

17540-058

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  
2<sup>ème</sup> année master



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

*Présenté par :*

**ABDELMOUMENE Walid**

---

---

# Préparation, caractérisation des nanoparticules de cuivre

---

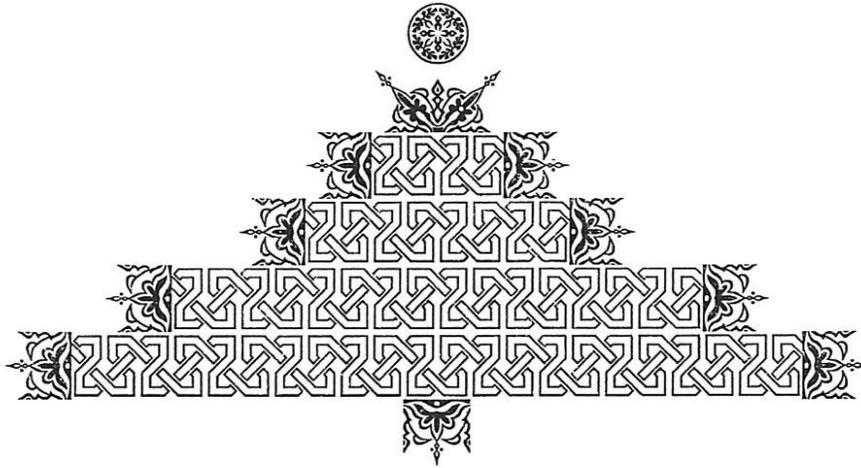
---

Sous la Direction de :

**Pr : BOUDJAHM.A**

Jun 2012





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Je dédie ce travail à :

*Mes très chers Parents,*

*A toute ma famille,*

*A toutes mes amis,*

*A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé*

*pendant mes études de près ou de loin,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# REMERCIEMENTS

*Nous remercions au premier très fort « dieu » qui nous donne la santé, la patience pendant cette durée de travail.*

*Nous adressons nos plus vifs remerciements à notre encadreur Monsieur BOUDJAHM ABDELGHANI, qui nous a fait l'honneur de diriger ce travail, aussi pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils judicieux et ses orientations précieuses et toute l'attention qu'elle nous a accordée le long de la réalisation de ce travail.*

*Nos profonds remerciements vont également à tous les enseignants, responsables et personnels du département des sciences de la matière.*

*Merci également à tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers*

*Les personnes et organismes qui ont participé au bon déroulement de cette initiation à la recherche.*

*Nous vont aussi à tous nos collègues de la promotion 2011-2012 de master chimie physiques et analytique.*

# Sommaire :

Introduction.....	1
-------------------	---

## Chapitre 1 : Partie théorique

1. Historique des nanoparticules.....	2
2. Définition des nanoparticules.....	2
3. Synthèse de nanoparticules en solution.....	3
3. 1. Décomposition de précurseurs organométalliques.....	3
3.2. Réduction d'un sel par voie chimique.....	4
4. Modes de stabilisation.....	4
4.1. La stabilisation stérique.....	4
4.2. La stabilisation électrostatique.....	5
5. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'une suspension colloïdale.....	5
6. Propriétés des nanoparticules.....	6
6.1. Augmentation de la Surface/Volume.....	8
7. Catalyse et catalyseurs.....	9
7.1. Introduction.....	9
7.2. Catalyse hétérogène.....	9
7.3. Définition d'un catalyseur.....	9
7.4. Catalyseurs supportés.....	9
7.5. Le choix du support.....	9
7.5.1. La nature chimique.....	10
7.5.2. Les propriétés mécaniques.....	10
7.5.3. La stabilité catalytique.....	10
7.5.4. La surface spécifique.....	10
7.5.5. Le faible coût.....	11
8. Préparation des catalyseurs.....	11
8.1. Méthode d'imprégnation.....	11
8.2. Méthode de co-précipitation.....	11
8.3. Méthode de précipitation.....	12
9. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	12
9.1. Activité.....	12
9.2. Sélectivité.....	12
9.3. Stabilité.....	13

10. Désactivation des catalyseurs	13
10. 1. Désactivation par poison	13
10. 2. L'encrassement	13
10. 3. Le Frittage	13
10. 4. La perte des espèces actives	13
11. Phénomène d'adsorption	14
11. 1. Types d'adsorption	15
11. 1.1. Adsorption physique (physisorption)	15
11. 1.2. Adsorption chimique (chimisorption)	16

## **Chapitre 2 : Partie expérimentale**

1. Réactifs.....	17
2. Préparation des nanoparticules métalliques.....	17
2.1. Réduction des ions monométalliques Ag.....	17
2.2. Réduction des ions monométalliques Cu.....	17
2.3. Réduction des ions bimétalliques Cu, Ag.....	18
2.4. Lavage et séchage.....	18
3. Caractérisation.....	18
3.1. Diffraction des rayons X (XRD).....	18
3.2. M E B.....	19
3.3. IR.....	21

## **Chapitre 3 : Résultats et discussion**

1. Etude de la réduction des ions Cu en milieu aqueux.....	22
2. Etude de la réduction des ions Ag en milieu aqueux.....	23
3. Effet de la nature des ions métalliques sur la vitesse de réduction milieu aqueux.....	24
4. Etude de la réduction des ions bimétalliques Cu-Ag en milieu aqueux.....	26
5. Etude structurale DRX et MET.....	27
6. FTIR des particules métalliques de cuivre.....	29
7. Effet de la concentration des ions Cu sur la taille des particules métalliques.....	30
8. Effet de la concentration de l'agent réducteur sur la taille des particules de cuivre.....	31
<b>Conclusion.....</b>	<b>32</b>

### **Références.**

## Liste des tableaux :

### Chapitre 1

<i>N°</i>	<i>Titre du tableau</i>	<i>Page</i>
1	Surface spécifique (exprimée en $m^2$ par g de matière et nombre de particules par g de matière en fonction du diamètre des particules et pour deux densités (2 et $10 \text{ g/cm}^3$ ).	7
2	Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.	8

### Chapitre 3

<i>N°</i>	<i>Titre du tableau</i>	<i>Page</i>
1	Effet de la concentration des ions Cu sur la vitesse de réduction.	23
2	Effet de la concentration des ions Ag sur la vitesse de réduction.	24
3	Effet de la nature des ions métalliques sur la vitesse de réduction.	24
4	Effet de la concentration des ions Ag sur la vitesse de réduction des ions Cu.	27

## Liste des figures :

### Chapitre 1

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
1	L'intervalle de dimension des nanoparticules.	3
2	Stabilisation stérique de nanoparticules.	4
3	Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par stabilisation électrostatique.	5
4	Phénomène d'adsorption.	15

### Chapitre 3

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
1	Vitesse de la réduction des ions Cu en milieu aqueux.	22
2	Vitesse de la réduction des ions Ag en milieu aqueux.	23
3	Effet de la nature des ions métalliques (argent et cuivre) sur la vitesse de réduction dans les mêmes conditions opératoires.	25
4	Vitesse de la réduction des ions bimétalliques Cu-Ag.	26
5	Spectre DRX des particules métalliques de cuivre.	27
6	Image MET des particules métalliques de cuivre	28
7	Spectre FTIR des particules métalliques de cuivre.	29
8	Effet de la concentration des ions Cu sur la taille des particules de cuivre.	30
9	Effet de la concentration de N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH sur la taille des particules de cuivre.	31

## Liste des schémas :

### Chapitre 3

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>1</i>	principe de diffraction des rayons X sur poudres.	<i>19</i>
<i>2</i>	principe de la microscopie électronique à balayage.	<i>20</i>

### **Introduction.**

La synthèse de nanoparticules métalliques par différentes méthodes et de manière contrôlable, constitue un enjeu important des recherches actuellement effectuées en sciences des matériaux et en catalyse [1-3]. Ainsi, Boudjahem et al ont préparé des complexes colloïdaux de nickel par réduction de sels métalliques en milieu aqueux à 25-80°C qui se sont révélés être des catalyseurs actifs pour un grand nombre de réactions et notamment les réactions d'hydrogénation des oléfines [4-6]. Dans ces complexes, les particules de nickel seraient insérées dans une matrice organique.

L'obtention de phases réduites finement divisées à des températures proches de l'ambiante, voire actives à cette température, serait d'une très grande utilité en catalyse hétérogène. Généralement, en effet, les méthodes traditionnelles de chimie du solide, nécessitent l'utilisation de l'hydrogène moléculaire à haute température (300-500°C) pour la réduction des précurseurs oxydes [7-8]. C'est la raison pour laquelle le travail qui a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée par l'équipe de Catalyse et Cinétique Chimique depuis dix ans sur la préparation des nanoparticules métalliques supportées en combinant les méthodes et techniques de la chimie organique et de la catalyse hétérogène.

Dans ce travail, nous avons préparé des nanoparticules métalliques de cuivre par réduction des ions Cu par l'hydrazine en milieu aqueux. Les particules métalliques obtenues ont été caractérisées par DRX, MET, EDX, FTIR. Les résultats obtenus montrent que la structure des nanoparticules métalliques de cuivre est cubique à faces centrées et la taille des particules varie entre 12 nm et 95 nm. La taille des particules de cuivre dépend de la concentration des ions Cu ou de l'agent réducteur. Elle augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Cu et diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent réducteur  $N_2H_4O$ .

