

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude  
Pour obtention de diplôme de master

17,540

720



Filière : Chimie



**Spécialité : Chimie Physique et Analytique**

*Présenté par :*

**Riadh KHALED  
Ali BOUCHEROUK**

=====

**Préparation et Caractérisation des nanoparticules  
Métalliques d'argent**

=====

Sous la Direction de :

**Dr . A. BOUDJAHM**



# *Remerciement*

*Nous tenons à remercier notre dieu, tout puissant pour son aide et le courage qu'il nous donnait, pour surmonter toutes les difficultés durant nos années d'études et de nous avoir aidé à élaborer ce modeste mémoire.*

*nous remercions particulièrement*

*Le Dr : A. BOUDJAHÈM qui nous fait l'honneur de nous encadrer tout au long de notre travail, ainsi que tous les autres enseignants qui donnent beaucoup d'encouragement.*

*Nous remercions toutes les personnes qui ont participés de*

*loin ou de près à l'élaboration de ce travail.*



## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

## Chapitre I : généralité sur les nanoparticules

1- Définition des nanomatériaux.....	2
2- Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	2
2-1- atome et énergie et de surface.....	3
3- Les solutions colloïdales.....	3
3-1- définition.....	3
3-2- méthodes de préparation.....	4
3-3- nucléation et croissance des nanoparticules.....	4
3-4- mode de stabilisation.....	5
3-4-1- stabilisation stérique.....	5
3-4-2- stabilisation électrostatique.....	6
3-4-3- stabilisation électrostérique.....	7
3-5- avantages et inconvénients de l'utilisation d'une suspension colloïdale.....	7
4- Les nanocatalyses.....	7
5- Les catalyseurs supportés.....	8
5-1- définition.....	8
5-2- intérêts.....	8
5-3- critères de choix.....	8
5-4- contraintes.....	9
6- Méthodes de synthèses de nanoparticule.....	9
6-1- synthèses par réduction chimique.....	9
6-2- synthèses sono chimique.....	10



6-3- synthèses électrochimique .....	12
6-4 -synthèses photochimique.....	13
Chapitre II : Partie expérimentale	
1- Réactifs.....	15
2- Préparation des nanoparticules métalliques.....	15
2-1- réduction des ions métalliques $Ag^+$ .....	15
2-2- lavage et séchage.....	15
3- Diffraction des rayons x.....	15
4- Microscopie électronique à balayage(MEB).....	16
5- FTIR.....	18
6- Réactivité, décomposition de l'hydrazine.....	18
7- Etude cinétique de la réduction des ions métalliques $Ag^+$ en solution aqueuse.....	19
8- Etude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des particules métalliques $Ag^0$ .....	19
Chapitre III : Résultats et discussion	
1- Etude de formation des nanoparticules métalliques d'argent.....	20
2- Eude structurale : DRX et MEB.....	21
3- FTIR des particules métalliques $Ag^0$ .....	23
4- Effet de la concentration des ions $Ag^+$ sur les tailles des particules.....	24
5- Réactivité des nanoparticules ( $Ag^0$ ).....	25
5-1- effet de la température sur la vitesse spécifique.....	25
5-2- effet de la masse du catalyseur utilisé dans la réaction sur la vitesse spécifique.....	27
6 Etude cinétique.....	27
7- Energie d'activation.....	29
Conclusion	



## Liste Des Figures

<b>Figure1:</b> Fraction d'atome se trouvant à la surface d'une particule de Palladium	P 2
<b>Figure2 :</b> situation des solutions colloïdales	P 3
<b>Figure 3.</b> Mécanisme de croissance des nanoparticules	P 4
<b>Figure 4.</b> Stabilisation stérique de nanoparticule	P 5
<b>Figure 5.</b> Mécanisme de stabilisation de nanoparticule par stabilisation électrostatique	P 5
<b>Figure 6.</b> Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique	P 9
<b>Figure 7.</b> Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques	P 10
<b>Figure 8.</b> Etapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie	P 11
<b>Figure 9.</b> Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie	P 12
<b>Figure 10.</b> Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres	P 16
<b>Figure 11.</b> Schéma de principe du Microscope électronique à balayage	P 17
<b>Figure 12.</b> Vitesse de réduction des ions $Ag^+$ en solution aqueuse à la température ambiante	P 20
<b>Figure 13.</b> Spectre DRX des particules métalliques d'argent ( $Ag_2$ ).	P 21
<b>Figure 14.</b> Image MEB des particules métalliques d'argent	P 22
<b>Figure 15.</b> Spectre IR des particules métalliques $Ag^0$ ( $Ag_1$ ).	P 23
<b>Figure 16.</b> Effet de la concentration des ions $Ag^+$ sur la taille des particules	P 24
<b>Figure 17.</b> Effet de la température sur la vitesse spécifique pour le catalyseur $Ag_1$	P 25
<b>Figure 18.</b> Effet de la température sur la vitesse spécifique pour le catalyseur $Ag_4$ .	P 26
<b>Figure 19.</b> Détermination de l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazine à la température $80^\circ C$	P 28
<b>Figure 20.</b> Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur $Ag_1$	P 29
<b>Figure 21.</b> Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur $Ag_4$	P 30

## Liste des Tableau

Tableau 1. Effet de la concentration des ions $\text{Ag}^+$ sur la vitesse de réduction	P 21
Tableau 2. Effet da la concentration des ions $\text{Ag}^+$ sur la taille des particules	P 25
Tableau 3. Effet de la température sur la vitesse spécifique	P 27
Tableau 4. Effet de la taille des particules métalliques sur la vitesse spécifique	P 28
Tableau 5. Ordre et constante de vitesse de la réaction à la température 80°C.	P 28
Tableau 6. Effet de la taille des particules sur l'énergie d'activation	P 30

# Introduction



## Introduction

La synthèse des particules métalliques un-supportées et supportées sur des oxydes par différentes méthodes et de manière contrôlable, constitue un enjeu important des recherches actuellement effectuées en sciences des matériaux et en catalyse. Notre groupe de recherche récemment a préparé des nanoparticules métalliques (nickel, palladium et cuivre) par réduction de sels métalliques (utilisés comme précurseurs métalliques) par l'hydrazine (agent réducteur) en milieu aqueux à différentes températures. Ces nanoparticules métalliques montrent des performances catalytiques en hydrogénation du benzène très importante.

Généralement, les méthodes traditionnelles de chimie du solide, nécessitent l'utilisation de l'hydrogène moléculaire à haute température (300°C-400°C) pour la réduction des précurseurs métalliques. C'est la raison pour laquelle le travail qui a été effectué au laboratoire de recherche par notre équipe depuis quelques années sur la préparation des particules métalliques en combinant les méthodes et techniques de la chimie organique et de la chimie des solides.

Dans ce travail, nous avons préparé des particules métalliques d'argent par réduction de  $\text{AgNO}_3$  en milieux aqueux à la température ambiante. Ces particules métalliques d'argent ont été caractérisées par DRX, MEB et FTIR. Les propriétés catalytiques de ces particules obtenues ont été testées dans la décomposition de l'hydrazine à différentes températures. Les résultats obtenus montrent que les particules métalliques d'argent sont nanométriques avec une taille moyenne de 70 nm. Elles montrent aussi une forte réactivité en décomposition de l'hydrazine. La vitesse spécifique des particules métalliques dépend fortement de la température. En plus, l'étude cinétique conduit à un ordre zéro par rapport à l'hydrazine, qui est en bon accord avec les résultats trouvés sur les nanoparticules de palladium.

L'énergie d'activation des particules d'argent a été trouvée dans l'intervalle 16-20 Kcal/mol dans le domaine de température 30-80°C. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats trouvés sur les particules métalliques de platine et de palladium.

# **Chapitre I**

## **Nanoparticules métalliques**

## 1. Définition des nanomatériaux.

Un nanomatériau est un matériau pour lequel au moins l'une des places qui le composé a des dimensions inférieures à 100 nanomètres.

Une nanoparticule est une particule de taille inférieure à 100 nm dans les trois directions de l'espace.

Parmi les nanoparticules préparées, on trouve différents types :

1. Les particules quantiques (en anglais, quantum dots) : nanoparticules (en général de semi-conducteurs, mais aussi de métaux ou d'oxydes métalliques) suffisamment petites pour avoir un comportement quantique.

2. Les nanocristaux : nanoparticules constitués d'un seul cristal.

3. Les nanobaguettes (en anglais, nanorods) : nano-objets de forme allongé, avec une largeur de quelque dizaines de nanomètres et une longueur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

4. Les nano-fils (en anglais, nanowires) : structures monocristallines avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui peut aller de 500 nm jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . A ces échelles de taille, les nano-fils gardent encore des propriétés quantiques, c'est pourquoi ils sont parfois qualifiés de fils quantiques.

5. Les nanotubes : structures tubulaires de 1 ou 2 nm de diamètres et jusqu'à 1 mm de longueur. Les nanotubes les plus connus sont les nanotubes de carbone, qui peuvent être mono-feuillets (SWCNT, acronyme de l'anglais Single-wall carbon nanotubes) ou multi-feuillets (MWCNT, de l'anglais Multi-wall carbon nanotubes) selon le nombre de couches d'atomes de carbone qui constituent le cylindre.

## 2. Propriétés spécifiques des nanomatériaux :

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions. Elles sont à l'origine des nombreuses applications des nanomatériaux, dans plusieurs secteurs : l'environnement, le textile, les cosmétiques, l'électronique, le caoutchouc, les détergents,....etc.



