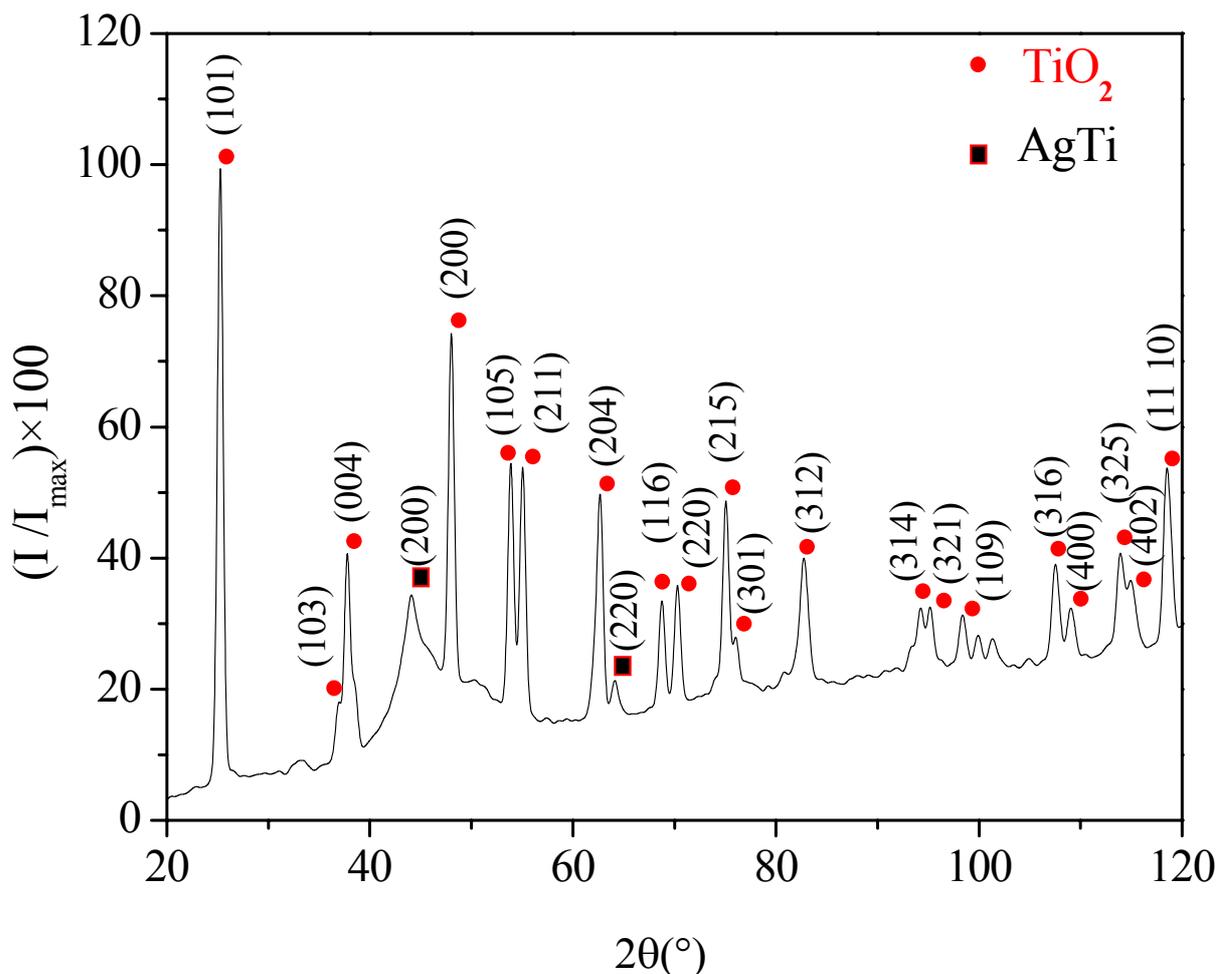


Figure III. 13: Spectres DRX Ag/TiO<sub>2</sub> après l'étape d'imprégnation pH = 9,2.

### III.3. Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanoparticules Ag/TiO<sub>2</sub>

La figure III. 14 représente le spectre de diffraction de rayons X du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> imprégné en comparaison avec ceux du catalyseur calciné (250, 350 et 500 °C).

Le spectre DRX correspondant au catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> imprégné ne présente que les pics caractéristiques du support seul (Figure III. 2) indiquant que l'étape d'imprégnation n'a pas conduit à un changement structural observable.

Après calcination de Ag/TiO<sub>2</sub>, un changement structural qui se traduit par l'apparition de deux pics, indique la formation d'une nouvelle phase à base d'argent, à savoir AgTi. La largeur des pics caractéristiques de cette phase indique que la calcination à 250 et 350 °C mène à la formation de particules de taille nanométrique. Le traitement thermique du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> à 500 °C provoque la disparition de la raie de diffraction située à  $2\theta = 64,14^{\circ}$

caractéristique de la phase AgTi et une légère diminution de la largeur du pic situé à  $2\theta = 44,09^\circ$ .