# Chapitre 1

## Partie théorique

## 1. Historique des nanoparticules.

1953. première image d'un atome obtenue en microscopie ionique.

1959. Richard Feynman tient son discours où il déclare « There is Plenty of Room at the Bottom » (il y a beaucoup de place en bas). C'est en ces termes que Richard P. Feynman, lors de la conférence annuelle de l'American Physical Society au Caltech, annonce la naissance symbolique du « nanomonde ».

1974 .Première mention du terme nanotechnologie, forgé par Norio Taniguchi

1981. Invention du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, du laboratoire IBM de Zurich, pour « voir » la forme des atomes. Cette invention vaudra à ses inventeurs le prix Nobel de physique en 1986.

1985. Découverte des fullerènes

1986. Invention du microscope à force atomique

1986. Parution de « Engines of Creation » (Les moteurs de la création) de K. Eric Drexler dans lequel il théorise la notion d'assembleur, un système, contrôlé par logiciel, censé permettre de combiner à volonté les atomes entre eux. Il fonde le Foresight Institute à Palo Alto.

1990. Des chercheurs d'IBM écrivent le nom de leur société avec 35 atomes de xénon à l'aide en utilisant la pointe ultrafine du microscope à effet tunnel à la façon d'une pince.

1991. Découverte des nanotubes de carbone

2001. Bill Clinton lance la National Nanosciences Initiative

2001. Premier transistor réalisé avec un nanotube

2005. Intel construit des transistors de 65 nm

2007. Applications médicales des nano containers

## 2. Définition des nanoparticules.

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, étant désignées comme submicrométriques.

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines ([Figure 1](#)).

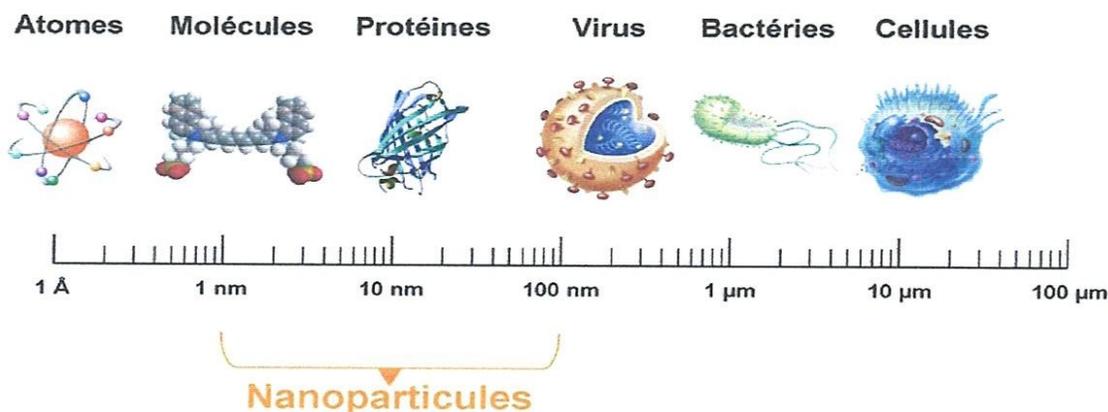


Figure 1. L'intervalle de dimension des nanoparticules.

### 3. Synthèse de nanoparticules en solution.

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules existent dans la littérature, se répartissant en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques. Ces dernières sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre. Les méthodes les plus courantes sont la réduction de sels métalliques par des techniques chimiques [9-11] électrochimiques, la photo-réduction de sels métalliques [12] ainsi que la décomposition de complexes organométalliques.

L'efficacité de la technique de synthèse de nanoparticules est mesurée par la qualité du contrôle de taille obtenu, par la qualité cristalline et la morphologie des nanoparticules ainsi que par la qualité de leur état de surface. La réduction d'un sel métallique et la décomposition de précurseurs organométalliques sont présentées ci-après.

#### 3.1. Décomposition de précurseurs organométalliques.

Ce procédé repose sur la décomposition, généralement en solution organique, d'un complexe organométallique de bas degré d'oxydation. Cette méthode de synthèse est une alternative intéressante aux méthodes de réduction par des réducteurs puissants générant des sous produits nocifs pour les propriétés des nanoparticules.

L'avantage principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de synthétiser des nanoparticules avec une bonne monodispersité.

### 3.2. Réduction d'un sel par voie chimique.

Cette méthode ancienne est une réduction du sel métallique en solution par un agent réducteur « adapté ». Différents réducteurs sont couramment utilisés dans la littérature comme le dihydrogène [13], les sels de borohydrures [14], ainsi que les métaux alcalins [15-16]. Le réducteur est généralement soluble dans la solution et la réduction a lieu en milieu homogène. Dans le cas de l'utilisation de solvants organiques, notamment des alcools, la réduction peut être effectuée par le solvant. Ceci est possible si l'alcool utilisé possède un hydrogène en  $\alpha$  de la fonction alcool permettant son oxydation en aldéhyde [17-19]. Une fois formées, les nanoparticules peuvent être stabilisées aussi bien par des ligands ou des polymères que dans des milieux micellaires.

Un des avantages majeurs de cette méthode est qu'elle fait appel à des sels métalliques accessibles commercialement et généralement stables à l'air permettant des synthèses en atmosphère non contrôlée.

## 4. Modes 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 solution [20]. De ce fait, elles doivent être stabilisées. On distingue généralement deux types de stabilisation : Stérique et Electrostatique.

### 4.1. La stabilisation stérique.

C'est un mode couramment utilisé pour stabiliser des nanoparticules. Il consiste à ajouter dans la solution un élément présentant un volume important, typiquement un polymère organique ou un ligand, 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 2).

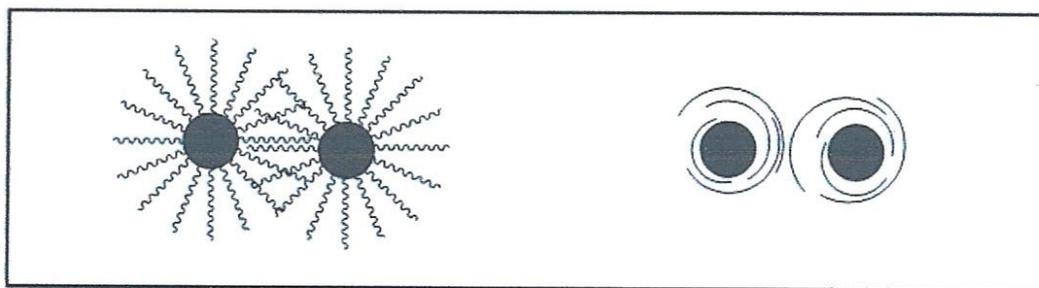
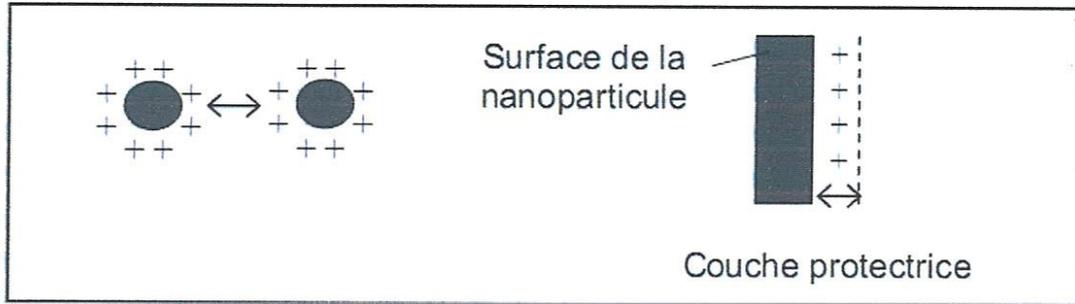


Figure 2. Stabilisation stérique de nanoparticules.

#### 4.2. La stabilisation électrostatique.

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 3).



**Figure 3.** Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par stabilisation électrostatique.

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.

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

Les suspensions colloïdales, une fois stabilisées, peuvent être utilisées 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 :

- ✓ La petite taille des nanoparticules leur confère une surface spécifique accrue et donc un grand nombre de sites catalytiques potentiels. Ces nano-objets présentent donc une grande réactivité et on espère une meilleure sélectivité, pouvant être modifiée dans certains cas par la présence d'un ligand [21].
- ✓ 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.
- ✓ caractérisation facilitée car l'hétérogénéité et les autres effets dus au support solide sont éliminés.

Cependant, leur utilisation peut engendrer des inconvénients non négligeables :

- ✓ 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,
- ✓ 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),
- ✓ 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 [22].

L'utilisation de solutions colloïdales ne présente donc pas que des avantages. Pour éviter les éventuels problèmes 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 alors déposées dans un support poreux.

## 6. Propriétés des nanoparticules.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm<sup>3</sup>), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100 (tableau 1).