Dan ce paragraphe, nous nous restreindrons à expliquer une parmi les principales propriétés des nanomatériaux : celles issues de la grande fraction d'atomes en surface.

### 2.1 Atomes et énergie de surface.

Lorsque la tailles des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la figure 1 reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la tailles la taille des particules diminue.



**Figure1:** Fraction d'atome se trouvant à la surface d'une particule de Palladium.

## 3. Les solutions colloïdales.

### 3.1 Définition.

Les colloïdes ou 'solutions colloïdales' sont des mélanges sous forme de liquides ou de gels qui contiennent des particules finement divisées en suspension. Ces nanoparticules ou objets colloïdaux sont des entités formées d'atomes, métalliques dans notre cas, et présentent une taille suffisamment petite pour que le mélange reste homogène. Leur dimension est comprise entre 2 et

200 nm selon Kolthoff. Ce sont intermédiaires entre les 'suspension' (particules de tailles supérieures à 200 nm) et les solutions 'vraies' (particules de tailles inférieures à 2 nm ) (figure2).

Taille ( $\mu\text{m}$ )							
0,0001	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000
Vraies solutions		Solutions colloïdales			Emulsions et suspensions		
Difficilement visible		Visible par MET			Visible par MEB		
Non retenue par papier filtre ordinaire				Retenue par papier filtre ordinaire			

**Figure2** : situation des solutions colloïdales

### 3.2 Méthodes de préparation.

Depuis 1990, la préparation et la stabilisation des suspensions colloïdales contenant des nanoparticules métalliques ont été beaucoup étudiées. Selon Aiken et Finke, la synthèse des colloïdes peut être réalisée en utilisant une des cinq principales méthodes suivantes :

La réduction chimique de sels métalliques. La réduction électrochimique de sels métalliques.

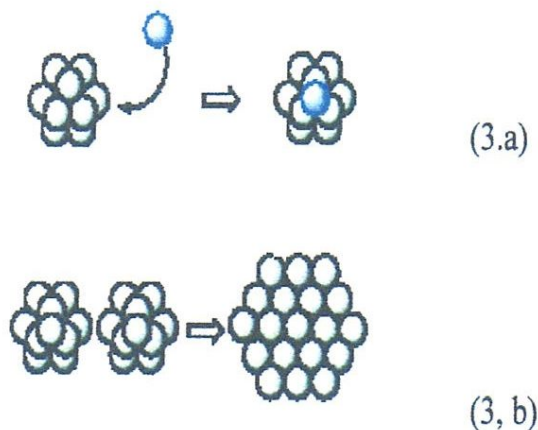
1. La décomposition thermique ou photochimique de précurseurs métalliques.
2. La réduction et le déplacement de ligands à partir de composés organométalliques.
3. La vaporisation métallique.

Il existe également d'autres techniques qui combinent certaines de ces cinq méthodes. Cependant, la méthode la plus utilisée est la réduction chimique de sels métalliques.

### 3.3 Nucléation et croissance des nanoparticules.

La distribution en taille d'une solution colloïdale dépend du mécanisme de croissance des nanoparticules. Deux mécanismes sont en compétition. Le premier consiste en une adsorption

d'atomes sur une particule déjà formée (figure 3.a) alors que le second résulte de la coalescence entre deux particules suite à leurs collisions dans la solution (figure 3.b).



**Figure 3.** Mécanisme de croissance des nanoparticules.

### 3.4 Mode de stabilisation.

Les nanoparticules en solution ne constituent pas un système thermodynamiquement stable. Elles ont tendance à coalescer et à s'agglomérer pour former du métal massif, entité de moindre énergie, qui précipite en solutions. De ce fait, cette solution nano-particulaire doit être stabilisée. Afin de contrôler le processus de coalescence, c'est-à-dire de conserver des particules nanométriques, il est nécessaire d'ajouter un agent stabilisant (ligand, polymère ou tensioactif). ce dernier agit comme une coque protectrice qui enrobe les nanoparticules et limite la coalescence. Suivant la nature de l'agent stabilisant, différents modes de stabilisation peuvent être envisagés.

#### 3.4.1 Stabilisation stérique.

C'est un mode couramment utilisé pour stabiliser des nanoparticules en solution. Il consiste à ajouter dans la solution un élément présentant un volume important, typiquement un polymère organique, un ligand organique, qui s'adsorbe à la surface des nanoparticules et les empêche de s'agglomérer. Ces grosses molécules forment une barrière autour des nanoparticules et évitent qu'elles coalescent (figure 4). Les ligands de la chimie organométallique plus utilisés sont généralement soufrés ou azotés. Les ligands phosphorés sont fréquemment utilisés seuls ou en association avec d'autres ligands.



Les alcools, les acides carboxyliques ainsi que des mélanges acides aminés sont aussi largement employés.

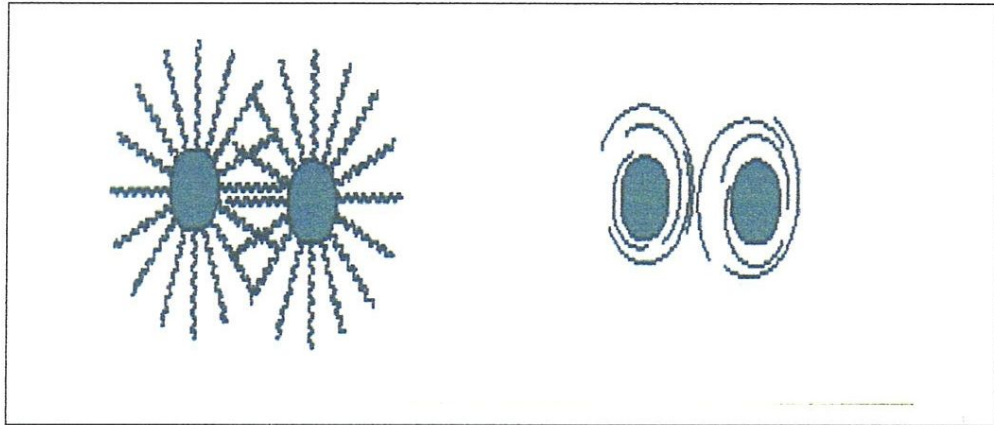


Figure 4. Stabilisation stérique de nanoparticule.

### 3.4.2 Stabilisation électrostatique.

La stabilisation électrostatique est réalisée en réalisant en introduisant des espèces ioniques dans la solution comme des halogénures ou des carboxylates. Les forces de Van der Waals conduisent à une attraction des nanoparticules en suspension. Pour pallier ce phénomène, l'addition de composés ioniques qui vont s'adsorber à la surface des nanoparticules engendre la formation d'une couche électrique protectrice autour des nanoparticules créant un effet coulomb de répulsion entre elles (Figure 5).

La stabilité d'une solution colloïdale résulte donc de l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent également de la température et du pH de la solution.

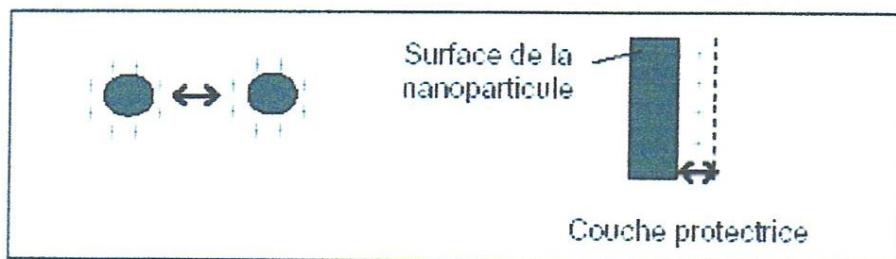


Figure 5. Mécanisme de stabilisation de nanoparticule par stabilisation électrostatique.

### 3.4.3 Stabilisation électrosterique.

La stabilisation par les deux phénomènes (stérique et électrostatique) est lieu, en utilisant des agents stabilisants ioniques (les tensioactifs ionique).

### 3.5 Avantages et inconvénients de l'utilisation d'une suspension colloïdale.

Les suspensions colloïdales, une fois stabilisées, peuvent être utilisée dans diverses applications dont la catalyse. En ce qui concerne les applications en catalyse, leur emploi présente un certain nombre d'avantages par rapport aux catalyseurs supportés classiques :

1. La petite taille des nanoparticules leur confère une surface spécifique accrue et donc un grand nombre de sites catalytiques potentiels.
2. Les suspensions sont préparées dans des conditions de synthèse très douces, à une température proche de la température ambiante, qui n'endommage pas la surface du catalyseur et permettent ainsi une meilleure définition des nano-objets.
3. Caractérisation facilitée car l'hétérogénéité et les autres effets dus au support solide sont éliminés.

Cependant, leur utilisation peut engendrer des inconvénients non négligeables :

1. Les solutions colloïdales ne sont pas très stables thermiquement. Il est plutôt rare que les nanoparticules ne s'agglomèrent pas au-delà de 100°C.
2. IL est difficile de séparer le catalyseur des produits réactionnels à la fin de l'opération si le système utilisé n'est pas biphasique (aqueux/organique).
3. Les nanoparticules ne sont efficaces que si elles restent en solution. Or, si la polarité de la solution change lors de la catalyse, les colloïdes peuvent précipiter.

L'utilisation de solutions d'agglomération des nanoparticules à haute température et simplifier l'étape de récupération du catalyseur, l'alternative la plus simple est d'utiliser des colloïdes supportés. Les nanoparticules métalliques sont déposées dans un support poreux.