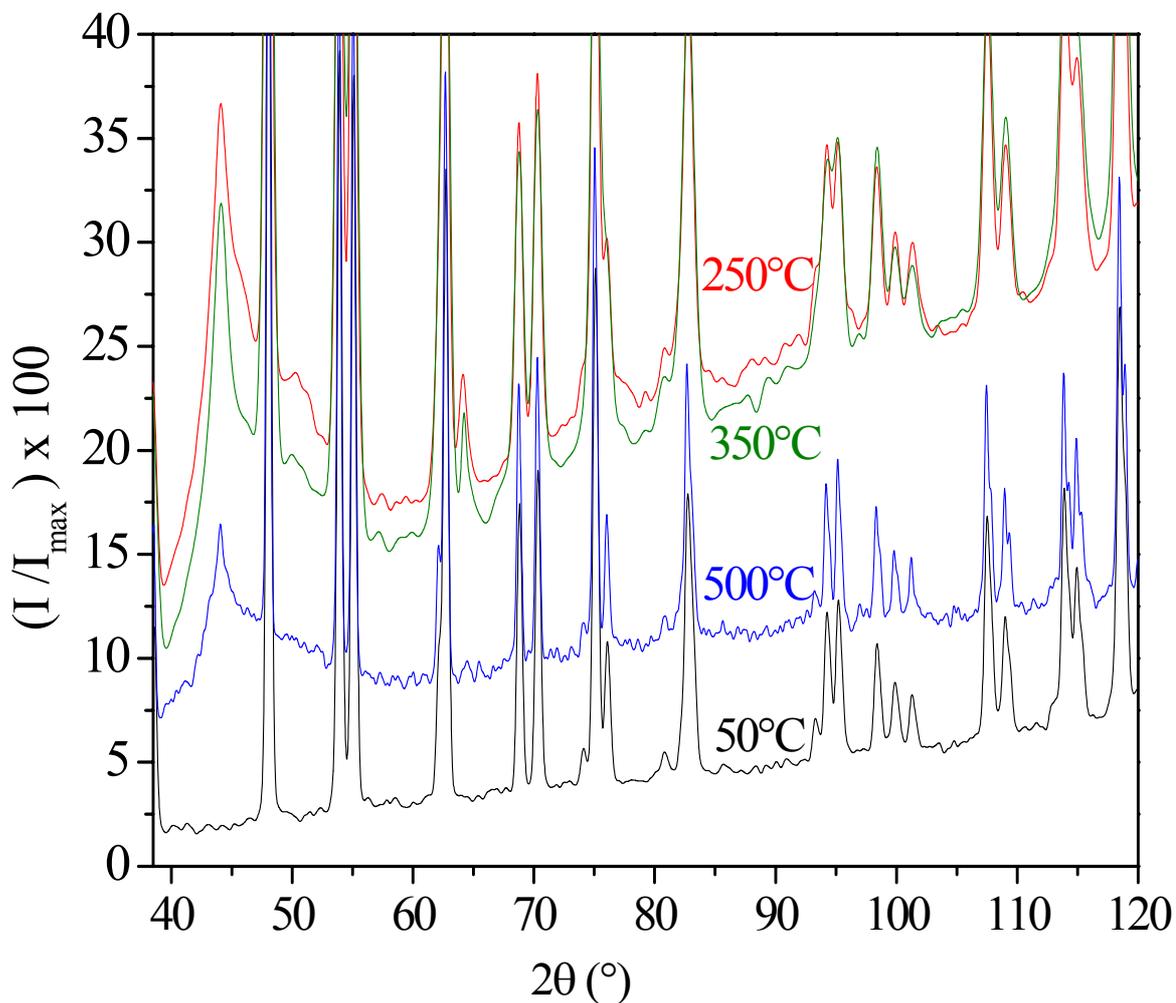


Figure III. 14: Comparaison entre les nanoparticules obtenues thermiquement sur des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> pH = 9,2.

La taille des particules,  $\Phi$  (nm), a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer (Eq. III. 1). Le pic situé à  $2\theta = 44,09^\circ$  a été utilisé en raison de son intensité appréciable.

Tableau III. 6. Taille des particules de l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub> estimée à partir du spectre DRX.

Température °C	$\beta$ (2 $\theta$ )	$\Phi$ (nm)
250	3,61	2,4
350	3,25	2,6
500	2,61	3,3

Ces résultats montrent que, contrairement à Au/TiO<sub>2</sub>, La taille des particules AgTi est du même ordre de grandeur ( $\approx 3$  nm) pour les trois températures.

#### IV. Etude Par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)

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.

##### IV.1. Spectre FTIR de l'oxyde de titane

Le spectre FTIR de l'oxyde de titane calciné est présenté sur la figure III. 15. En général, le domaine des hautes fréquences (3600-3200 cm<sup>-1</sup>) correspond aux vibrations OH, alors qu'aux fréquences plus basses il est possible de détecter les vibrations des liaisons Ti-O. En effet, Mc Devitt et *al.* [75] ont attribué les vibrations observées dans le domaine 800-400 cm<sup>-1</sup> aux fréquences d'élongation (stretching)  $\nu_{\text{Ti-O}}$  de la chaîne -[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-.

Larbot et *al.* [76] et Chhor et *al.* [77] ont scindé ce domaine de fréquence en deux sous domaines :

- $\nu = 653-550$  cm<sup>-1</sup>, domaine des fréquences d'élongation de la liaison Ti-O isolée.
- $\nu = 495-436$  cm<sup>-1</sup>, domaine des fréquences d'élongation de la liaison Ti-O engagé dans une chaîne -[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-.