Diamètre (nm)	Surface / g (m <sup>2</sup> ) Densité = 10g/cm <sup>3</sup>	Surface / g (m <sup>2</sup> ) Densité = 2g/cm <sup>3</sup>	Particules / g Densité = 10 g/cm <sup>3</sup>	Particules / g Densité = 2g/cm <sup>3</sup>
1	600	3000	$1,9 \cdot 10^{20}$	$9,6 \cdot 10^{20}$
2	300	1500	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{20}$
4	150	750	$3,0 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{19}$
6	100	500	$8,8 \cdot 10^{17}$	$4,4 \cdot 10^{18}$
8	75	375	$3,7 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
10	60	300	$1,9 \cdot 10^{17}$	$9,6 \cdot 10^{17}$
12	50	250	$1,1 \cdot 10^{17}$	$5,5 \cdot 10^{17}$
14	43	214	$7,0 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{17}$
16	38	188	$4,7 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{17}$
18	33	167	$3,3 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{17}$
20	30	150	$2,4 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{17}$
30	20	100	$7,2 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{16}$
40	15	75	$3,0 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
60	10	50	$8,9 \cdot 10^{14}$	$4,4 \cdot 10^{15}$
80	8	38	$3,8 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{15}$
100	6	30	$1,9 \cdot 10^{14}$	$9,6 \cdot 10^{14}$

**Tableau 1.** Surface spécifique (exprimée en m<sup>2</sup> par g de matière et nombre de particules par g de matière en fonction du diamètre des particules et pour deux densités (2 et 10 g / cm<sup>3</sup>).

D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (tableau 2).

Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension.

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

**Tableau 2.** Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [23].

### 6.1. Augmentation de La Surface/Volume.

L'augmentation relative de la surface ou le rapport élevé surface/volume et les effets quantiques constituent les principales sources de différence de propriétés (optiques, électriques et magnétiques,...) entre les nanomatériaux et les matériaux microstructurés [24]. En effet, à masse égale, la réduction de la taille de particule résulte en l'accroissement de la surface totale. Ainsi, plus une particule est petite et plus elle sera réactive en raison de l'augmentation du rapport surface/volume. Une corrélation entre l'augmentation du rapport surface/volume et des effets biologiques a été démontrée dans de nombreux cas issus de la littérature scientifique mais il existe également des cas où la relation entre la taille, le rapport surface/volume augmenté et l'accroissement des effets toxiques, n'est pas aussi évidente, voire même une observation d'effets toxiques de moindre gravité par rapport à ceux observés avec des matériaux microstructurés [24].

D'autres propriétés physico-chimiques sont à prendre en compte lors de l'évaluation des risques, telles que l'arrangement de leurs cristaux, l'état énergétique de leur surface, l'existence d'un revêtement ou de contaminants sur les surfaces, leur capacité à s'agréger et/ou s'agglomérer, etc. Il est à noter que l'agglomération/agrégation de nanomatériaux peut aboutir à des matériaux dont la taille est supérieure à 100 nm ; toutefois ces agglomérats conservent leurs propriétés nano [25]. Tous ces paramètres sont difficiles à mettre en œuvre même si actuellement les précisions des

méthodes de détection des nanomatériaux sont en progression constante, permettant ainsi une meilleure caractérisation et évaluation de l'exposition.

## **7. Catalyse et catalyseurs.**

### **7.1. Introduction.**

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de par 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 sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

### **7.2. Catalyse hétérogène.**

Le catalyseur forme une phase distincte de celle des réactifs. Le cas le plus usuel est celui d'un catalyseur solide dans un système liquide ou gazeux [26].

### **7.3. Définition d'un catalyseur.**

Un catalyseur est une substance étrangère à la réaction, qui n'est pas consommée par la réaction et qui modifie l'évolution d'une réaction chimique, thermodynamiquement possible.

Ces modifications se traduisent par une augmentation de la vitesse et parfois par une orientation de la sélectivité de la réaction. La réaction catalytique peut être effectuée soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. Il n'existe pas de catalyseur universel et toutes les réactions ne peuvent pas être accélérées par un catalyseur. Le choix du catalyseur dépendra donc de la réaction considérée.

### **7.4. Catalyseurs supportés.**

Un catalyseur supporté est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support. Il se présente sous la forme d'un solide finement divisé [16].

### **7.5. Le choix du support.**

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherchées.

Selon Satterfield et al [27], les principales caractéristiques d'un support industriel sont :

### 7.5.1. La nature chimique.

Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subis et de la présence des impuretés dans le support [28]. Les caractères acide ou basique affectent l'activité du catalyseur supporté [29]. A titre d'exemple, lors de la déshydratation de l'isopropanol en propène les supports ayant des sites acides sont recommandés. De plus, la présence d'impuretés peut s'avérer un inhibiteur ou un promoteur pour la réaction catalytique, en particulier lors de l'emploi de silice ou de charbon actif. Par exemple, le soufre [30] et le chlore sont connus comme inhibiteurs dans des réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation.

### 7.5.2. Les propriétés mécaniques.

Elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel,

### 7.5.3. La stabilité catalytique.

Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation. Notons que ces étapes peuvent s'effectuer parfois dans des conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif). Nous pouvons mentionner le phénomène d'encapsulation [28] lié au frittage du support à des températures voisines de la température de Tamman (moitié de la température de fusion). Ce phénomène a déjà été mentionné par Powell et al, lors du traitement à haute température (900°C-1000°C) d'un catalyseur supporté à base de platine sur silice. Ils ont noté une baisse significative de l'activité du catalyseur liée aux phénomènes d'encapsulation du platine par la silice, autrement dit une réduction de la dispersion du métal. Par ailleurs, les interactions chimiques entre le milieu réactionnel et le support peuvent conduire à une modification des propriétés chimiques ou physiques du catalyseur [31]. C'est le cas de l'alumine dans les acides forts et de la silice dans les bases fortes. Une telle situation est bien évidemment à éviter en catalyse hétérogène, autrement dit le choix du support est partiellement conditionné par le pH du milieu,

### 7.5.4. La surface spécifique.

La porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores. Le plus souvent une grande surface spécifique est requise, en particulier pour des catalyseurs supportés à base de métaux

nobles afin d'obtenir une plus grande répartition du métal, et réduisant ainsi la quantité de métal nécessaire. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai surtout lors de la fabrication de catalyseurs à forte teneur en métal. Une grande surface spécifique implique des pores de petites tailles (par exemple  $< 5\text{nm}$ ) qui peuvent s'obstruer par une forte teneur en métal et devenir inaccessibles aux produits ou réactifs.

#### 7.5.5. Le faible coût.

Facteur non négligeable pour une production à grande échelle.

Les supports communément utilisés et qui possèdent une bonne adéquation des caractéristiques mentionnées ci-dessus sont les alumines, les silices, et les charbons actifs.

### 8. Préparation des catalyseurs.

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode et des conditions de préparation sur l'efficacité des catalyseurs, car elles sont apparues comme étroitement liées [32-34].

Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents sélectionnés. Le processus d'élaboration comporte plusieurs types d'opérations élémentaires souvent complexes. Le but est de parvenir à mettre le catalyseur dans une forme adaptée au type de réaction que l'on désire accélérer. Suivant la nature du support et celle du produit recherché, amorphe ou cristallisé, beaucoup de méthodes de préparation peuvent être distinguées.

Les trois techniques à base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes :

#### 8.1. Méthode d'imprégnation.

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur [35], suivi du séchage et de la calcination.

#### 8.2. Méthode de co-précipitation.

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les

résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination. La dispersion des précipités en volume, constitue un inconvénient pour la catalyse qui exige une forte dispersion en surface [36]. En outre la présence d'oxydes provenant de la phase active du support et d'autres composés intermédiaires, avec des différents degrés de réduction provoque une grande difficulté dans l'étape de réduction. Il est alors difficile de trouver des cristallites de même taille [37].

### 8.3. Méthode de précipitation.

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [38].

## 9. Propriétés fondamentales des catalyseurs.

### 9.1. Activité.

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [39]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

### 9.2. Sélectivité.

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [40], mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support [41], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [42].

### 9.3. Stabilité.

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

## 10. Désactivation des catalyseurs.

L'un des problèmes les plus importants dans la vie d'un catalyseur hétérogène est sa perte d'activité et/ou de sélectivité avec le temps. Ce phénomène est plus connu sous le nom de désactivation [43].

### 10.1. Désactivation par poison.

Pendant les réactions de méthanation, d'hydrogénation et de steam-reforming, quelques produits comme les composés de sulfure,  $H_2S$  ou composés organiques tel que le thiophène, s'adsorbent sur les sites réactifs par chimisorption, peuvent causer l'empoisonnement du catalyseur [44]. Ces impuretés peuvent induire soit la formation de nouveaux composés [45]; soit un changement de structure géométrique et électronique de la surface d'adsorption [46]. L'empoisonnement dépend principalement des propriétés physico-chimiques des catalyseurs [47].

### 10.2. L'encrassement.

L'encrassement décrit un blocage physique des sites tel que le dépôt de coke.

### 10.3. Le Frittage.

Ce mode de désactivation entraîne une perte de la surface active par la formation de particules de taille plus importante entraînant une diminution du nombre de sites actifs. Elle provient soit d'une instabilité intrinsèque de la phase active elle-même, soit d'une interaction trop faible avec le support dispersant [48].