#### 4. Les nanocatalyses.

Le champ du nanocatalyse (auxquels les nanoparticules sont utilisées pour catalyser les réactions chimiques, catalyse hétérogène) a subi développement important pendant la décennie passée. Plusieurs études ont montré que les nanoparticules métalliques de transition à différentes forme peuvent être synthétisées pour catalyser les différentes réactions.

#### 5. Les catalyseurs supportés.

##### 5.1 Définition.

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature la phase active.

##### 5.2 Intérêts.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est empêchée. En plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

##### 5.3 Critères de choix.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

- 1./L'activité.
- 2./ La stabilité.
- 3./ La sélectivité.

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 :

1. La morphologie (forme et dimension des grains).
2. La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté).
3. La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).
4. 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).



Le choix du support est donc un élément très important. En catalyse, les supports fréquemment utilisés sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs. D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que : le prix de revient et la reproductibilité.

#### **5.4 Contraintes.**

Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences concernant les éléments actifs :

1. Leur répartition en tailles.
2. Leur dispersion au sein du support.

Ainsi, afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra de façon la plus efficace des éléments actifs sur le support la plus élevée possible (la dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs). Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments.

#### **6. Méthode de synthèse de nanoparticules.**

La synthèse de nanoparticules métalliques est normalement réalisée par deux approches : (i) la subdivision mécanique de métaux massifs (approche descendante – « top-down ») et (ii) la nucléation et la croissance d'atomes métalliques obtenus à partir de précurseurs (approche ascendante – « bottom-up »). Cette section veut donner un aperçu des différentes techniques de synthèse de nanoparticules métalliques et plus particulièrement de nanoparticules dites plasmoniques. Ce domaine étant relativement mature, il existe un grand nombre de revues, tant pour l'approche descendante que pour l'approche ascendante. Nous référons ces ouvrages pour plus de détails.

##### **6.1 Synthèse par réduction chimique**

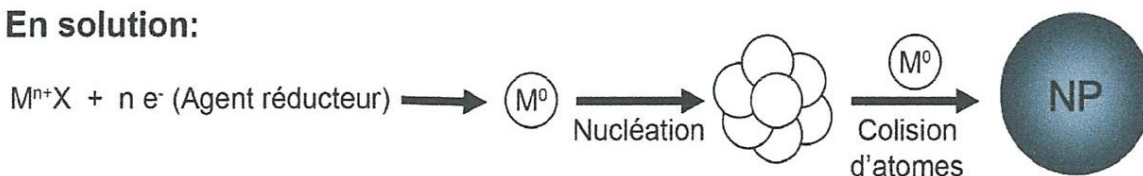
De par sa simplicité, la synthèse de nanoparticules par réduction chimique est sans contredit la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre probablement le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur et (iii) un agent stabilisant.



L'agent réducteur fournit les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques ( $M^{n+}X$ ) en atome métallique ( $M^0$ ). On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (puisqu'il donne ses électrons) et réduit le précurseur métallique (puisque ce dernier reçoit les électrons). Par ailleurs, comme le montre la figure 3, le processus de réduction peut se faire en solution ou être catalysé à la surface de noyaux préexistants.

Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique. Pour les autres métaux de transition (Ni, Fe, Co, Cu), les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques ou des acétates. La synthèse de ces derniers se fait principalement par co-précipitation, par microémulsion, par réduction borohydrure, par hydrothermie et par décomposition thermique. Ces matériaux ne faisant pas partie de la présente étude, nous référons le lecteur à une série d'ouvrages faisant la revue des divers procédés de synthèse.

#### En solution:



#### En surface (chemin auto-catalytique):

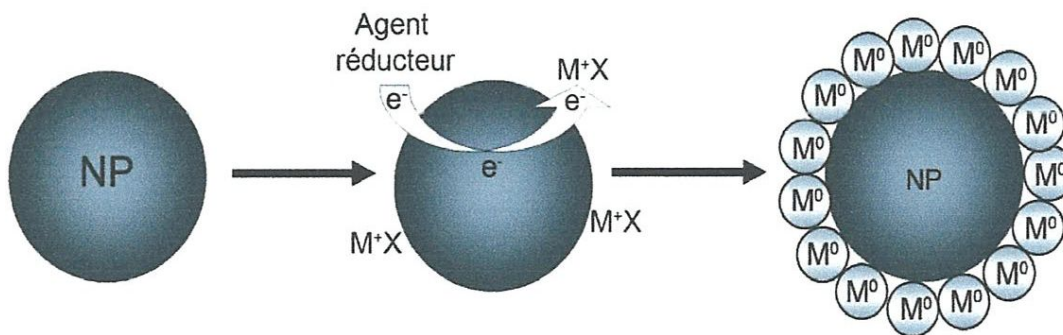


Figure 6. Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

## 6. 2.Synthèse sonochimique.

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques produites par l'utilisation d'ondes ultrasoniques (20 kHz - 10 MHz) . Dans un schéma classique, un liquide est irradié par une onde ultrasonore de grande intensité, ce qui produit une bulle de cavitation acoustique qui est responsable des effets sonochimiques observés. Durant la cavitation, l'effondrement de la bulle engendre un échauffement local et une augmentation de pression très intense et de très courte durée. Ces

points chauds peuvent atteindre des températures supérieures à 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 atmosphères, ce qui permet certaines réactions chimiques observées seulement à très haute énergie. Par ailleurs, les taux de chauffage et de refroidissement peuvent atteindre 1010 K/s, ce qui inhibe l'organisation ou la cristallisation et permet la création d'un grand nombre de structures amorphes. C'est d'ailleurs un des avantages principaux de cette méthode.

### *Génération de radicaux libres:*

#### **Dans la bulle de cavitation:**



#### **À l'interface bulle/solution:**

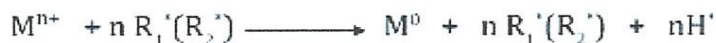


### *Réduction ions métalliques*

#### **À l'interface bulle/solution:**



#### **En solution:**



### *Nucléation & croissance*

#### **En solution:**



Figure 7. Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques.

Cette méthodologie a été appliquée pour faire la synthèse de nanoparticules d'un très grand nombre de métaux de transition tels que l'Au, l'Ag, le Pt, le Pd, etc. La synthèse d'alliages est aussi possible et repose principalement sur la décomposition sonochimique d'un mélange de précurseurs volatils (principalement des carbonyles). Par cette approche, la composition de l'alliage formé ne dépend pas du ratio molaire des réactifs, mais plutôt de leur pression de vapeur respective. La synthèse de structures bimétalliques par la réduction sonochimique de sels métalliques est beaucoup plus complexe, bien que la synthèse de cœur-couronne de PdAu et de AuAg ont déjà été rapportés. De plus, la production de certaines structures anisotropes est

possible par l'utilisation de surfactants (ex. zwitterionique, poly(vinylpyrrolidone, SDS), mais les distributions de taille et de forme sont généralement beaucoup plus larges que celles obtenues par réduction chimique. La taille des nanoparticules est contrôlée en faisant varier la température de la solution, l'intensité des ultrasons, la position du réacteur, le type d'atmosphère ambiante et la concentration des précurseurs et des agents stabilisants. En général, plus le taux de réduction est grand, plus petites sont les nanoparticules. Par exemple, pour l'or, il a été démontré que la taille moyenne des nanoparticules peut être variée entre  $\sim 2$  nm et  $\sim 30$  nm en changeant les paramètres d'irradiation et l'environnement. Les distributions de taille varient quant à elles entre 15% et 35%.

### 6.3 Synthèse électrochimique.

La paternité de la synthèse de nanoparticules par électrochimie est normalement attribuée à Reetz et à Helbig qui ont initialement développé, en 1994, la technique pour produire des colloïdes de palladium dans une solution d'acétonitrile et de tétrahydrofurane. Le procédé est généralement séparé en 6 étapes élémentaires décrites ci-dessous et représentées à la figure 5:

1. Dissolution oxydative de l'anode sacrificielle;
2. Migration des ions métalliques vers la cathode;
3. Formation d'atome métallique zérovalent par réduction à la cathode;
4. Formation de particules métalliques par nucléation et croissance;
5. Arrêt de la croissance et stabilisation des particules par les agents stabilisants;
6. Précipitation des colloïdes.



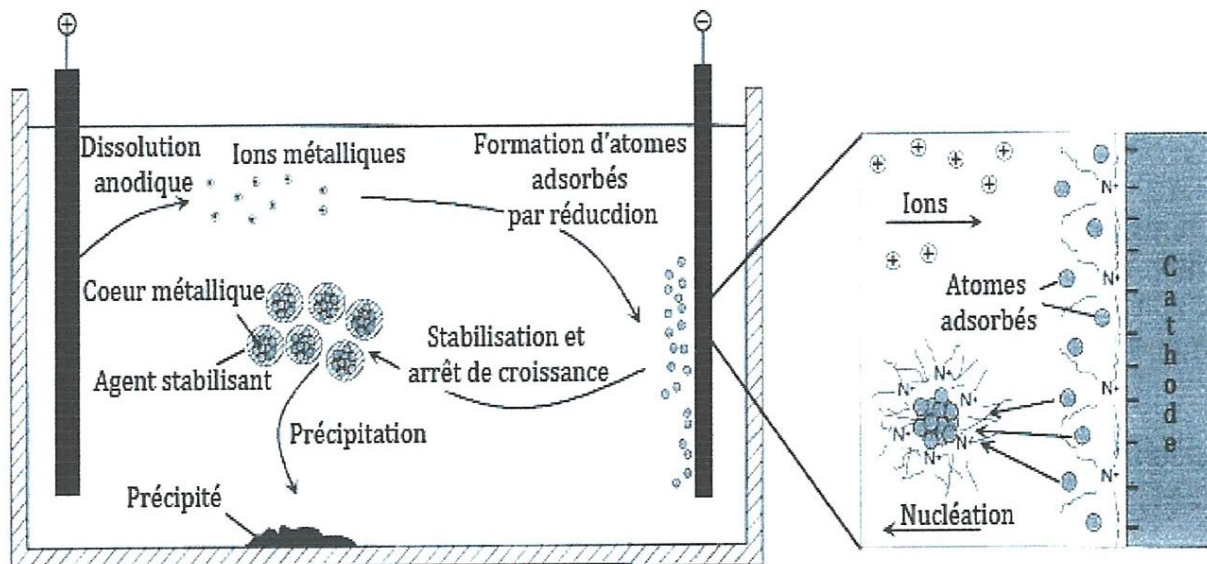


Figure 8. Etapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie.