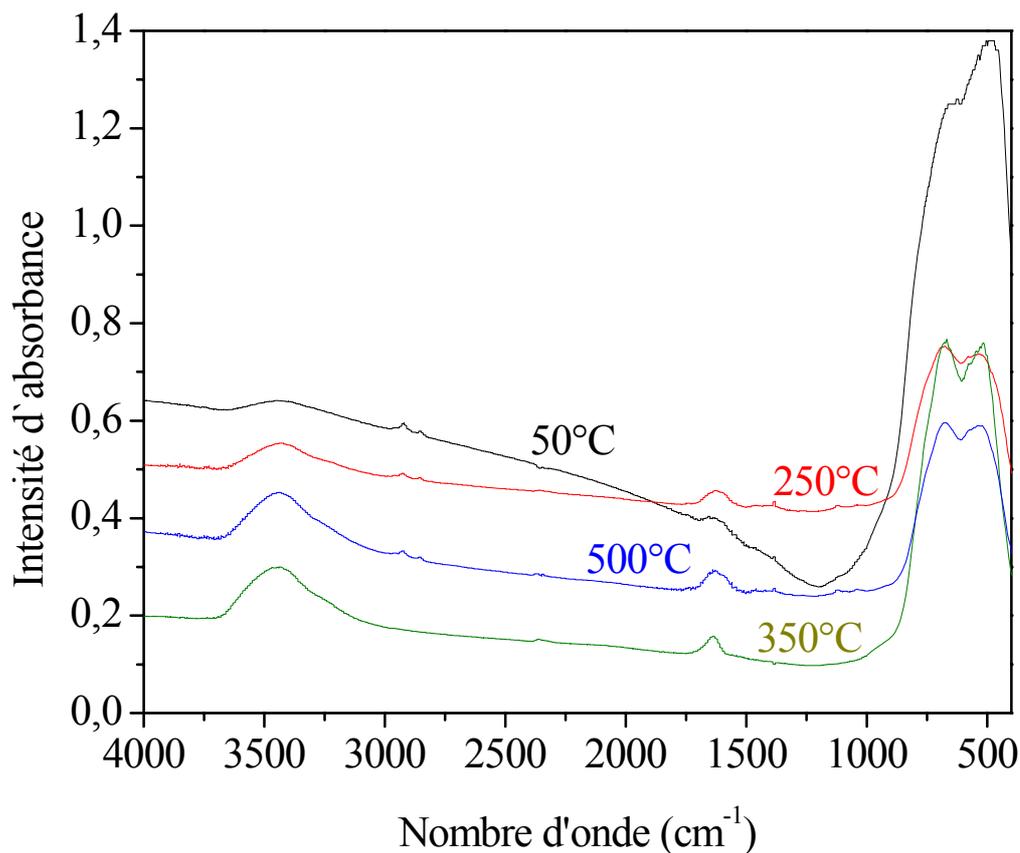


Figure III. 15 : Spectre FTIR de l'oxyde de titane calciné.

#### IV.2. Spectre FTIR de Au/TiO<sub>2</sub>

L'étude FTIR des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> a été effectuée dans la gamme de fréquence 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Les différentes absorptions sont regroupées dans le tableau III. 7. Les spectres des échantillons Au/TiO<sub>2</sub> respectivement traités à l'air à 50, 250, 350 et 500 °C, présentés dans la figure III. 16 sont différents de ceux du TiO<sub>2</sub> seul.

Ces spectres présentent des pics dont l'intensité varie selon la température du traitement thermique. Les types de groupements possibles sont les fonctions hydroxyles (OH) 3600-3200 cm<sup>-1</sup>[78]. Les vibrations des groupements Au-O et Au-Ti ne devraient pas être visibles dans le domaine de l'infrarouge moyen.

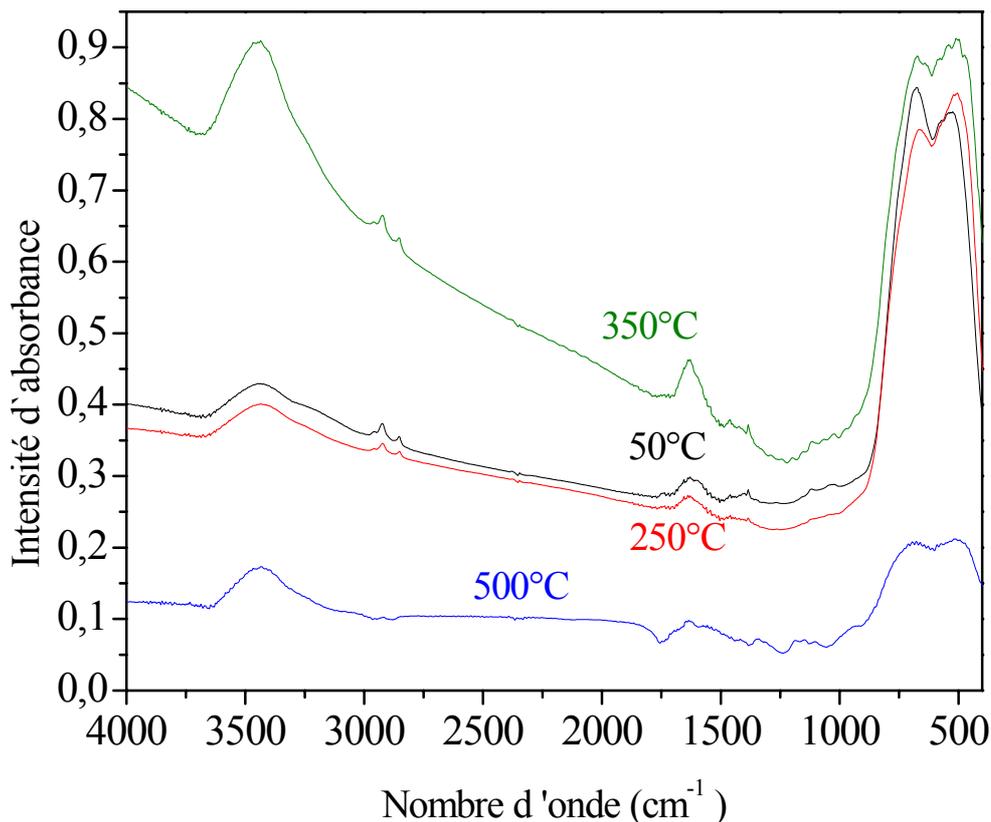


Figure III. 16 : Spectre FTIR des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> calcinés.

Le spectre FTIR de Au/TiO<sub>2</sub> présente deux bandes d'absorption situées dans les intervalles 3000-2800 cm<sup>-1</sup> et 1730-1571 cm<sup>-1</sup>. La première est due à l'élongation asymétrique du groupement O-H (2929 cm<sup>-1</sup>), la seconde correspond au mode de déformation de la liaison H-O-H (1629 cm<sup>-1</sup>) [78].

Nous constatons, en outre, la présence de trois bandes d'absorption situées aux nombres d'ondes : 1240, 1160 et 1080 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont assignées aux vibrations respectives de déformation de la liaison Ti-OH [78].