### 10.4. La perte des espèces actives.

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives (par exemple lorsque un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques, ou interaction avec le support).

## 11. Phénomène d'adsorption.

Fantana et Schelle ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711 [49]. Ce phénomène (figure 4) rend compte de la fixation de molécules de gaz (espèce adsorbable ou adsorbat) sur la surface du solide (adsorbant) au moyen de l'augmentation de la concentration des molécules de ce gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale initiale du gaz, sans modifier le volume de l'adsorbant. Ce phénomène dépend quantitativement des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et chimique (acidité) et de la nature des molécules adsorbées.

Au cours de l'adsorption, le gaz ne subit pas de transformation chimique, le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique, en particulier il n'y a pas de gonflement du solide.

Ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur s'appelle chaleur isostérique d'adsorption. Il met en jeu deux types d'interactions (figure 4).

- ✓ Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées).
- ✓ Les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

L'adsorption est déjà utilisée dans un certain nombre de processus physiques et industriels, en particulier dans le domaine de la filtration et de la purification des gaz, de l'affinage des eaux potables et dans les cycles de réfrigération.

L'adsorption d'un gaz par un solide comporte trois phases (figure 4).

- ✓ La phase gazeuse constituée des molécules de gaz.
- ✓ La phase adsorbée (l'adsorbat) formée des molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La phase solide qu'est l'adsorbant.

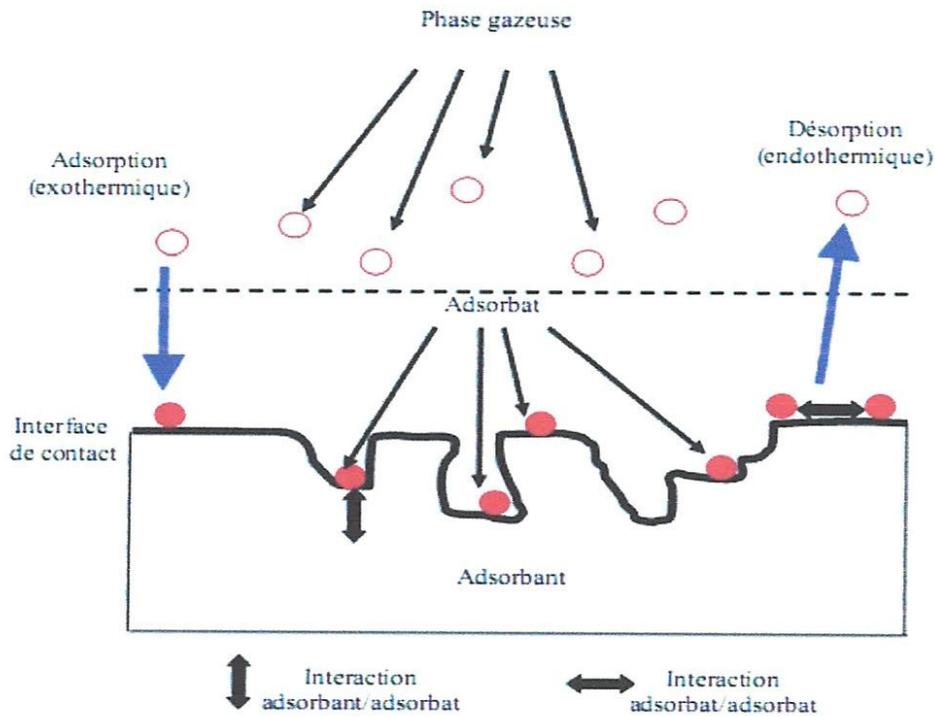


Figure 4. Phénomène d'adsorption.

Le processus inverse, par lequel les molécules adsorbées sur la surface du solide s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, se nomme la désorption, ce dernier se traduit par la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz adsorbé. Ce processus est endothermique, car le solide libère le gaz lorsqu'on lui apporte de la chaleur.

### 11.1. Types d'adsorption.

L'étude du phénomène d'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Généralement, on distingue deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature de fixation et par les énergies mises en jeu :

#### 11.1.1. Adsorption physique (physisorption).

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de liaisons faibles du type Van Der Waals. Elle se produit sans modification de structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez

faible (de l'ordre de 5 à 25 KJ/mole), parfaitement réversible et qui est en outre favorisée par une basse température [49-50].

### 11.1.2. Adsorption chimique (chimisorption).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donnant naissance à des forces de liaisons très importantes (c'est pourquoi le phénomène est appelé chimisorption). La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 kJ/mole [49-50]. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température.

# Chapitre 2

## Partie expérimentale

## 1. Réactifs.

1. Nitrate de cuivre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$  est utilisé comme précurseur pour la préparation des nanoparticules de cuivre.
2. Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ , Redeal de-Haien, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des nanoparticules d'argent.
3. L'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) utilisé comme agent réducteur.
4. L'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , pur) utilisé pour lavage.

## 2. Préparation des nanoparticules métalliques.

### 2.1. Réduction des ions monométalliques Ag.

On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de nitrate d'argent ( $m = 0.6693$  g).

60 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilité complète. La solution est de concentration  $c = 6,566.10^{-2}$  M, après l'agitation on injecte 2 ml de l'agent réducteur (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La réduction des ions Ag dans la solution aqueuse s'effectue à la température. La vitesse de la réduction des ions Ag est très rapide. Après 5 secondes de l'ajout de l'hydrazine, on obtient facilement une solution colloïdale de couleur marron.

### 2.2. Réduction des ions monométalliques Cu.

1. On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de nitrate de cuivre ( $m_1 = 0.9510$ g).

60 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilité complète. La solution est de concentration  $c = 6,56.10^{-2}$  M, après l'agitation on injecte 5 ml de l'agent réducteur (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La réduction des ions Cu dans la solution aqueuse s'effectue à la température. La vitesse de la réduction des ions Cu est très rapide. Après 15 secondes de l'ajout de l'hydrazine, on obtient facilement une solution colloïdale de couleur noir.

2. On introduit dans un tricol de 250 ml les masses de nitrate de cuivre ( $m_2 = 1.5006$ g).

60 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilité complète. La solution est de concentration  $c = 1,035.10^{-1}$  M, après l'agitation on injecte 2 ml de l'agent réducteur (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La réduction des ions Cu dans la solution aqueuse s'effectue à la

température. La vitesse de la réduction des ions Cu est très rapide. Après 15 secondes de l'ajout de l'hydrazine, on obtient facilement une solution colloïdale de couleur noir.

### 2.3. Réduction des ions bimétalliques Cu, Ag.

On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de nitrate de cuivre ( $m_1 = 0.9512\text{g}$ ) avec une masse de nitrate d'argent ( $m_2 = 0.3120\text{g}$ ).

60 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilité complète. La solution et des concentrations respectivement :  $C_1 = 6,56.10^{-2}$  M,  $C_2 = 3,061.10^{-2}$  M, après l'agitation on injecte 5 ml de l'agent réducteur (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La réduction des ions Cu, Ag, dans la solution aqueuse s'effectue à la température. La vitesse de la réduction des ions Cu, Ag, est très rapide. Après 15 secondes de l'ajout de l'hydrazine, on obtient facilement une solution colloïdale de couleur noir.

### 2.4. Lavage et séchage.

Après la réduction des ions Cu et 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 les matériaux obtenus conservé dans le flacon.

## 3. Caractérisation.

### 3.1. Diffraction des rayons X (XRD).

Cette technique permet de définir avec précision les phases présentes dans le solide catalytique, l'identification et caractérisation des structures cristallines ainsi que l'évaluation de la dimension (taille) des cristallites (taille des particules de catalyseur) par la mesure de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X à l'aide de la formule de Debye-Scherrer.

$$d = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$$

Où :

$d$  : grandeur de dimension des cristallites.

$K$  : constante dont la valeur est proche de l'unité.

$\lambda$  : longueur d'onde.

$B$  : largeur angulaire de la raie à mi-hauteur.

$\theta$  : l'angle de Bragg correspondant.