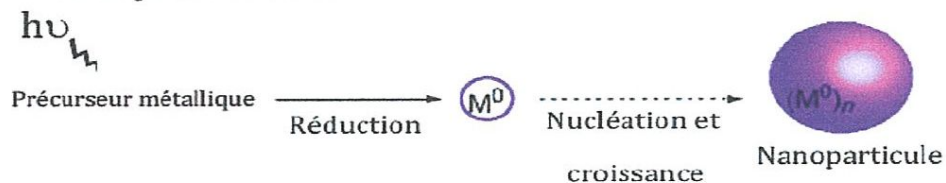
Ce procédé comporte plusieurs avantages. Premièrement, il permet la synthèse de nanomatériaux à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes avec un rendement dépassant les 95 %. Par ailleurs, cette approche ne requiert pas l'utilisation d'agents réducteurs qui mènent à la formation de sous-produits de réaction. Les particules peuvent aussi être très facilement isolées, puisqu'elles précipitent normalement une fois formées. De plus, la taille des nanostructures produites est généralement contrôlée par un ensemble de facteurs tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant. Par exemple, il a été montré que plus l'intensité du courant est grande, plus la taille des nanoparticules est petite. Pour l'or, la taille peut aussi être variée entre 10 nm et 60 nm simplement en diminuant la concentration du bromure de tétradodecylammonium (TTAB) qui joue le rôle d'électrolyte et d'agent stabilisant. Cependant, bien que des nanoparticules de grandes tailles puissent être synthétisées par cette approche, la majeure partie des travaux se concentrent sur l'obtention de très petites particules avec des tailles variant entre 1 nm et 10 nm

#### 6.4 Synthèse photochimique.

La synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie est normalement obtenue par la photoréduction directe d'un précurseur métallique (sel métallique, complexe chimique) ou par la réduction des ions métalliques par l'entremise d'un agent chimique photosensible générant des radicaux libres en solution (Figure 6).



### Photolyse direct:



### Photo-sensibilisation:

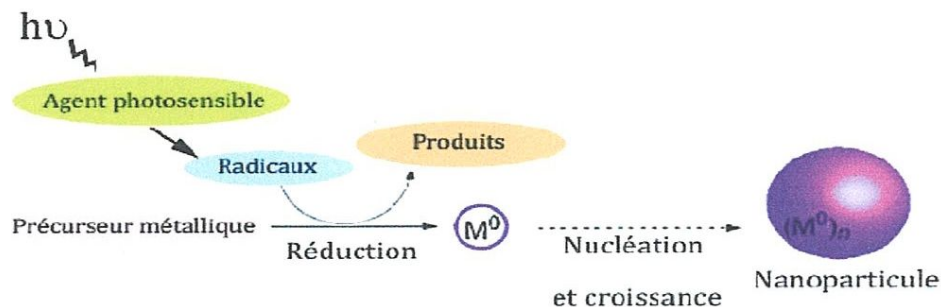


Figure 9. Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie.

Les radiations ionisantes sont généralement produites par des générateurs de rayon X ou de rayon gamma, par des lampes au mercure ou au xénon ou par l'utilisation de laser émettant dans l'ultraviolet. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité de créer un grand nombre d'atomes de façon homogène et instantanée durant l'irradiation. Cette condition permet de faire la synthèse de nanoparticules avec des distributions de tailles faibles (généralement inférieure à 15 %) de manière localisée avec une très haute résolution spatiale.

# **Chapitre II**

## **Partie expérimentale**

### 1. Réactifs.

1. nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ , Redial de-Haien, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des nanoparticules d'argent.
2. L'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) utilisé comme agent réducteur.
3. l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , pur) utilisé pour lavage.

### 2. Préparation des nanoparticules métalliques.

#### 2.1 Réduction des ions métalliques $\text{Ag}^+$ .

On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de nitrate d'argent ( $m = 0,0744 \text{ g}$ ), 80 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilité complète. La solution est de concentration  $c = 5,47 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , après l'agitation on injecte 2 ml de l'agent réducteur (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La réduction des ions  $\text{Ag}^+$  dans la solution aqueuse s'effectue à la température. La vitesse de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  est très rapide. Après 5 secondes de l'ajout de l'hydrazine, on obtient facilement une solution colloïdale de couleur marron.

#### 2.2 Lavage et séchage.

Après la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ , la solution colloïdale obtenue est lavée 3 fois avec l'eau distillée, et 2 fois avec l'éthanol. Ensuite la solution est évaporée à la température  $30^\circ\text{C}$ , et le matériau obtenu est conservé dans le flacon.

### 3. Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est la technique la plus largement utilisée pour caractériser des matériaux solides sous forme de poudre, elle est basée sur la loi de Bragg. Elle permet d'identifier les diverses phases cristallines des nanoparticules métalliques et de déterminer la taille des cristallites. Elle consiste en l'enregistrement des positions et des intensités des pics, le spectre de raies ainsi obtenu fournit des informations concernant le matériau analysé.

Les spectres de diffraction ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre Philips X'pert pro  $\theta/2\theta$  avec une anticathode en cuivre Cu ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

La taille des particules d'argent est estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer.

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta$$

K : constante égale à 0,9.

$\lambda$  : longueur d'onde de radiation.

$\beta$  : largeur à mi hauteur.

$\theta$  : angle de Bragg.

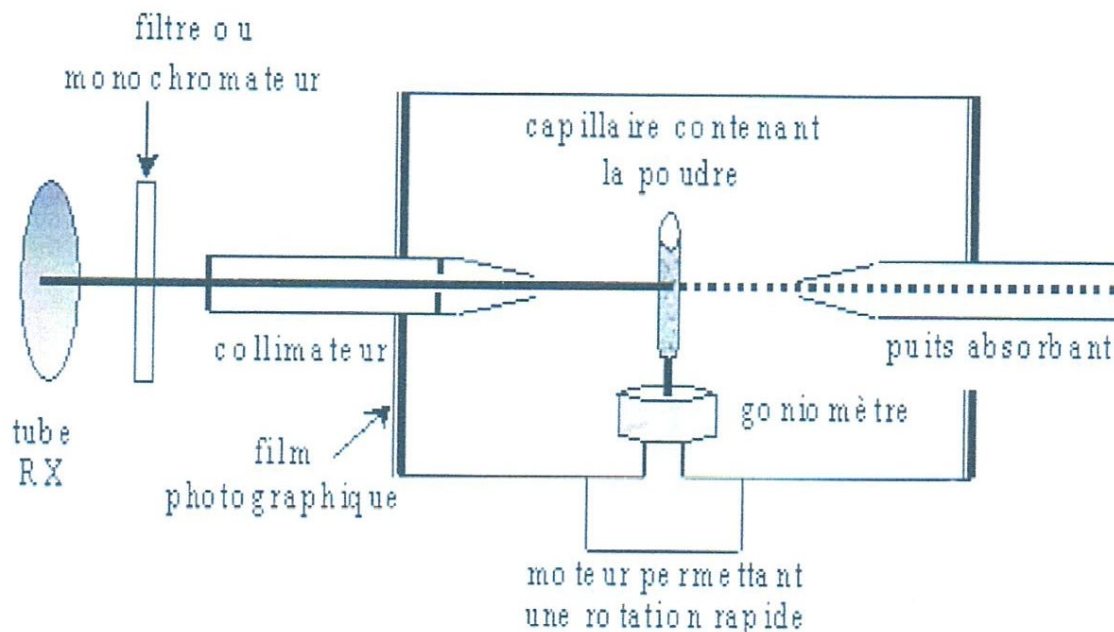


Figure 10. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

#### 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par



l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants.