Les catalyseurs contenant les groupes NO<sub>2</sub>, tels que les nitros composés, nitrates, et nitramines, génèrent généralement des vibrations asymétriques et symétriques du groupe NO<sub>2</sub> dans la région de 1390-1300 cm<sup>-1</sup>. Sur la figure III. 17 nous avons porté le spectre agrandi dans l'intervalle 1400-1300 cm<sup>-1</sup> de Au/TiO<sub>2</sub> calciné à T = 350 °C. Nous constatons la présence d'un pic d'absorption situé à 1385 cm<sup>-1</sup>. Celui-ci confirme la présence en surface d'un groupement nitrate (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>,...) [76].

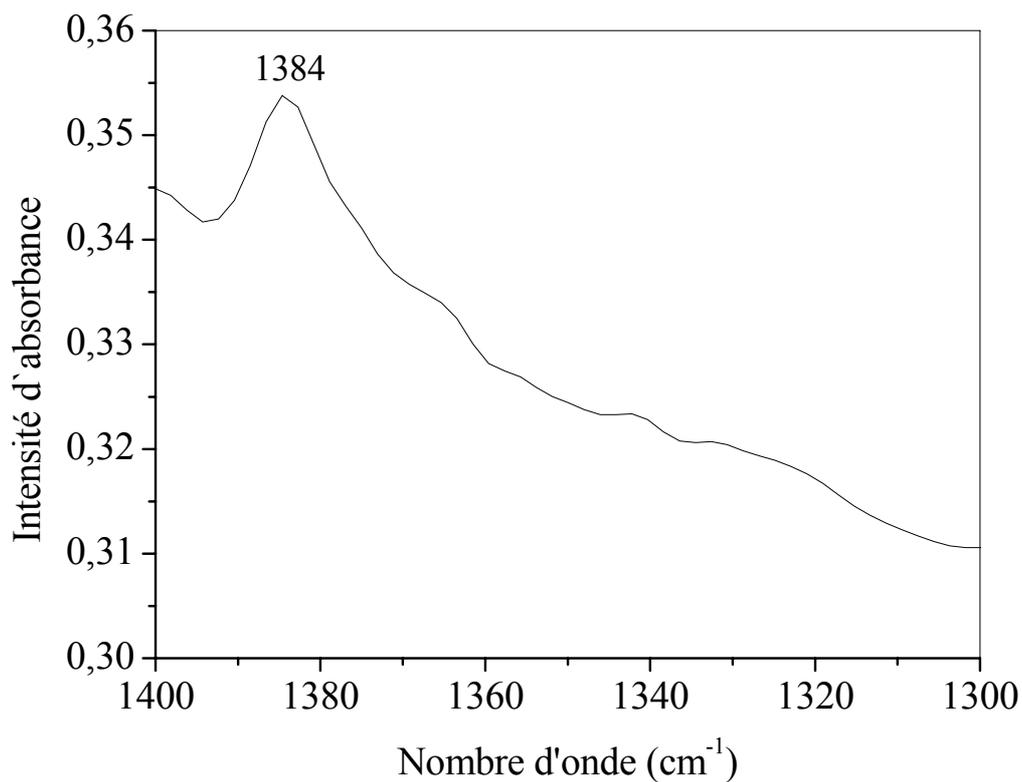


Figure III. 17: Zoom sur le spectre FTIR de catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> calciné à T = 350 °C dans l'intervalle 1400-1300 cm<sup>-1</sup>.

Tableau III. 7: Identification des fréquences de vibration des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>.

v (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3400	Elongation asymétrique de Ti-OH
2929	Elongation asymétrique des liaisons O-H
1629	Déformation des liaisons H-O-H
1384	Déformation NO <sub>2</sub>
1260-1048	Déformation des liaisons Ti-OH
800-400	Elongation symétrique des groupements Ti-O

IV.3. Spectre FTIR de Ag/TiO<sub>2</sub>

La figure III. 18 montre les spectres FTIR dans la gamme de fréquence 4000-400 cm<sup>-1</sup> des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>. Les différentes absorptions sont regroupées dans le tableau III. 8. Ces spectres traités respectivement à l'air à 50, 250, 350 et 500 °C.

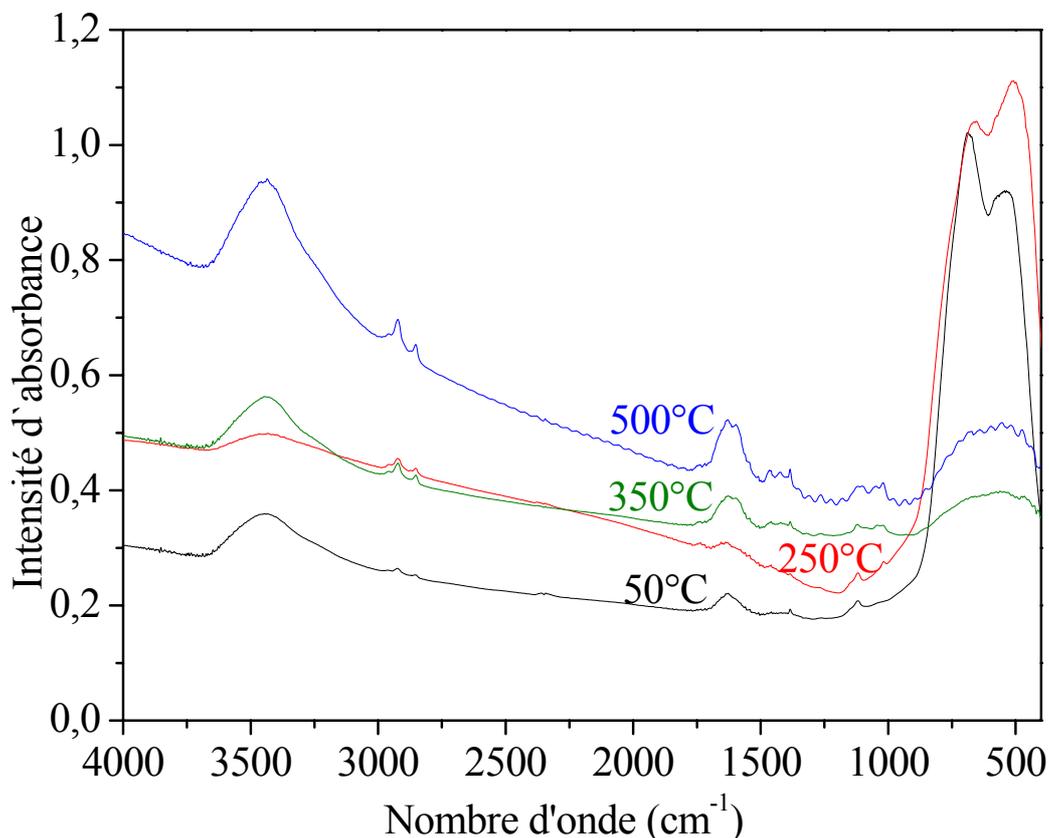


Figure III. 18 : Spectre FTIR des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> calcinés.

