

~~11~~

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

Mémoire du Projet de fin d'études
Pour obtention de diplôme de Master



Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Présenté par :

DERDARE Meryem

MEZARI Yasmine

=====

**Préparation et réactivité de nanoparticules métalliques
à base d'argent**

=====

Sous la direction de :

A. BOUDJAHM

S. CHAGUETMI

21 Juin 2017

Remerciements

Nous remercions très sincèrement :

Notre encadreur Professeur **A. BOUDJAHM**

Nous voudrions lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous ont été précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous tenons également à remercier notre co-encadreur **S. CHAGUETMI** de nous avoir dirigées au cours de ce mémoire.

Une partie de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire de Mr. Taher que nous remercions de nous avoir accueillies et accordé tout ce dont avions besoin.

Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant toutes nos années d'études.

Nous espérons de tous nos cœurs que ce mémoire pourra apporter une étincelle d'aide pour ceux qui auront à l'utiliser.

Enfin, à toutes celles et ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, nous exprimons notre profonde gratitude.

Nous vous remercierons infiniment

Dédicaces

Tout d'abord, louanges à « Allah » qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de ma vie et m'a inspiré les bons pas et les justes reflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pas abouti.

En premier lieu, à la mémoire A la femme qui ma donné la vie, qui s'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner de l'aide et à me protéger. A **maman**.

Aucune dédicace ne saurait exprimer, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai pour toi, à l'école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes mes années d'études. A **papa**.

A mon cher petit frère, Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. A **Dhaya**.

A mes très chères sœurs, celles qui m'ont accompagnée pendant toutes ces années, les mots ne suffiront jamais pour exprimer l'amour que je porte pour vous. A **Rania et Serine**.

A ma chère amie: **Yasmine**, avec laquelle j'ai passée de merveilleux moments pendant toute cette année.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment que Dieu vous garde pour moi. A toutes les personnes qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce travail. A toutes les personnes que j'ai oublié de citer.

Dédicaces

Mon travail est dédié aux deux personnes les plus chères à mon cœur : ~mes parents~, sans qui rien n'aurait été possible et qui m'ont aidée par leurs soutiens, leurs prières à chaque étape de
ma vie

Il est aussi entièrement dédié à mon défunt frère **Abderrazzaq** qui était un modèle de persévérance et ténacité à mes yeux.

A mes grands frères et sœurs par leurs encouragements et leurs soutiens directs et indirects et grâce à qui j'ai pu surmonter tous les obstacles.

A la joie de nos vies, la 8^{ème} merveille du monde ma nièce **Oumayma**, et aux quatre autres petits garnements que j'aime plus que tout, **Iliane Mounib, Marame, Abdou et Abdou**

A ma deuxième famille ~mes amis~ que j'ai trouvés à mes côtés sans conditions dans la joie, la peine, le succès et l'insuccès ; grand, petit, fille, garçon... jamais je ne vous oublierai !

A ma meilleure amie **meryem**, que j'aime plus que tout. Je lui souhaite tout le bonheur du monde et la réussite dans la vie.

A vous tous
Je dédie ce travail

😊Yasmine😊

Sommaire

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste d'abréviation

Introduction générale 1

Chapitre 1. Nanoparticules métalliques : Préparation et propriétés catalytiques

1. Définition	
1.1. Nanoparticule.....	3
1.2. Cluster.....	3
1.3. Colloïdes.....	3
1.4. Nanomatériaux.....	3
1.5. Nano-Cristal	3
1.6. Les solutions colloïdales.....	3
2. Nucléation et croissance des nanoparticules.....	4
3. Mode de stabilisation	5
3.1. Stabilisation stérique	5
3.2. Stabilisation électrostatique	6
3.3. Stabilisation électrostérique	6
4. Méthode de synthèse de nanoparticules	7
4.1. Synthèse par réduction chimique	8
4.2. Synthèse sonochimique	10
4.3. Synthèse électrochimique.....	11
4.4. Synthèse photochimique	12
5. Propriétés des nanoparticules	13
6. Définition de la catalyse	14
7. Définition d'un catalyseur	14
8. Définition d'un promoteur.....	15
8.1. Promoteurs structuraux	15
8.2. Promoteurs texturaux	15