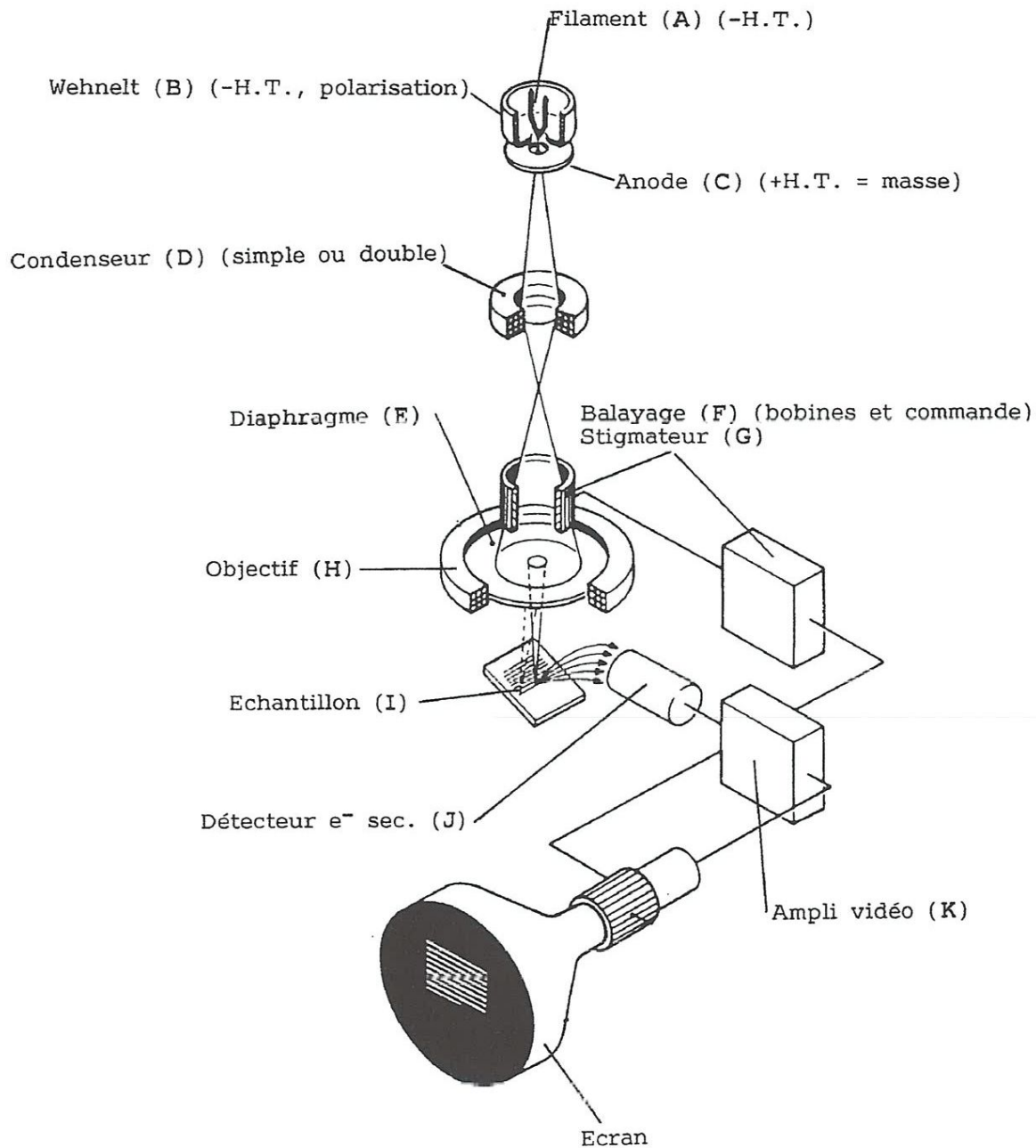


Figure 11. Schéma de principe du Microscope électronique à balayage.

Les images MEB des particules métalliques d'argent (clichés) ont été effectuées en utilisant Hichati 4500.

## 5. FTIR.

La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et  $10^6$  nm (ou encore entre 0,78  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ). L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de 0,78  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ ), IR moyen (MIR : de 1,4 à 3  $\mu\text{m}$ ) et IR lointain (de 3  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ). Cette classification n'est cependant pas universelle : les frontières varient d'un domaine de compétence à l'autre sans que l'on ne puisse donner raison à qui que ce soit. Le découpage peut être lié à la longueur d'onde (ou à la fréquence) des émetteurs, des récepteurs (détecteurs), ou encore aux bandes de transmission atmosphérique. L'analyse des solides est réalisée par frittage de l'échantillon dans une matrice de bromure de potassium. Les mesures en solution sont effectuées en déposant une goutte de solution entre deux lamelles circulaires de chlorure de sodium.

Les spectres IR des échantillons préparés ont été effectués en utilisant un spectrophotomètre Spectrum one Perkin Elmer FTIR.

## 6. Réactivité, décomposition de l'hydrazine.

Pour mettre en évidence l'activité catalytique des particules métalliques obtenues en solution aqueuse par la méthode d'hydrazine, on a choisi la réaction de décomposition de l'hydrazine comme réaction modèle pour examiner les performances catalytiques des particules métalliques  $\text{Ag}^0$ . Les tests de décomposition de l'hydrazine à la pression atmosphérique et à la température de 80°C, ont été effectués dans un tricol 250 ml muni d'un septum et relié à un tuyau plongé dans un cristalliseur rempli d'eau. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique. On introduit dans un tricol 250ml, 50ml  $\text{H}_2\text{O}$  plus 8ml de l'hydrazine et en agitant pendant 5 min, ensuite on ajoute 2ml de solution colloïdale (particules métalliques  $\text{Ag}^0$ ). La décomposition de l'hydrazine a été suivie en se basant sur le gaz dégagé.

**7. Etude cinétique de la réduction des ions métalliques  $\text{Ag}^+$  en solution aqueuse.**

Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 8-10 grâce à un excès d'hydrazine par rapport à  $\text{AgNO}_3$  ( $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{Ag}^+] = 3 \text{ à } 12$ ).

Les expériences ont été effectuées en température programmée. Le protocole a consisté à dissoudre préalablement  $\text{AgNO}_3$ , dans la solution aqueuse, ensuite on chauffe à la température désirée ( $40^\circ\text{C}$  ou  $80^\circ\text{C}$ ). Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée (mesure de volume NTP).

**8. Etude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des particules métalliques  $\text{Ag}^0$ .**

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'hydrazine a été effectuée à la température de  $80^\circ\text{C}$ . Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que les tests catalytiques en température programmé.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**



### 1. Etude de la formation des nanoparticules métalliques d'argent.

La réductibilité de  $\text{AgNO}_3$  en solution aqueuse d'hydrazine a été étudiée avec des concentrations variant de  $6,7 \cdot 10^{-2}$  à  $1,1 \cdot 10^{-1}$  M. Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 8-10 grâce à un excès d'hydrazine par rapport au nitrate d'argent ( $[\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{Ag}^+] = 3$  à 12). Les expériences dont les résultats sont présentés ci-dessous ont été effectuées à la température ambiante. Le protocole a consisté à dissoudre préalablement le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), ensuite on ajoute les quantités requises d'hydrazine aqueuse ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée.

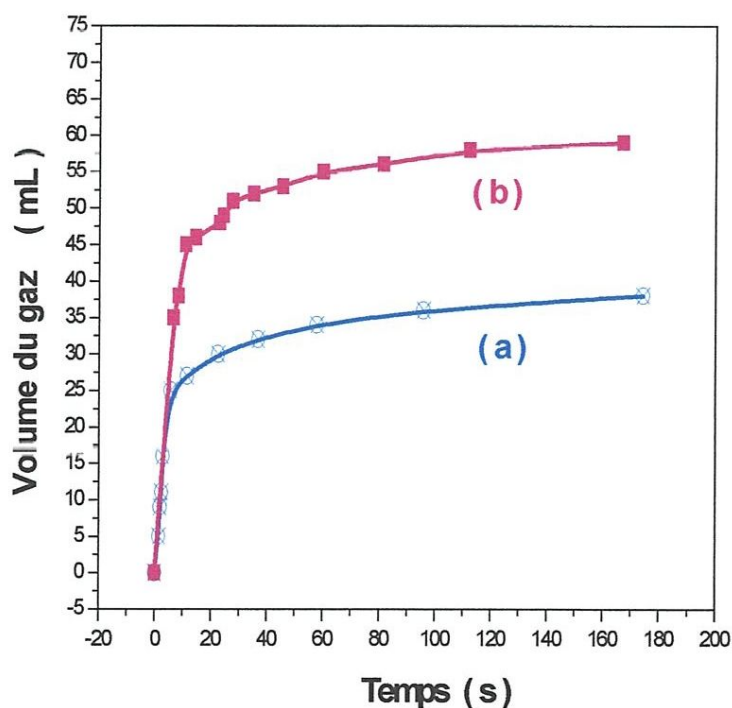


Figure 12. Vitesse de réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en solution aqueuse à la température ambiante; (a)  $[\text{Ag}^+] = 6,7 \cdot 10^{-2}$  M, (b)  $[\text{Ag}^+] = 1,1 \cdot 10^{-1}$  M.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1 et la Figure 12. Ces résultats montrent que le gaz dégagé dépend des conditions opératoires (concentration des ions  $\text{Ag}^+$ , concentration de  $\text{N}_2\text{H}_4$

agent réducteur), température et le pH du milieu réactionnel). La vitesse de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en solution aqueuse augmente quand la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  ou la température augmente.

Catalyseur	Concentration (mol/l)	Temps (s)	Vitesse de réduction * $10^3$ (mol $\text{Ag}^+_{\text{red}}$ /s)
Ag1	$6,7 \cdot 10^{-2}$	60	6,07
Ag2	$1,1 \cdot 10^{-1}$	60	9,82

Tableau 1. Effet de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  sur la vitesse de réduction.

## 2. Etude structurale : DRX et MEB.

Les spectres DRX des particules métalliques fraîchement préparées (Figure 13) montrent que la structure de l'argent est *cfc* (cubique à face centré) et des tailles des particules variant avec les conditions opératoires (température, concentration des ions  $\text{Ag}^+$  et concentration de l'hydrazine) mais, en moyenne, de l'ordre de 98 nm.