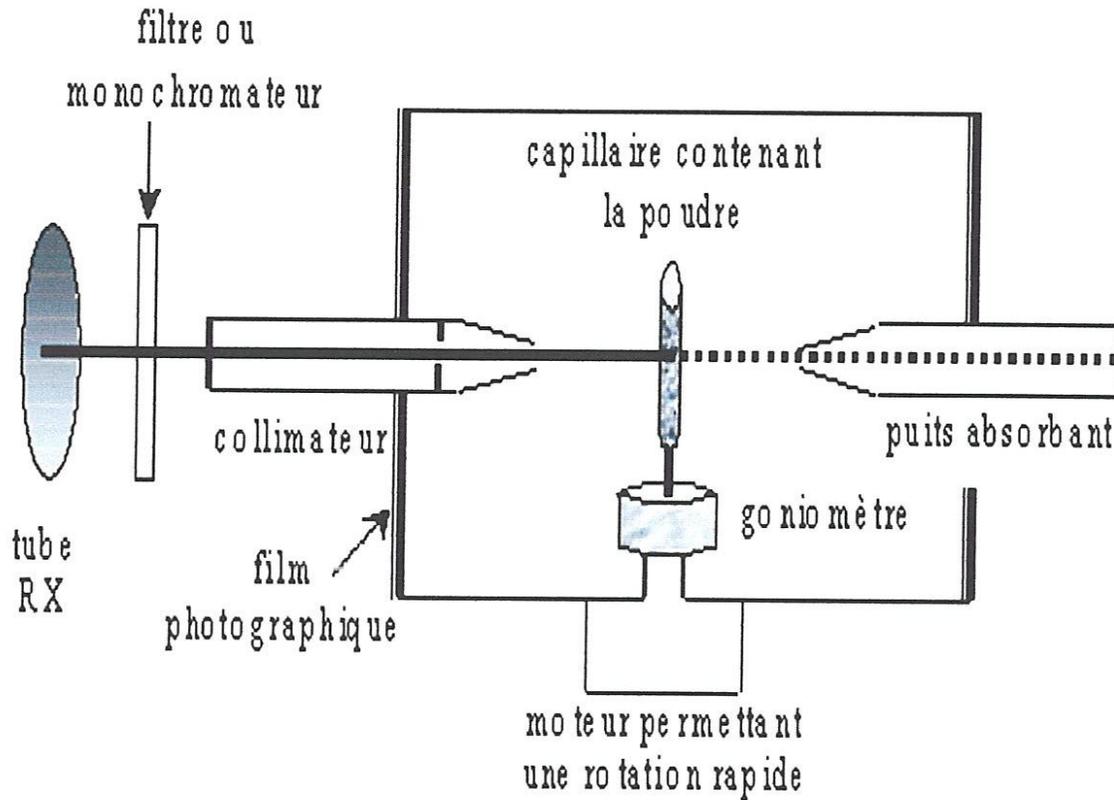


Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres.

### 3.2. M E B.

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'échantillon 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'électron réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électron étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela put

comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants.

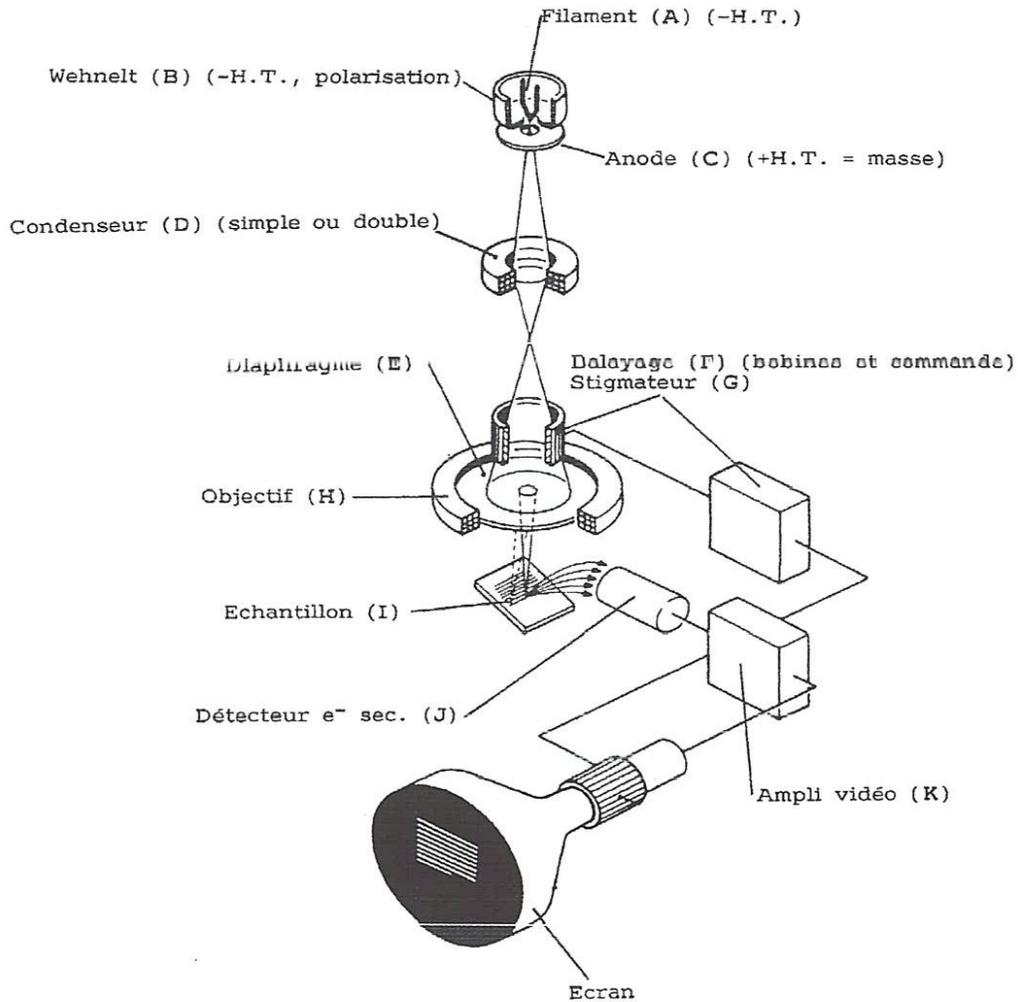


Figure 2. Schéma d principe de la microscopie électronique à balayage.

### 3.3. IR.

La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 et  $10^6$  nm (ou encore entre 0.78 à 1000  $\mu\text{m}$ ). L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de 0.78 à 1.4  $\mu\text{m}$ ), IR moyen (MIR : de 1.4 à 3  $\mu\text{m}$ ) et IR lointain (de 3 à 1000  $\mu\text{m}$ ). 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 solutions 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.

# Chapitre 3

Résultats

et

Discussion

## 1. Etude de la réduction des ions Cu en milieu aqueux.

La réduction des ions Cu (la réductibilité) en solution aqueuse par l'hydrazine a été étudiée avec des concentrations variant de  $6,56 \cdot 10^{-2}$  à  $1,03517 \cdot 10^{-1}$  M. Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 10-12 grâce à un excès d'hydrazine par rapport au nitrate de cuivre. Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée.

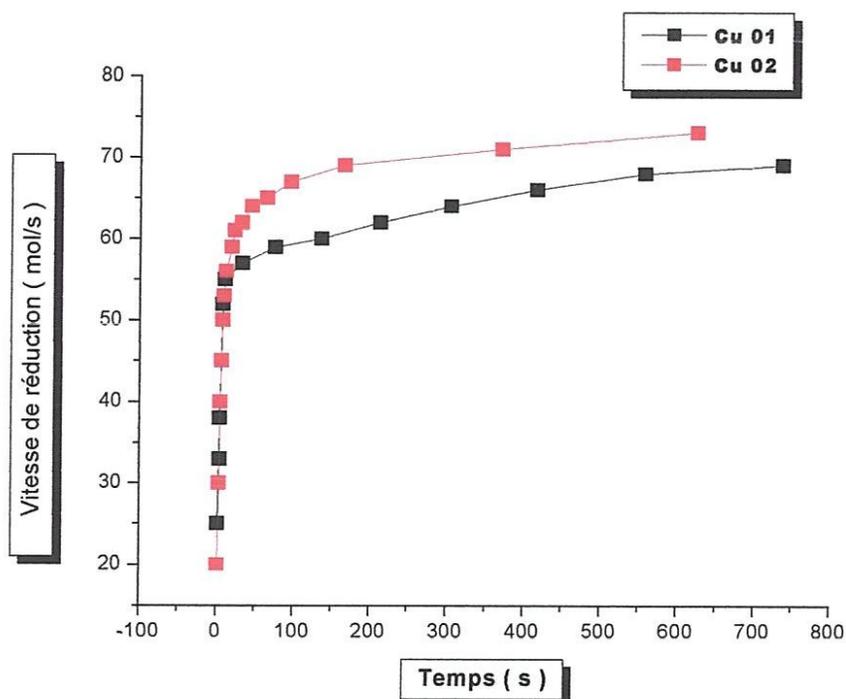


Figure 1. Vitesse de la réduction des ions Cu en milieu aqueux.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 1 et la figure 1. Ces résultats montrent que le gaz dégagé dépend des conditions opératoires (concentration des ions Cu, concentration de l'agent réducteur et la température). La vitesse de la réduction des ions Cu en solution aqueuse augmente quand la concentration des ions Cu augmente.

Vitesse de réduction * 10 <sup>3</sup> (mol Cu <sup>2+</sup> <sub>red</sub> /s)	Concentration (mol/l)
4,82	6,56 10 <sup>-2</sup>
5,44	1,035 10 <sup>-1</sup>

Tableau 1. Effet de la concentration des ions Cu sur la vitesse de réduction.

## 2. Etude de la réduction des ions Ag en milieu aqueux.

La réduction des ions Ag (la réductibilité) en solution aqueuse par l'hydrazine a été étudiée avec des concentrations variant de  $2,9917 \cdot 10^{-2}$  à  $6,56 \cdot 10^{-2}$  M. Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 10-12 grâce à un excès d'hydrazine par rapport au nitrate de cuivre. Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée.