L'allure générale des spectres correspondant aux catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> à T = 50 °C et T = 250 °C est essentiellement due à l'oxyde de titane, et aux groupements OH. Les bandes situées à 3391 et à 1116 cm<sup>-1</sup> sont respectivement dues à l'élongation et la déformation des groupements OH dans l'eau adsorbée en surface [78].

Sur la figure III. 19 nous avons porté le spectre agrandi dans l'intervalle 1400-1300 cm<sup>-1</sup> de Ag/TiO<sub>2</sub> calciné à T = 500 °C. Nous constatons la présence de deux pics d'absorption, situés respectivement à : 1386 et 1365 cm<sup>-1</sup>. Ces pics montrent la présence en surface de groupements nitrés (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>,...) [76].

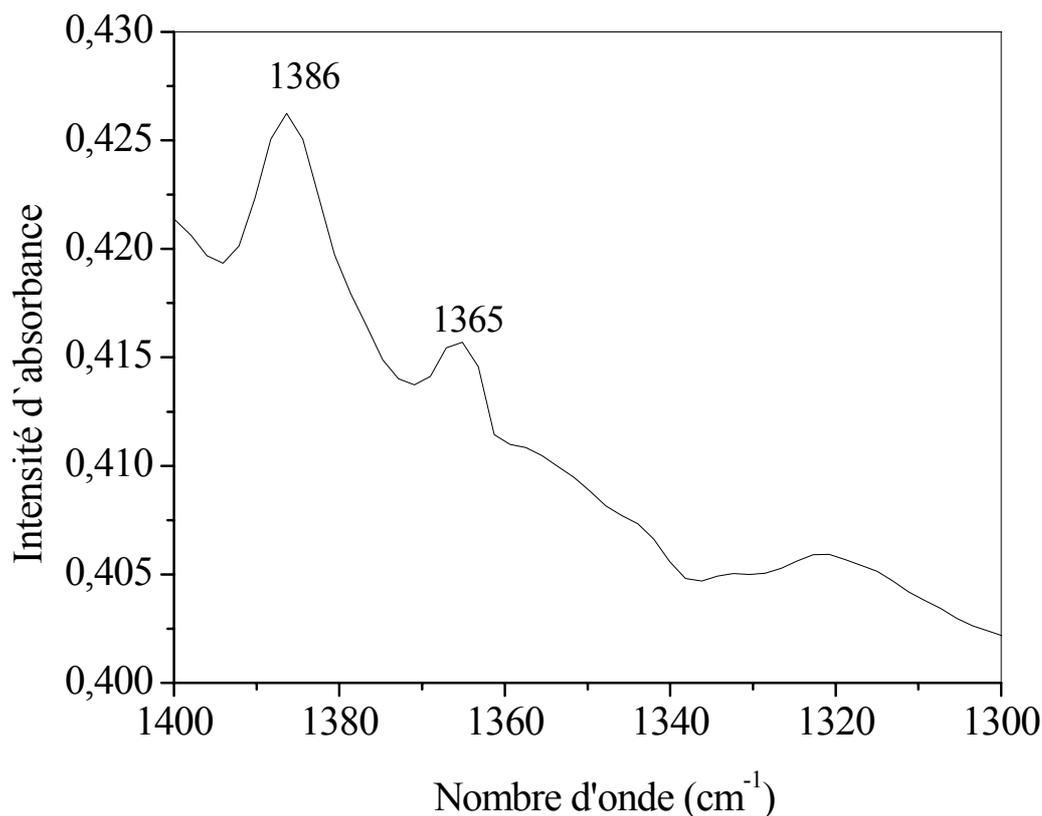


Figure III. 19 : Zoom sur le spectre FTIR de catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> calciné à T = 500 °C dans l'intervalle 1400-1300 cm<sup>-1</sup>.

De même, si on porte sur la figure III. 20 le spectre agrandi dans l'intervalle 680-400 cm<sup>-1</sup>. Nous constatons la présence de deux domaines d'absorption centrés respectivement sur : 656- 566 et 493-456 cm<sup>-1</sup>. Le premier domaine d'absorption est dû aux élongations des liaisons Ti-O des molécules simples, alors que le deuxième est dû aux élongations des liaisons Ti-O caractéristiques de la formation du pont Ti-O-Ti [79]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Larbot et *al.* [76] et Chhor et *al.* [77].

L'apparition dans le cas de Ag/TiO<sub>2</sub> de quatre pics résolus, à la place des deux bandes observées dans le cas de TiO<sub>2</sub> seul, indique la présence de Ag dans le voisinage de Ti.