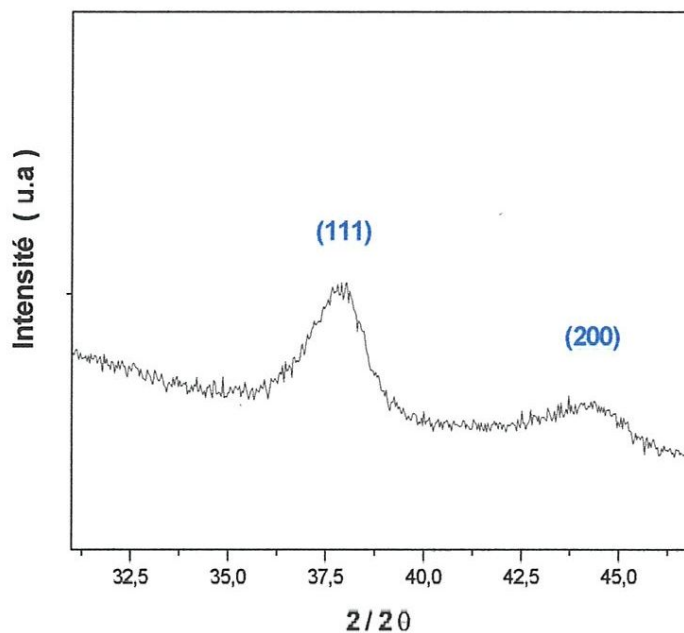


Figure 13. Spectre DRX des particules métalliques d'argent (Ag2).

Les particules métalliques ont également été étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de déterminer la morphologie et les tailles des particules métalliques obtenues par cette méthode de réduction. Les images MEB (Figure 14) confirment la structure *cfc* du métal ( $\text{Ag}^0$ ) et indiquent une variation de la taille des particules entre 40 nm et 230 nm.

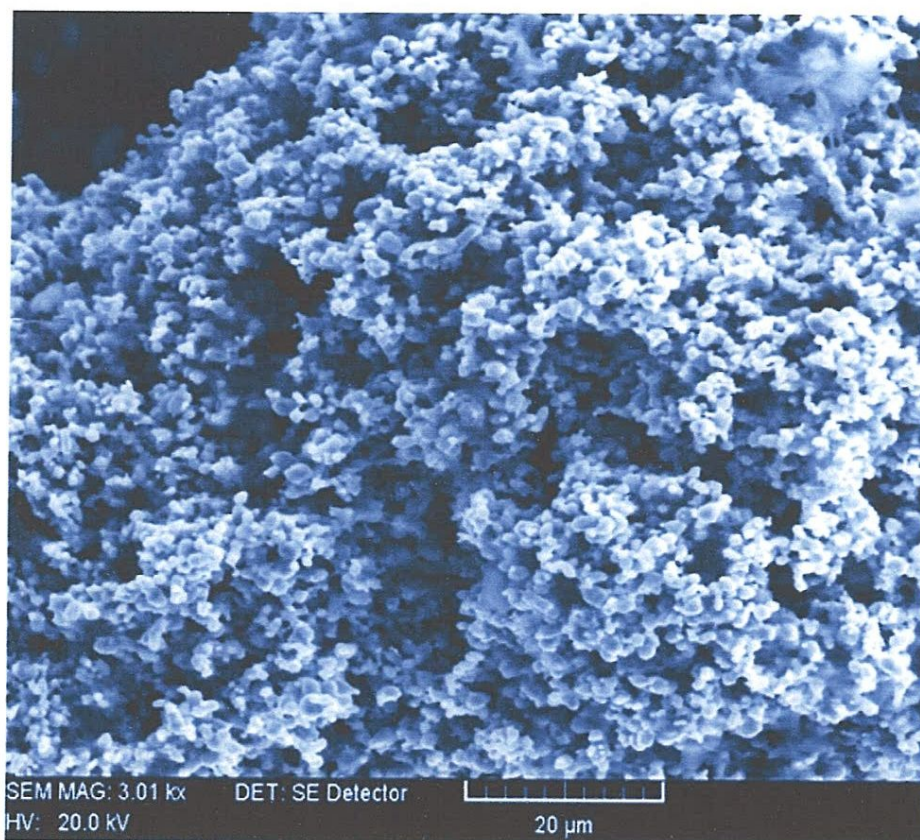


Figure 14. Image MEB des particules métalliques d'argent.

### 3. FTIR des particules métalliques $\text{Ag}^0$ .

Les spectres FTIR des particules métalliques ont été effectués après lavage (avec l'éthanol) et séchage à la température de  $30^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus pour le catalyseur Ag1 sont rapportés sur la figure 15.

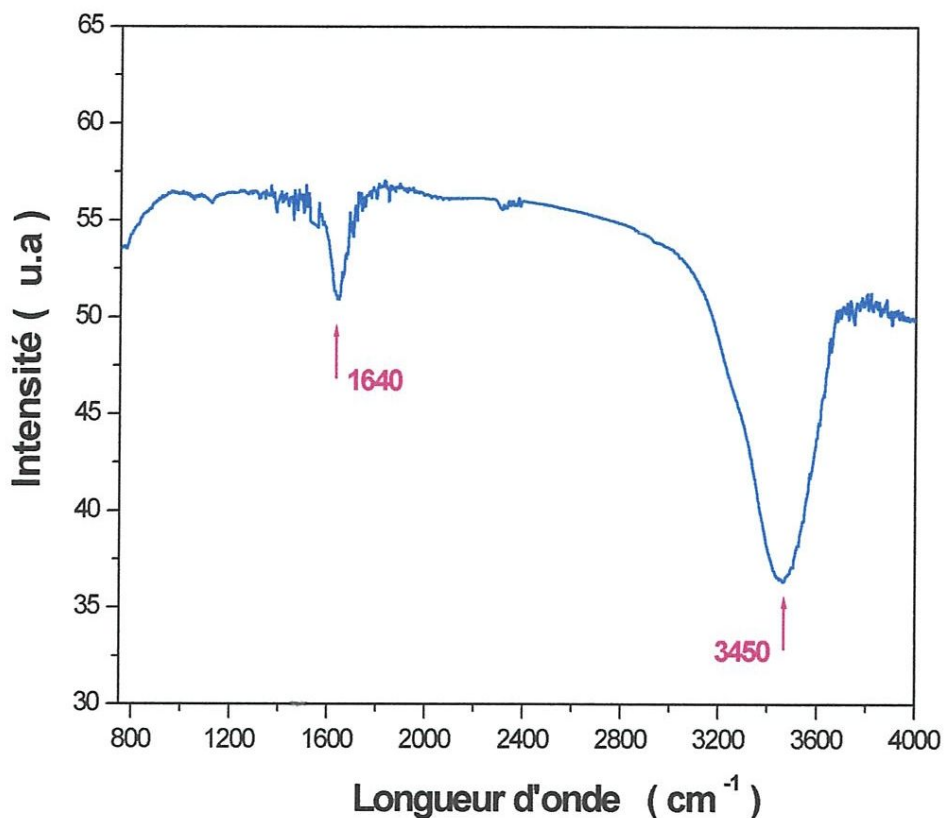


Figure 15. Spectre IR des particules métalliques  $\text{Ag}^0$  (Ag1).

Le spectre IR du catalyseur Ag1 montre deux domaines d'absorption. Le premier domaine comporte une bande symétrique large vers  $3450\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribué aux vibrations d'élongation du groupe O-H de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  est fortement adsorbé sur la surface des particules métalliques  $\text{Ag}^0$  synthétisées). Le deuxième domaine comporte une bande vers  $1640\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuable à l'élongation du groupe N-H ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )



synthétisées). Le deuxième domaine comporte une bande vers  $1640\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuable à l'élongation du groupe N-H ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )

#### 4. Effet de la concentration des ions $\text{Ag}^+$ sur la taille des particules.

L'effet de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  sur la taille des particules a été étudié avec les échantillons Ag3, Ag4, Ag5 et Ag6 (Tableau 2). Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 2 et la Figure 16.

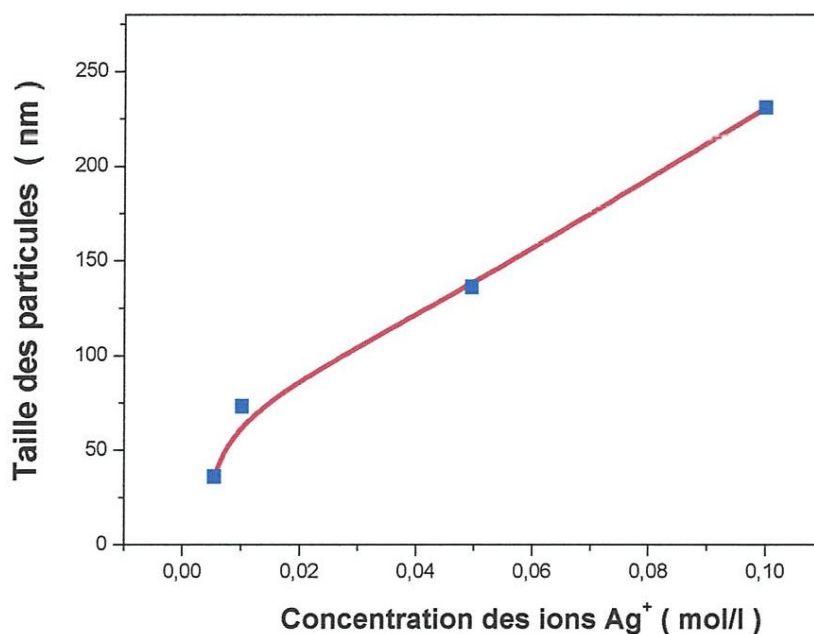


Figure 16. Effet de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  sur la taille des particules.

La courbe obtenue montre que la taille moyenne des particules métalliques augmente avec l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  Dans la solution. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature. L'augmentation de la taille des particules est attribuée à un grossissement rapide des germes métalliques conduisant à des tailles de particules plus importantes.