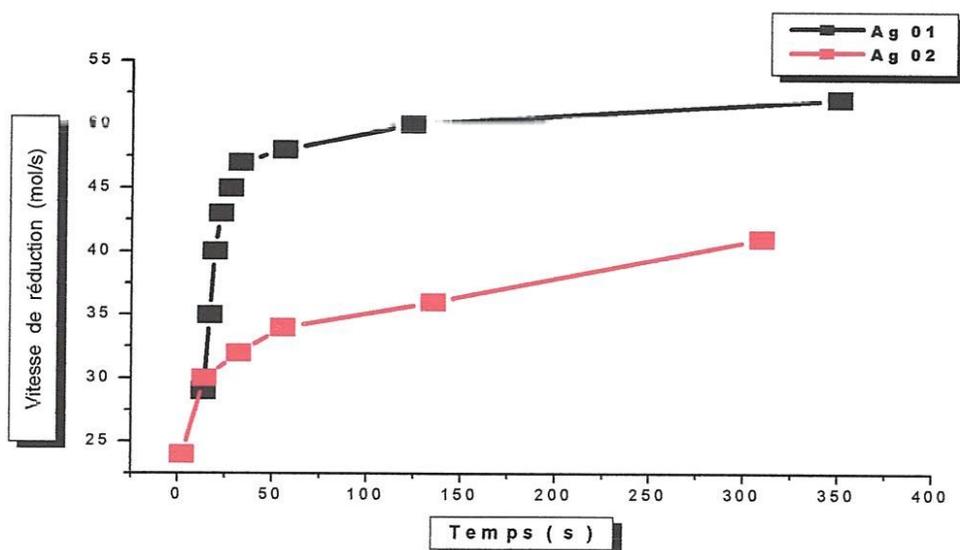


Figure 2. Vitesse de la réduction des ions Ag en milieu aqueux.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2 et la figure 2. Pour la réduction des ions Ag, presque les mêmes résultats que la réduction du cuivre ont été trouvées. Ces résultats montrent que la vitesse de la réduction des ions Ag en solution aqueuse dépend fortement de la concentration des ions Ag dans la solution (voir tableau 2).

Vitesse de réduction * $10^3$ (mol Ag <sup>+</sup> <sub>red</sub> /s)	Concentration (mol/l)
5,68	$2,99 \cdot 10^{-2}$
7,92	$6,56 \cdot 10^{-2}$

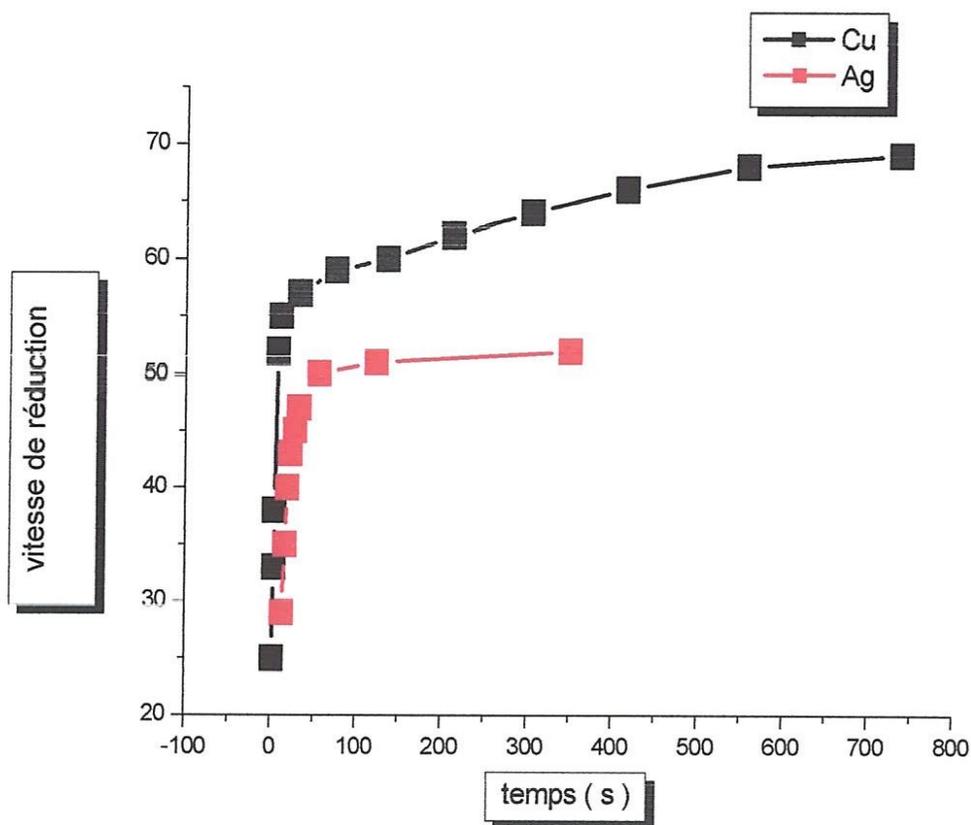
**Tableau 2.** Effet de la concentration des ions Ag sur la vitesse de réduction.

### 3. Effet de la nature des ions métalliques sur la vitesse de réduction milieu aqueux.

Nous avons étudié aussi l'effet de la nature des ions métalliques (argent et cuivre) sur la vitesse de réduction en milieu aqueux pour la même concentration ( $[M] = 6,56 \cdot 10^{-2}$  M). Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3 et la figure 3.

Ion métallique	Vitesse de réduction à $t = 200$ s * $10^3$
Cu <sup>2+</sup>	4,99
Ag <sup>+</sup>	8,34

**Tableau 3.** Effet de la nature des ions métalliques sur la vitesse de réduction.



**Figure 3.** Effet de la nature des ions métalliques (argent et cuivre) sur la vitesse de réduction dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de réduction des ions Ag est presque deux fois la vitesse de réduction des ions Cu. Ceci prouve que l'argent se réduit plus facilement que le cuivre.

#### 4. Etude de la réduction des ions bimétalliques Cu-Ag en milieu aqueux.

La réduction des ions Cu en présence des ions Ag en solution aqueuse par l'hydrazine a été étudiée en solution aqueuse avec des concentrations respectivement de  $6,5617.10^{-2}$  à  $1,03583.10^{-1}$  M. Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 10-12 grâce à un excès d'hydrazine.

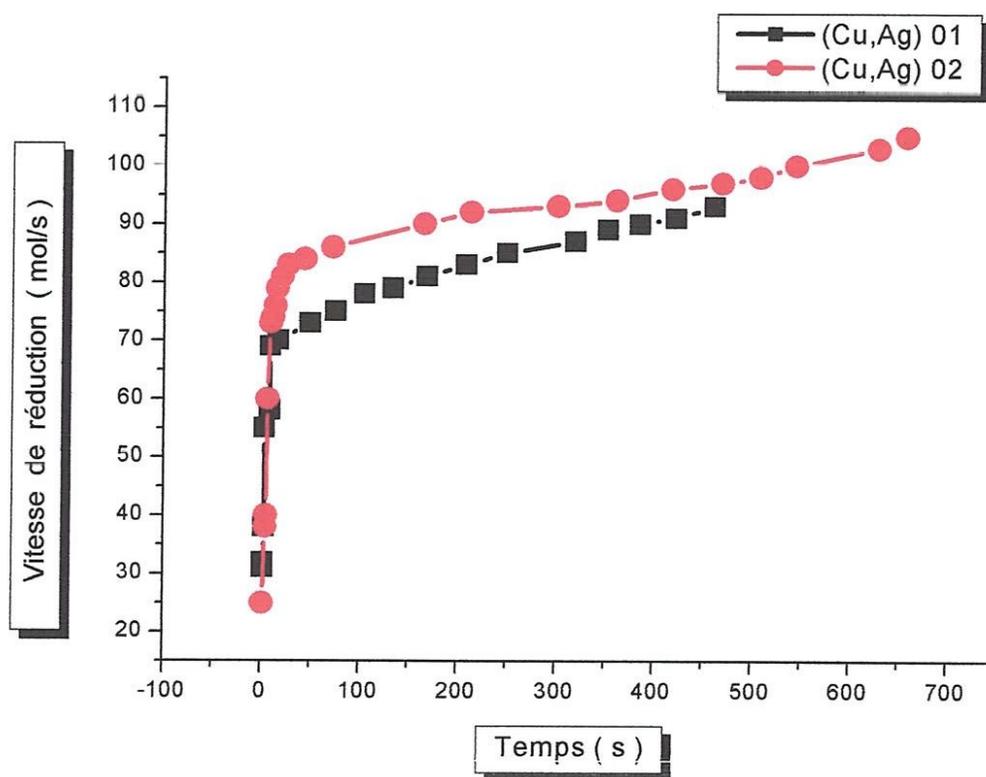


Figure 4. Vitesse de la réduction des ions bimétalliques Cu-Ag.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4 et la figure 4. La vitesse de la réduction des ions Cu en présence des ions Ag est presque 1,4 fois la vitesse de la réduction