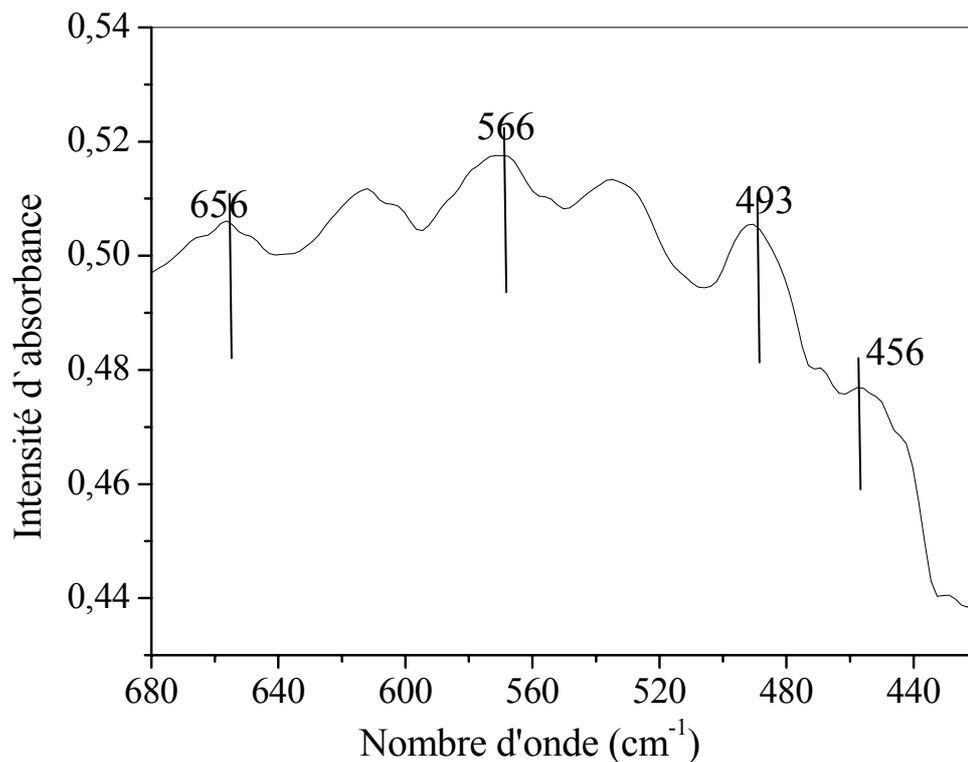


Figure III. 20 : Zoom sur le spectre FTIR de catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> calciné à T = 500 °C dans l'intervalle 680-400 cm<sup>-1</sup>.

Tableau III. 8: Identification des fréquences de vibration Ag/TiO<sub>2</sub>.

v (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3391	Elongation asymétrique de Ti-OH
3000-2800	Elongation asymétrique des liaisons O-H
1793-1487	Déformation des liaisons H-OH
1386-1365	Déformation de NO <sub>2</sub>
1116	Déformation des liaisons Ti-OH
660	Elongation de Ti-O

Un déplacement de bandes de vibration vers les plus faibles nombre d'ondes a été observé dans le cas de Ag/TiO<sub>2</sub> par rapport à TiO<sub>2</sub> seul. Ce shift a été relié à l'importance de l'interaction métal/oxyde, à l'engagement d'une proportion estimable du titane de surface dans la liaison Ag-Ti.

Dans le cas de Au/TiO<sub>2</sub>, les bandes de vibration de Ti-OH sont situés aux même nombre d'onde que TiO<sub>2</sub> seul. Ceci est compréhensible dans la mesure où l'interaction métal/support est faible dans ce cas.

## **VI. CONCLUSION**

Dans ce chapitre nous avons montré l'impact de l'étape d'adsorption du précurseur métallique sur les propriétés des nanoparticules d'or et d'argent. En effet, d'une part, l'interaction par échange ionique permet une fixation homogène de précurseurs métalliques sur l'oxyde de titane. Les conditions de fixation du précurseur métallique sur l'oxyde de titane sont optimisées. Ces conditions confèrent une grande dispersion de l'or et de l'argent. La calcination des catalyseurs à base d'or supporté sur l'oxyde de titane, permettent d'obtenir des nanoparticules d'or de taille de l'ordre de 3 nm, avec une distribution régulière à la surface du support. Dans le cas des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> après la calcination nous avons mis en évidence la formation de la phase AgTi de structure tétragonale. La taille des particules est de l'ordre de 3 nm.

# ***CONCLUSION GENERALE***

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.

Au cours de ce travail, notre but était l'élaboration des nanoparticules d'or et d'argent déposés sur oxyde de titane, préparées par échange ionique suivi d'une calcination. Diverses techniques sont utilisées pour la caractérisation des échantillons aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, FTIR).

Dans une première étape, nous avons recherché les conditions optimales de fixation du précurseur métallique ( $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ). Ces conditions correspondent à l'établissement d'une interaction électrostatique entre le métal et le support. L'influence de divers facteurs (concentration, charge, pH) en rapport avec l'état de surface du support est étudiée. Nous avons trouvé un pH supérieur au point isoélectrique situé respectivement à 9,4 et 9,2 pour  $\text{Au/TiO}_2$  et  $\text{Ag/TiO}_2$ .

La cinétique d'adsorption du précurseur métallique par le support a été suivie par mesure du pH en fonction du temps de contact support/solution. Ces résultats montrent que la fixation du précurseur métallique sur le support s'effectue en effet par échange ionique pendant le temps d'imprégnation. La microscopie électronique à balayage montre le changement de morphologie du support après imprégnation.

Dans une seconde étape les échantillons sont calcinés à diverses températures ( $T = 250$ ,  $350$ , et  $500$  °C). La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence, après l'étape d'imprégnation du support par le précurseur métallique dans le cas des catalyseurs  $\text{Au/TiO}_2$ , la présence de la phase Au de structure cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 4,078$  Å. La formation de cette phase après introduction de l'or dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  et après calcination montre que l'interaction métal/support n'est pas très importante dans ce cas. Lorsque les échantillons sont calcinés, des nanoparticules du même type sont formées à  $250$  °C, de taille de l'ordre de 3 nm. A une température supérieure, leur taille augmente suite au phénomène de coalescence.

## *Conclusion générale*

Dans le cas des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C, la diffraction des rayons X confirme la formation de la phase AgTi de structure tétragonale. La taille des particules est de l'ordre de 3 nm. Celle-ci n'a été observée que pour un pH de l'ordre 9,2 ; pour lequel l'adsorption de l'argent sur TiO<sub>2</sub> est optimale. Lorsque les échantillons sont calcinés à 350 et 500 °C, des nanoparticules du même type et de même ordre de grandeur sont formées.