Catalyseur	Ag3	Ag4	Ag5	Ag6
Concentration des ions $\text{Ag}^+$ (mol/l)	$5,47 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Taille des particules (nm)	36	73	136	231

Tableau 2. Effet de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  sur la taille des particules.

### 5. Réactivité des nanoparticules ( $\text{Ag}^0$ ).

Les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques ( $\text{Ag}^0$ ) ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'hydrazine à différentes températures. L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet de la température et la taille des particules sur la réactivité des particules ( $\text{Ag}^0$ ) que nous avons préparées.

#### 5.1 Effet de la température sur la vitesse spécifique.

Les figures 17 et 18 représentent les réactivités des particules métalliques en fonction de la température. La réactivité des particules métalliques dans la décomposition de l'hydrazine est très sensible à la température.

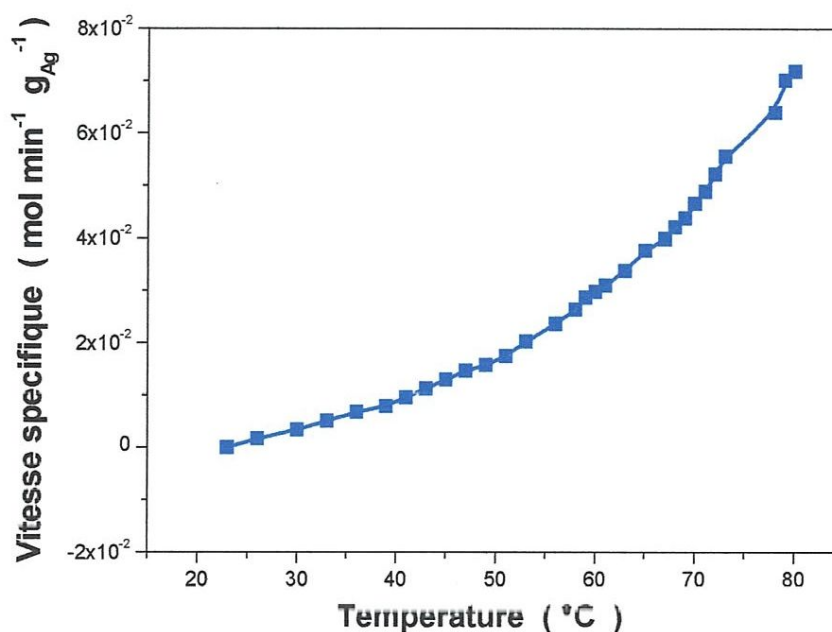


Figure 17. Effet de la température sur la vitesse spécifique pour le catalyseur Ag1.

La vitesse spécifique des particules métalliques pour les deux catalyseurs (Ag1 et Ag4) augmente quand la température augmente. A titre d'exemple, pour le catalyseur (Ag1) (voir Tableau 3), la vitesse spécifique augmente de  $3,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ag}}^{-1}$  à  $29,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ag}}^{-1}$  quand la température passe de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La vitesse spécifique des particules métalliques à la température  $60^{\circ}\text{C}$  est presque 9 fois la vitesse spécifique des particules à la température  $30^{\circ}\text{C}$  ( $v_{\text{sp}}(60^{\circ}\text{C}) = 9 v_{\text{sp}}(30^{\circ}\text{C})$ ).

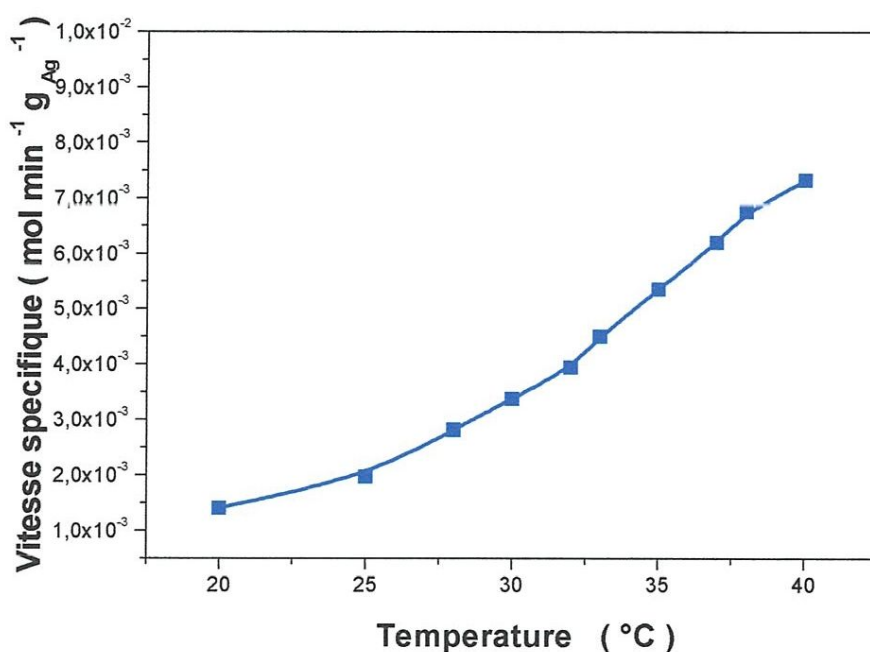


Figure 18. Effet de la température sur la vitesse spécifique pour le catalyseur Ag4.

Pour le deuxième catalyseur (Ag4), la vitesse spécifique des particules augmente de  $3,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ag}}^{-1}$  à  $6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ag}}^{-1}$  quand la température passe de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La vitesse spécifique des particules métalliques à la température  $35^{\circ}\text{C}$  est presque 2 fois la vitesse spécifique des particules à la température  $30^{\circ}\text{C}$  ( $v_{\text{sp}}(35^{\circ}\text{C}) = 2 v_{\text{sp}}(30^{\circ}\text{C})$ ).

Température (°C)	30	35	60
Vitesse spécifique du cata. Ag1 ( $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ag}}^{-1}$ )	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$29,75 \cdot 10^{-3}$
Vitesse spécifique du cata. Ag4 ( $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ag}}^{-1}$ )	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$	-

Tableau 3. Effet de la température sur la vitesse spécifique.

### 5.2 Effet de la masse du catalyseur utilisé dans la réaction sur la vitesse spécifique.

L'effet de la masse du catalyseur utilisé dans la réaction de décomposition de l'hydrazine sur la vitesse spécifique a été étudié à différentes températures (30°C et 40°C). Les résultats obtenus ont été rapportés dans le tableau 4. Pour les deux températures de réaction (35°C et 45°C), les vitesses spécifiques ne varient pratiquement pas pour les deux catalyseurs (Tableau 4). Cela est en relation avec la taille des particules. Les deux catalyseurs métalliques ont presque la même taille des particules (42 nm pour Ag1 et 49 nm pour Ag2).

Température (°C)	30	40
Vitesse spécifique du cata. Ag1 ( $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ag}}^{-1}$ ) ( $m_{\text{CATA}} = 52,8 \text{ mg}$ )	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$
Vitesse spécifique du cata. Ag2 ( $\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ag}}^{-1}$ ) ( $m_{\text{CATA}} = 26,5 \text{ mg}$ )	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4. Effet de la taille des particules métalliques sur la vitesse spécifique.

## 6. Etude cinétique

Nous avons effectué l'étude cinétique avec le catalyseur Ag1. L'étude a été réalisée à la température de réaction de 80°C. L'ordre de la réaction a été déterminé en supposant une équation empirique de la forme :  $r = k [\text{N}_2\text{H}_4]^\alpha$ , où  $k$  et  $\alpha$  sont la constante de vitesse et l'ordre de la réaction respectivement. La courbe des transformées logarithmiques de l'équation empirique de vitesse (Figure 19) permet d'accéder à l'ordre de la réaction. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 5.



Catalyseur	Ag1
k	$7,42 \cdot 10^{-5}$
$\alpha$	$-0,005 = 0$

Tableau 5. Ordre et constante de vitesse de la réaction à la température 80°C.

L'ordre de la réaction par rapport à l'hydrazine est d'environ zéro. Il est en bon accord avec les résultats obtenus sur les nanoparticules de palladium, qui montrent que la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les nanoparticules de palladium insupportées et supportées sur silice est d'ordre zéro. En conclusion, la vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les nanoparticules  $\text{Ag}^0$  (dans ces conditions opératoires –voir partie expérimentale-) est une constante (k) –qui ne dépend pas de la concentration de l'hydrazine  $[\text{N}_2\text{H}_4]$ -,

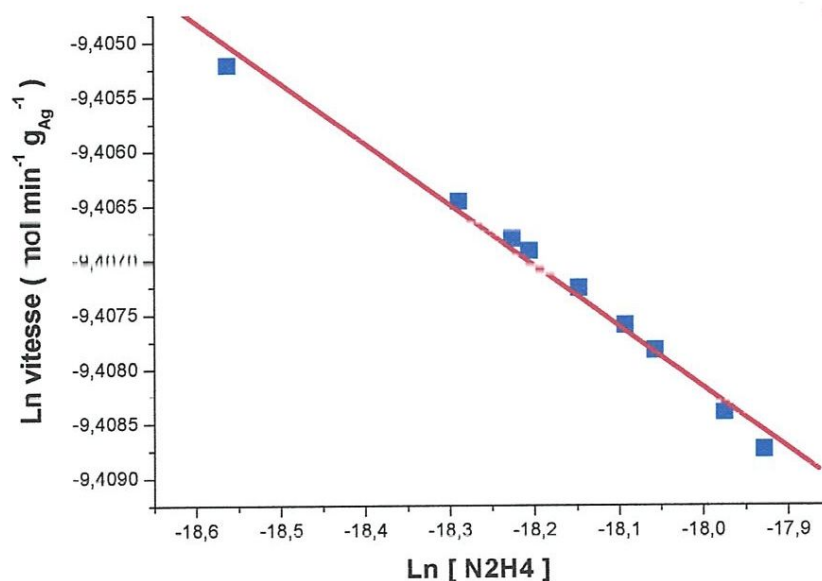


Figure 19. Détermination de l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazine à la température 80°C.