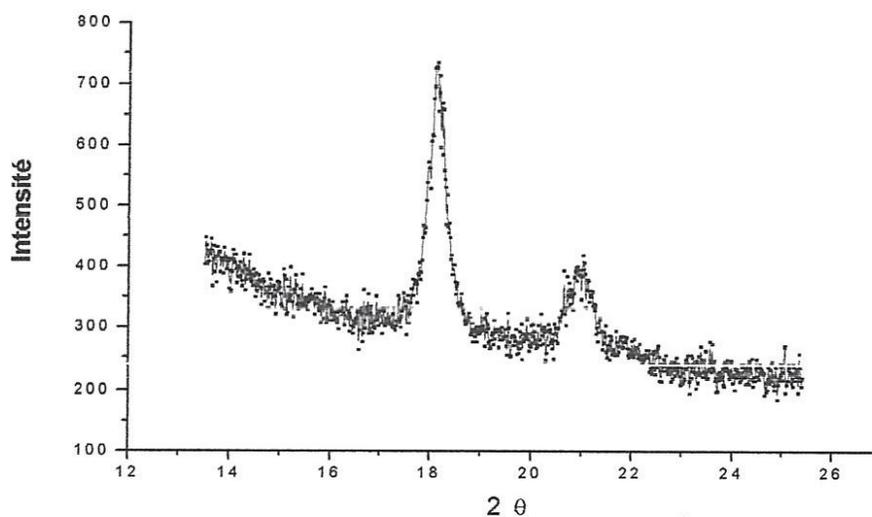
des ions Cu (sans présence des ions Ag) en solution aqueuse (voir tableau 1 et tableau 4). Cette augmentation de la vitesse de réduction est attribuée à l'effet catalytique des ions Ag. En plus, les résultats obtenus montrent que la vitesse de réduction des ions Cu augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Ag dans la solution aqueuse (voir tableau 4).

Vitesse de réduction * $10^3$ (mol Cu <sup>+</sup> <sub>red</sub> /s)	Concentration (mol/l)
6,63	[Cu <sup>2+</sup> ] = 6,5617.10 <sup>-2</sup> ; [Ag <sup>+</sup> ] = 3,0617.10 <sup>-2</sup>
7,45	[Cu <sup>2+</sup> ] = 1,03583.10 <sup>-1</sup> ; [Ag <sup>+</sup> ] = 3,0133.10 <sup>-2</sup>

**Tableau 4.** Effet de la concentration des ions Ag sur la vitesse de réduction des ions Cu.

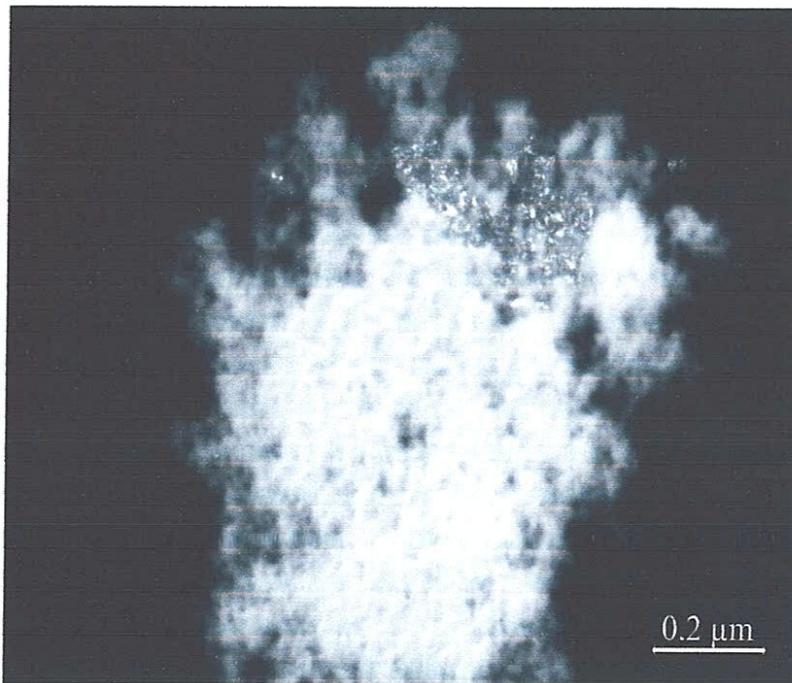
## 5. Etude structurale DRX et MET.

La structure et la morphologie des particules métalliques de cuivre ont été étudiées par DRX et MET. Les résultats obtenus sont rapportés dans les figures 5 et 6.



**Figure 5.** Spectre DRX des particules métalliques de cuivre.

Les spectres DRX des particules métalliques de cuivre préparées par la méthode d'hydrazine en milieu aqueux (Figure 5) montrent que la structure de cuivre métallique est cubique à faces centrées (*cfc*) et avec des particules dont la taille varie entre 25 nm et 135 nm.

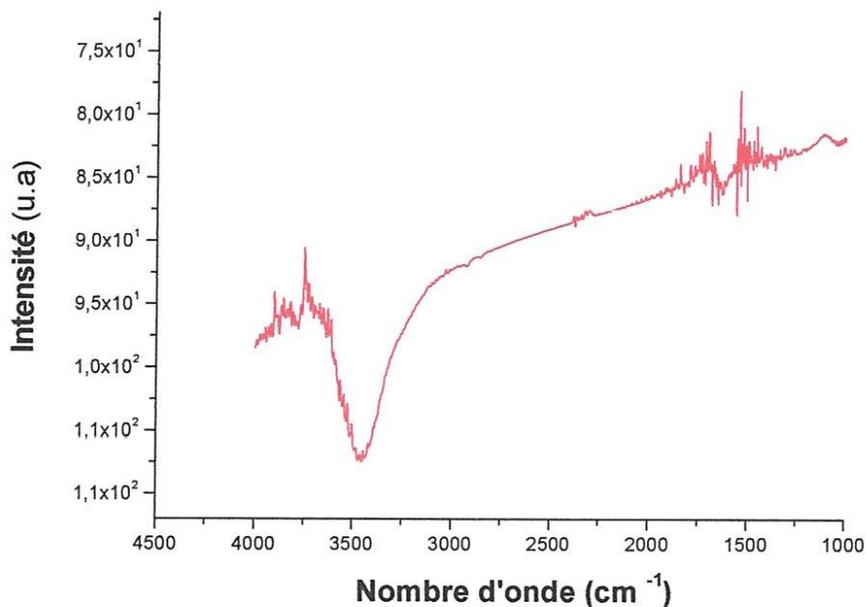


**Figure 6.** Image MET des particules métalliques de cuivre.

Les particules métalliques de cuivre ont également été étudiées par la microscopie électronique à transmission (MET). Cette technique permet de déterminer la morphologie et les tailles des particules métalliques obtenues. L'analyse EDX confirme la structure *cfc* des particules et la taille des particules métalliques et indiquent une variation de la taille des particules entre 12 nm et 95 nm.

## 6. FTIR des particules métalliques de cuivre.

Les spectres FTIR des particules métalliques de cuivre ont été effectués après lavage et séchage à la température de 40°C. Le résultat obtenu a été rapporté sur la figure 7.

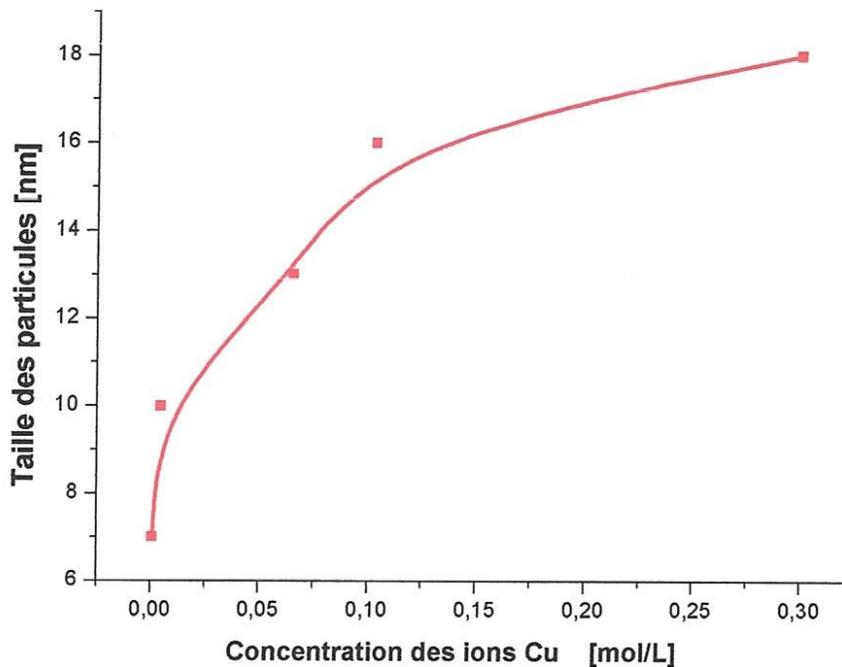


**Figure 7.** Spectre FTIR des particules métalliques de cuivre.

Le spectre FTIR des particules métalliques de cuivre montre deux bandes d'absorption. La première bande est très intense, et elle est située à 3458  $\text{cm}^{-1}$ . La deuxième bande d'absorption (moins intense) est située à 1633  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont attribuées à la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  qui est fortement adsorbée sur la surface des particules métalliques de cuivre.