La spectrométrie FTIR a permis d'observer les bandes de vibration des liaisons Ti-O, Ti-OH et Ti-O-Ti. Un déplacement des bandes de vibration vers les plus faibles nombre d'ondes a été observé dans le cas de Ag/TiO<sub>2</sub> comparé à TiO<sub>2</sub> seul. Ce shift a été relié à l'importance de l'interaction métal/oxyde et à l'engagement d'une proportion estimable du titane de surface dans la liaison Ag-Ti.

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

## ***REFERENCES***

- [1] C. Kumar, Biological and Pharmaceutical Nanomaterials. Nanotechnologies for life science, Ed. C. Kumar. Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [2] V.P. Torchilin, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (14), 1532 (2006).
- [3] P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 31(5), 331(1979).
- [4] R.H. Muller, K. Mader, S. Gohla, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50 (1), 161 (2000).
- [5] H.L. Wong, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 59 (6), 491 (2007).
- [6] Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, *Anal. Chem.*, 79 (6), 2221 (2007).
- [7] W.J. Parak, W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, *Nanotechnology*, 14 (7), 15 (2003).
- [8] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, *Appl. Catal B Environ.*, 72, 304 (2007)
- [9] J.L. Yan, M.C. Estqvez, J.E. Smith, K. Wang, L. Wang, W. Tan, *Nano Today*, 2 (3), 44 (2007).
- [10] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, *Science*, 307 (5709), 538 (2005).
- [11] W.B. Cai, X. Chen. *Nano Letters*, 6 (4), 669 (2006).
- [12] D. Charlac'h, Y. Hemery «Etude prospective sur les nanomatériaux» DIGITIP synthèse, France (2004).
- [13] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun «Nanocomposite Science and Technology» Wiley – VCH (2003).
- [14] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2005).
- [15] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2006).
- [16] G. Schmid «Nanoparticules: from theory to application » Wiley-VCH (2004).
- [17] P.C. Poole, F.J. Owens «Introduction to Nanotechnology» Wiley – Interscience Eds., New Jersey (2003).
- [18] C. D'ORLEANS, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg 1 (2003).
- [19] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami, *J. Mater. Sci.*, 32, 1229 (1997).

- [20] C. J. Brinker and G. W. Scherrer «Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing» Academic press (1990).
- [21] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. Elsayed, *Chem. Rev.*, 105, 4 (2005).
- [22] K.J. Klabunde «Nanoscale Materials in Chemistry» Wiley – Interscience Eds., New York (2001).
- [23] 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, *Sol. State Com.*, 105, 403 (1998).
- [24] 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.*, 303 (1999).
- [25] H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, H. L. Hang, S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3396 (1999).
- [26] P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 3, 1315 (2003).
- [27] L. François, thèse de Docteur en Science, Université de Paris Sud XI (2000).
- [28] S. Tanaka, Z. Aspanut, H. Kurita, C. Toriyabe, Y. Hatuskade, S. Katsura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300, 315 (2006).
- [29] B. Halford «A Silver Bullet for Infections?» *Chemical and Engineering News*, 35 (2006).
- [30] D. R. Larson, *Science*, 300, 1434 (2003).
- [31] R. Hardman, *Environmental Health Perspectives*, 114, 2 (2006).
- [32] L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 90 (12), 2555 (1986).
- [33] J.P. Nozières, La spintronique, Grenoble (2006). [http://Spintronique\\_EncyclUniversa.pdf](http://Spintronique_EncyclUniversa.pdf)
- [34] S. Chettibi, thèse de doctorat, Université de Constantine (2006).
- [35] J.C. Maxwell Garnett, *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Serie B 203, 385 (1904).
- [36] J. Homola, *Chem. Rev.*, 108, 462 (2008).
- [37] M. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 104, 293 (2004).
- [38] M. Hu, J.Y. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. D. Li, M. Marquez, Y. N. Xia, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1084 (2006).
- [39] C. Wang, Z. Ma, T. Wang, Z. Su, *Adv. Func. Mater.*, 16, 1673 (2006).
- [40] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc.*, 147, 145 (1857).

- [41] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, 54, 381 (1999).
- [42] G. Mie, *Annalen der Physik*, 25 (3), 377 (1908).
- [43] N. Dung, thèse de doctorat Université Claude Bernard-Lyon1 (2006).
- [44] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 44 (1997).
- [45] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, 281 (1998).
- [46] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*; 103, 7634 (2002).
- [47] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, 695 (1991).
- [48] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 227 (1995).
- [49] B. Palpant «Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation» *Gold Bulletin* 38 (3), (2005).
- [50] J. Hainfeld, M.J. O'Connor, F.A. Dilmanian, D.N. Slatkin, D.J. Adams, H.M. Smilowitz, *Micro-CT Phys. Med. Biol.*, 49, 309 (2004).
- [51] X. Teng, W.J. Parak, T. Pellegrino, C. Plank, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1093 (2008).
- [52] W. Djeghboub, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [53] E. Gachard, thèse de doctorat Université bordeaux I (1996).
- [54] A.H. Souici, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [55] A. Kimouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [56] A. Fujishima, X. Zhang, Donald A. Tryk, *Surface Science Reports* 63. 515 (2008).
- [57] H. Perron, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [58] C. Pighini, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [59] F. Bosc, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [60] J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, *Landolt-Börnstein* 6 II (8), Springer Verlag, Berlin (1965).
- [61] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. H. Klemenz, J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6716 (1996).
- [62] R.J.G. Clark «The chemistry of titanium and vanadium» Elsevier, New York (1968).
- [63] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 1358 (2004).