### 7. Energie d'activation.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius ( $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ ) pour les catalyseurs Ag1 et Ag4 dans l'intervalle de température de 30°C-80°C. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 20 et 21 et le tableau 6.

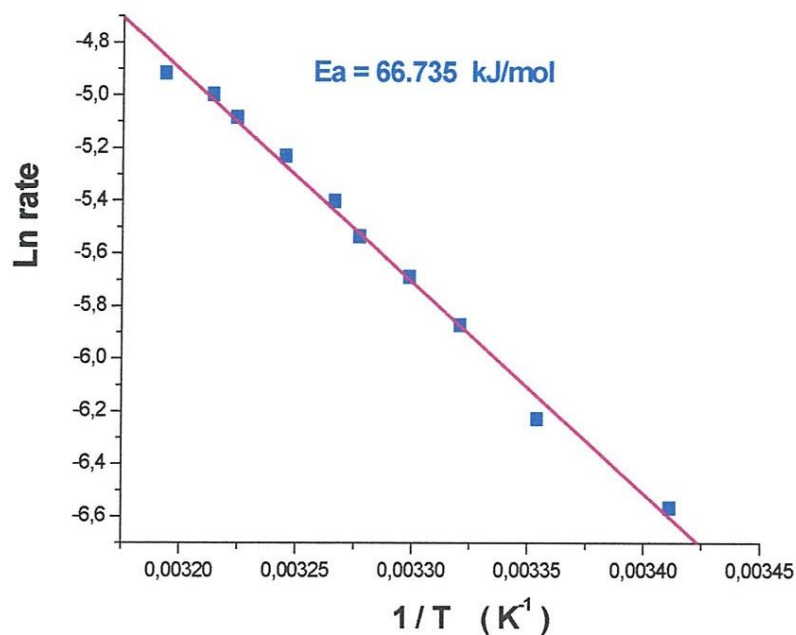


Figure 20. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur Ag1.

L'énergie d'activation pour les deux catalyseurs varie de 16,0 – 20,0 Kcal/mol dans le domaine de température 30°C-80°C (Tableau 6). Cette énergie d'activation dépend de la taille de particules d'argent utilisées comme catalyseur dans la réaction. Elle augmente avec l'augmentation de la taille des particules. D'après les résultats obtenus, on peut dire que la réaction de décomposition de l'hydrazine est très sensible à la taille des particules métalliques d'argent.

Catalyseur	Taille des particules (nm)	Energie d'activation (Kcal/mol)
Ag1	42	16,0
Ag4	73	20,0

Tableau 6. Effet de la taille des particules sur l'énergie d'activation.

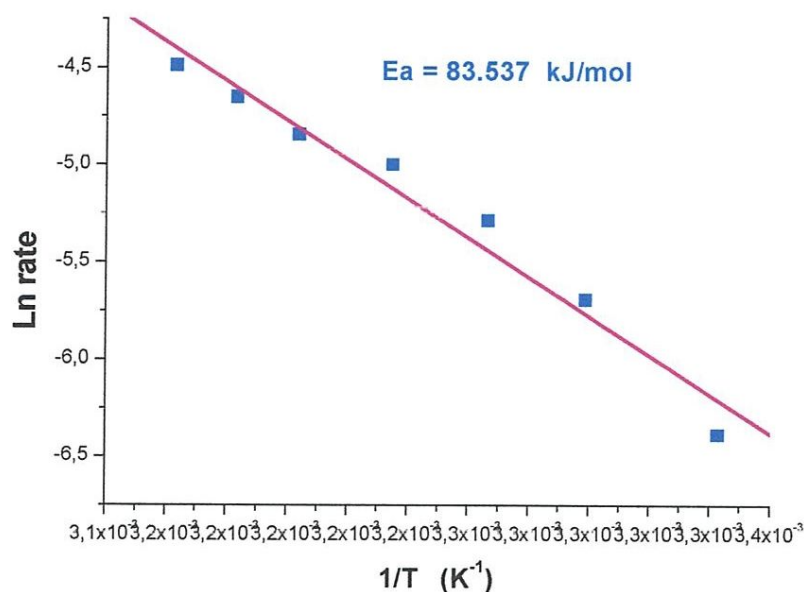


Figure 21. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur Ag4.

Les valeurs (des énergies d'activation pour la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les particules métalliques Ag<sup>0</sup>) obtenues (16,0 – 20,0 Kcal/mol) sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les catalyseurs au platine (20,6 Kcal/mol) et au palladium (21,0 Kcal/mol).

# Conclusion



## Conclusions

Le but de ce travail était la synthèse de nanoparticules métalliques  $\text{Ag}^0$  en vue d'application en catalyse hétérogène. Ces particules obtenues ont été caractérisées par DRX, MEB et FTIR. Les performances catalytiques des particules métalliques ont été examinées dans la décomposition de l'hydrazine. Les principaux résultats obtenus dans ce travail de recherche sont résumés ci-dessous :

1. La taille des particules métalliques d'argent est diminuée par les faibles températures et les faibles concentrations en ions métalliques ( $\text{Ag}^+$ ).
2. Les spectres DRX montrent une structure *cfc* pour les particules métalliques d'argent. Les images MEB confirment la structure *cfc* et montrent que la taille des particules d'argent varie entre 40 nm et 230 nm.
3. Les spectres FTIR montrent que l'éthanol (utilisé dans la lavage des particules d'argent) est l'hydrazine (utilisée comme agent réducteur) sont présents sur la surface des particules métalliques d'argent (ces deux molécules sont fortement adsorbés sur la surface des particules métalliques).
4. La vitesse spécifique des particules d'argent dépend fortement de la température de la réaction. Elle augmente avec l'augmentation de la température. En plus, les résultats montrent que l'effet de la taille des particules métalliques est presque négligeable sur la réactivité des catalyseurs.
5. L'étude cinétique de décomposition de l'hydrazine sur les particules d'argent conduit à un ordre zéro par rapport à l'hydrazine. Le même résultat a été trouvé pour les particules métalliques de palladium (pour la même réaction).
6. L'énergie d'activation pour les particules métalliques d'argent varie de 16 Kcal/mol à 20 Kcal/mol dans le domaine de température 30-80°C. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature (20,6-21,0 Kcal/mol).

# Référence

---

**Références**

- [1] P. Costa, Techniques de l'ingénieur, 2001.
- [2] G. Gao, 'Nanostructures & Nanomaterials : synthesis, properties & applications', imperial college press, 2004.
- [3] I.M. Kolthoff, 'Treatise of Analytical Chemistry', Interscience, New York, Vol.1,Part1.
- [4] J. D. Aiken, R. G. Finke, J. Mol. Catal. A. 145,1 (1999).
- [5] Y. Sun, Y. Xia, Science. 298,2176 (2003).
- [6] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudert, M. J. Casanov, P. Lecante, J.S. Bradley, Chem.Mater. 8, 1978 (1996).
- [7] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, Nature. 396, 444 (1998).
- [8] C. Pan, K. Pelzer, K. Phllppot, B. Chaudert, F. Dassenroy, P. Lecante, M. J. Casanove, J. Am. Chem. Soc. 123, 7584 (2001).
- [9] N. Cordent, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanov, C. Amiens, B. Chaudret, Nano Lett.1, 565 (2001).
- [10] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 122, 12700 (2000).
- [11] E. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J. P. Lagier, F. Fièvert, F. Bozon-Verduraz, Appl. Catal. A. 172,273 (1998).
- [12] S. J. Park, K. Seungsoo, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, J.Am. Chem. Soc. 122,8581 (2000).
- [13] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 124,12874 (2002).
- [14] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika and St. Peschel, J. Mol. Catal. A.107, 95 (1996).
- [15] D. De Caro and J. S. Bradley, New. J. Chem. 22, 1267 (1998).
- [16] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, Appl. Catal. A. 313,177 (2006).
- [17] A. Horvalh, A. Beck, Z. Koppany, A. Sarkany, L. Guzzi, J. MOL. Catal. A. 182-183, 295(2002).
- [18] C. Amorim, G. Yuan, P. M. Patterson, A. Keane, J. Catal. 234,268 (2005).
- [19] G. Yuan, M. A. Kean, Catal. Today. 88,27 (2003).
- [20] S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, Appl. Catal. 245,317 (2003).
- [21] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

- 
- [22] P. N. Prasad, *Introduction to biophotonics*, 1e éd., Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2003.
- [23] J. S. Bradley, "The Chemistry of Transition Metal Colloids," in *Clusters and Colloids: From theory to Applications*, G. Schmid, Éd., 1e éd., New York: Wiley-VCH, 1994, pp. 459-544.
- [24] J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999.
- [25] N. Toshima et T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 11, pp. 1179-1201, 1998.
- [26] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, "Reduced Transition Metal Colloids: a Novel Family of Reusable Catalysts?," *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 10, pp. 3757-3778, 2002.
- [27] M. Faraji, Y. Yamini, et M. Rezaee, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 7, no. 1, pp. 1-37, 2010.