## 7. Effet de la concentration des ions Cu sur la taille des particules métalliques.

Nous avons étudié l'effet de la concentration des ions métalliques de cuivre sur la taille des particules obtenues. Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 8.

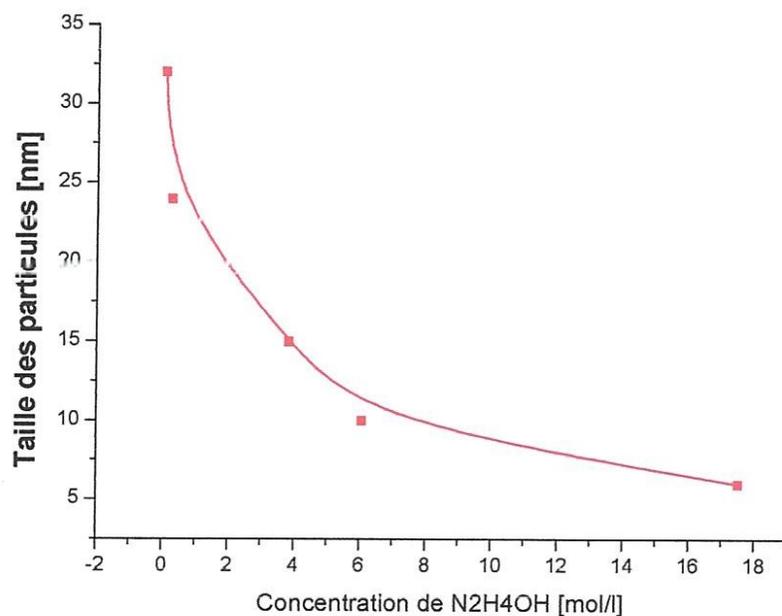


**Figure 8.** Effet de la concentration des ions Cu sur la taille des particules de cuivre.

Les résultats montrent que la taille des particules de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration des ions métallique de cuivre. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la vitesse de croissance.

## 8. Effet de la concentration de l'agent réducteur sur la taille des particules de cuivre.

Nous avons étudié l'effet de l'agent réducteur sur la taille des particules métalliques de cuivre obtenues en solution aqueuse. Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 9.



**Figure 9.** Effet de la concentration de  $N_2H_4OH$  sur la taille des particules de cuivre.

Les résultats montrent que la taille des particules de cuivre diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent réducteur. Cette diminution est attribuée à l'augmentation de la vitesse de germination.

# Conclusion

### Conclusion.

Les principaux résultats obtenus dans ce travail de sont résumés ci-dessous :

1. La vitesse de la réduction des ions Cu dépend de la concentration des ions Cu et la présence des ions Ag ainsi que leurs concentrations en solution aqueuse. La vitesse de la réduction des ions Cu augmente quand la concentration des ions Cu augmente. En présence des ions Ag, la vitesse de réduction des ions Cu est presque deux fois la vitesse de réduction des ions Cu sans présence des ions Ag. Ceci prouve que l'argent se comporte comme un catalyseur pour la réduction des ions Cu.
2. Les spectres DRX montrent une structure cubique à faces centrés (*cfc*) pour les particules de cuivre. L'analyse EDX confirme l'état métallique de cuivre. Les images de la microscopie à transmission (MET) confirment la structure *cfc* et montrent que la taille des particules de cuivre entre 12 nm et 95 nm.
3. Le spectre FTIR des particules métalliques de cuivre montre deux bandes d'absorption. La première bande est très intense, et elle est située à  $3458\text{ cm}^{-1}$ . La deuxième bande d'absorption (moins intense) est située à  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont attribuées à la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  qui est fortement adsorbée sur la surface des particules métalliques de cuivre.
3. La taille des particules de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration des ions métallique de cuivre. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la vitesse de croissance.
4. La taille des particules de cuivre diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent réducteur. Cette diminution est attribuée à l'augmentation de la vitesse de germination.

---

**Les références.**

- [1] J. L. Pellegatta, C. Blandy, V. Collière, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot, *J. Mol. Catal. A.* 178, 55 (2002).
- [2] R. M. dealmeida, H. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, G. B. Nuernberg, L. K. Noda, L. F. D. Probst, N. L. V. Carreno. *J. Mol. Catal. A.* 259, 328 (2006).
- [3] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M. M. Bettahar. *Catal. Lett.* 84, 115 (2002).
- [4] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helvelg. *Appl. Catal. A.* 309, 237 (2006).
- [5] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina. *Appl. Catal. A.* 288, 232 (2005).
- [6] M. Cerro-Alarcon, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez Ramos, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 258, 221 (2006).
- [7] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. M. Bettahar. *J. Mater. Sci.* 41, 2025 (2006).
- [8] A. G. Boudjahem, M. Chettibi, M. M. Bettahar. *J. Nanosc. Nanotech.* In Press, (2008).
- [9] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, 85, (1999), 4325
- [10] D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, R. D. Rieke, *J. Appl. Phys.*, 79, (1996), 5312.
- [11] R. Choukroun, D. De Caro, S. Matéo, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, *New. J. Chem.*, (1996), 1295.
- [12] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Langmuir*, 12, (1996), 909.
- [13] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 7584.
- [14] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, 85, (1999), 4325.
- [15] D. L. Leslie-Pelecky, M. Bonder, T. Martin, E. M. Kirkpatrick, Y. Liu, X. Q. Zhang, S. H. Kim, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, 10, (1998), 3732.
- [16] D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, R. D. Rieke, *J. Appl. Phys.*, 79, (1996), 5312.
- [17] G. W. Busser, J. G. Van Ommen, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 1651.
- [18] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Adv. Mater.*, 10, (1998), 1032.
- [19] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Science*, 35, (2000), 3767.
- [20] J. D. Aiken, Y. Lin and R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A*, 114 (1996) 29-51.
- [21] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika and St. Peschel, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107 (1996) 95-104.
-

- 
- [24] Scientific Committee on Consumer Product (Sccp). (2007). Opinion On Safety Of Nanomaterials In Cosmetic Products. Sccp/1147/07.
- [25] Scientific Committee On Emerging And Newly Identified Health Risks (Scenihr). (2009). Risk Assessments Of Products Of Nanotechnologies.
- [26] Paul Arnaud, 'Cours de chimie physique', Paris, 2007.
- [27] C.N Satterfield, Heterogeneous Catalysis In Practice Chap.4, Mc-Graw-Hill, 1980.
- [28] B.R Powell, S.E Whittington, J. Mol. Catal, 20, (1983), 297.
- [29] A.Gernasinia. Auroux, J.Catal, 131, (1991), 190.
- [30] L.J Hoyos, M.Primat, H.Pradinaud, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 88, (1992), 3367.
- [31] C.Marcilly, J.P Franck, Revue De l'ifp, 39, (1984) ,337.
- [32] C. Kung. Mayfair, D. R. Gonzales, E. I. Ko, L. T. Thompson. Catal. Today 43, 1-2 (1998).
- [33] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, Applied Catalysis A : General 109, 167-179 (1994).
- [34] J. F. Le Page, "Catalyse De Contact", Ed. Technip (1978).
- [35] F.Pinna, « Catalysis Today ». 41(1998) 129-137.
- [36] M. Che, C.O.Benett, « Advances In Catalysis »; P36 (1989).
- [37] J.R.H.Ross, M.C.F.Steel, A.Zeini -Isfahani, J.Catal.52 (1978) P.280.
- [38] D.Cournet, Technique De l'ingénieur, »Genie Des Procédés, Catalyse Hétérogène », J 1250(1994).
- [39] J. F. Le Page, « Catalyse De Contact », Ed. Technip (1978).
- [40] C.E.Chitour, « Chimie Des Surfaces Et Catalyse », Ed. Opu. (1981).
- [41] Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai -Yan Wang, Ke -Qiang Sun, Qi-Ming Zhu,Catalysis Today 68 (2001) 217–225.
- [42] José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo,Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61–68.
- [43] P.Forzatti, L, Lietti, Today 52 (1999) 165.
- [44] J. Oudar, J. Catal. Rev-Sci. Eng. 22, 171(1980).
- [45] J.R. Rostrup-Neielson, Dans « Progress In Catalysis Déactivation ». Eds. J.L. Figueiredo, Nighoft Martinus Publisher, The Hogue, P209 (1981).
- [46] C.H. Bortholomew, Dans « Catalyst Deactivation » (B. Delmon Et G. Froment. Eds), P81. Elsevier, Amsterdam 1987.
- [47] Aguinaga, M.Montes Et J.M. Asua, J.Chem. Tech. Biotechnol. 51(1991) 369-381.
-

[48] Henache Zahir, Mémoire De Magistère : Reformage Sec Du Méthane Sur Des Catalyseurs A De Nickel Supportés sur  $TiO_2$  Et Par l'oxyde Mixte  $CeO_2-TiO_2$ , Université Mouloud Mammeri De Tizi –Ouzou, 2011, P31.

[49] S. T. Gregg and K. W. Sing Adsorption Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press, London, 1977.

[50] Chems. Eddine Chitour, Physico-Chimie De Surfaces, Vol 2, Les Interfaces Gaz –Solide Et Liquide-Solide.

---