- [64] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.*, 59, 3820 (2005).
- [65] Y. Hu, H. Tsai, C. Huand, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 291 (2003).
- [66] M. Grätzel, CRC press: Boca Raton, Fl (1989).
- [67] P. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 3234 (2003).
- [68] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 148 . B24 (2001).
- [69] B. O'regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [70] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3664 (2004).
- [71] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, *Nature Mater.*, 2, 29 (2003).
- [72] D. Nibou, Thèse de Doctorat, Alger (1999).
- [73] JCPDS - (ICDD) International Centre for Diffraction Data (2001).
- [74] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, 37, 724 (2004).
- [75] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Harutay, *J. Catal.*, 202, 256 (2001).
- [76] N.T. Mc Devitt, W.L. Baun, *Spectrochimica Acta*, 20, 799 (1964).
- [77] A. Larbot, I. Laaziz, J. Marignan, J.F. Quinson, *Non-crystal Solids*, 157 (1992).
- [78] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Pommire, *Mat. Chem. Phys.*, 32, 249 (1992).
- [79] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.*, 700, 175 (2004).

# **Elaboration and study of nanoparticles gold and silver supported on titanium oxide**

## **Abstract**

The present work examines gold and silver nanoparticles supported on titanium oxide and prepared by impregnation with ionic exchange. Firstly, the conditions of fixing the metal precursor on titanium oxide are optimized. Secondly, the samples are calcined at various temperatures ( $T = 250, 350$  and  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Many experimental techniques, such as SEM, XRD and FTIR are used for the characterization of the samples at different steps of their elaboration.

After calcinations, a change in morphology of the oxide titanium grains is observed by Scanning Electron Microscope. The X-rays diffraction reveals the formation of gold nanoparticles with sized  $3\text{ nm}$  in the case of  $\text{Au/TiO}_2$  calcined at  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . However, in the case of  $\text{Ag/TiO}_2$ , mixed  $\text{AgTi}$  nanoparticles with similar size are observed. At higher temperature, the size of  $\text{Au}$  nanoparticles increases as a result of coalescence phenomenon, whereas,  $\text{AgTi}$  nanoparticles size remain roughly the same. FTIR spectrometry allowed the observation of vibration bands :  $\text{Ti-O}$ ,  $\text{Ti-OH}$  and  $\text{Ti-O-Ti}$ . A shift of these bands, to lower energies, is observed in  $\text{Ag/TiO}_2$  in comparison to  $\text{TiO}_2$ .

**Key words:** Nanoparticules ;  $\text{Au}$  ;  $\text{Ag}$  ;  $\text{TiO}_2$  ;  $\text{AgTi}$  ; Metal/Support interaction.

## تحضير ودراسة نانوجزيئات الذهب والفضة المحمولة على أكسيد التيتان

### ملخص

في هذا العمل نهتم بدراسة تجمعات الذهب والفضة المحمولة على أكسيد التيتان, المحضرة عن طريق التبادل الأيوني, في المرحلة الأولى تم تثبيت الأيونات المعدنية على أكسيد التيتان أما في المرحلة الثانية تكلس العينات في درجات حرارة مختلفة : 250 , 350 و 500 م. وقد استعملت عدة طرق تجريبية لدراسة مميزات المحفزات في مختلف مراحل التحضير المجهر الإلكتروني الماسح (MEB), انعراج الأشعة السينية (DRX), أشعة تحت الحمراء (FTIR).

بعدما تكلس العينات نلاحظ باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح تغير مورفولوجية حبيبات أكسيد التيتان أما انعراج الأشعة السينية فقد أثبت تشكل جزيئات نانومترية من الذهب ذات أبعاد من رتبة 3 nm عند استعمال المحفز Au/TiO<sub>2</sub> في درجة الحرارة 250 م أما في حالة المحفز Ag/TiO<sub>2</sub> ساهمت درجة الحرارة في تشكيل جزيئات نانومترية مشتركة Ag-Ti لها نفس أبعاد جزيئات الذهب المتشكلة وعند درجات حرارة أعلى يزيد حجم جزيئات الذهب وفق ظاهرة التجمع أما جزيئات Ag-Ti فتبقى بنفس الحجم . يبين طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المحفزات وجود حزم مميزة لاهتزازات Ti-O- Ti-O , Ti-OH و Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. نلاحظ انزياح هذه الحزم بتوتر ضعيف جدا في حالة المحفز Ag/TiO<sub>2</sub> مقارنة مع TiO<sub>2</sub> وحده.

**الكلمات المفتاحية :** نانوجزيئات ; Au ; Ag ; Ag-Ti, TiO<sub>2</sub> ; محفزات.

## Résumé

Dans ce travail, nous portons notre intérêt à l'étude et élaboration de nanoparticules d'or et d'argent supportée sur l'oxyde de titane, préparés par imprégnation avec échange ionique. Dans une première étape, les conditions de fixation du précurseur métallique sur l'oxyde de titane sont optimisées. Dans une seconde étape, les échantillons sont calcinés à diverses températures ( $T=250, 350$  et  $500$  °C). Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des catalyseurs aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, FTIR).

Après calcination, un changement de morphologie des grains d'oxyde titane a été observé par Microscope Electronique à Balayage. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formations des nanoparticules d'or de taille de l'ordre de 3 nm dans le cas de Au/TiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C. Cependant, dans le cas de Ag/TiO<sub>2</sub> des nanoparticules mixte AgTi de même dimension sont formées. A plus haute température, la taille des nanoparticules Au augmente suite au phénomène de coalescence, alors que celle de AgTi reste, du même ordre de grandeur. La spectrométrie FTIR a permis d'observer les bandes de vibration des liaisons Ti-O, Ti-O-Ti, et Ti-OH. Un déplacement de bandes de vibration vers les plus faibles nombre d'ondes a été observé dans le cas de Ag/TiO<sub>2</sub> à TiO<sub>2</sub> seul.

Les résultats du présent travail indiquent que dans les catalyseurs étudiés l'interaction Au-TiO<sub>2</sub> est beaucoup plus faible que l'interaction Ag-Ti.

**Mots clés:** Nanoparticules ; Au ; Ag ; TiO<sub>2</sub> ; Au-Ti, AgTi, itération Métal/Support.