9. Catalyseurs supportés	15
9.1. Les principales caractéristiques d'un support	16
9.2. Le choix du support	16
9.3. Intérêts de l'utilisation du support.....	16
9.4. Contraintes	16
10. Méthode de préparation des catalyseurs supportés.....	17
10.1. Méthode par imprégnation.....	17
10.2. Méthode par déposition-précipitation.....	17
10.3. Méthode par co-précipitation.....	17
10.4. Méthode par échange d'ions	17
11. L'adsorption des molécules sur la surface des catalyseurs.....	18
11.1. L'adsorption	18
11.1. a. L'adsorption physique	18
11.1. b. L'adsorption chimique	18
12. Les propriétés des catalyseurs chimiques	18
12.1. L'activité.....	18
12.2. Sélectivité.....	18
12.3. Stabilité	19
12.4. La régénéralité.....	19
12.5. La reproductibilité.....	19
13. Désactivation des catalyseurs	18
13.1. Empoisonnement	19
13.2. Encrassement.....	19
13.3. Diminution de l'aire active par frittage	20
13.4. Perte des espèces actives	20
Historique.....	21

Chapitre 2. Partie expérimentale

1. Support.....	22
2. Réactifs.....	22
3. Préparation des nanoparticules métalliques.....	22

3.1. Réduction des ions monométalliques Ag.....	22
3.2. Réduction des ions bimétalliques AgPd.....	22
4. Caractérisation des nanoparticules métalliques.....	23
4.1. Diffraction des rayons X (XRD).....	23
4.2. Microscopie électronique à balayage (M E B).....	24
4.3. Microscopie électrique à transmission (MET).....	25
5. Réactivité des nanoparticules métalliques.....	26
5.1. Décomposition de l'acide formique HCOOH.....	26
5.2. Etude cinétique de la décomposition de l'acide formique.....	26

Chapitre 3. Résultats et Discussion

1. Etude de la réduction des ions Ag^+ en milieu aqueux.....	27
1.1. Effet de la concentration des ions Ag^+	27
1.2. Effet des ions Pd^{2+} sur la vitesse de la réduction.	28
2. Etude structurale des nanoparticules: DRX, MEB et MET.....	29
2.1. Nanoparticules d'argent.	29
3. Tests catalytiques.....	31
3.1. Test des nanoparticules métallique d'argent.....	31
3.2. Effet de la teneur en argent sur l'activité catalytique.	32
3.3. Réactivité des nanoparticules bimétalliques AgPd.....	33
3.4. Effet de la température sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent.....	34
3.5. Effet de la température sur les nanoparticules bimétalliques AgPd.....	36
3.6. Effet de la concentration de l'acide HCOOH sur les propriétés catalytiques Nanoparticules métalliques.....	37
3.7. Effet de la concentration de l'acide formique HCOOH sur les propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques AgPd	39
3.8. Effet de l'alumine sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent.....	40
3.9. Effet de l'alumine sur l'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques AgPd.....	41
3.10. L'énergie d'activation.....	42
3.11. L'étude cinétique.....	43
Conclusion générale	45
Références	

Liste des figures

CHAPITRE I	
Figure 1. Formation de la solution colloïdale	4
Figure 2. Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique	4
Figure 3. Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules	5
Figure 4. Les forces de van der Waals de la stabilisation électrostatique	6
Figure 5. Représentation schématique de nanoparticules (Rh, Ir) stabilisées par le polyoxoanion $(P_2W_{15}Nb_3O_{62})^{9-}$	7
Figure 6. Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques	8
Figure 7. Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique	9
Figure 8. Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie	12
Figure 9. Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie	13
CHAPITRE II	
Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres	24
Figure 2. Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage	25
CHAPITRE III	
Figure 1. La vitesse de réduction des ions Ag^+ en milieu aqueux	27
Figure 2. Effet de la concentration des ions Ag^+ sur la vitesse de réduction	28
Figure 3. Effet des ions Pd^{2+} sur la vitesse de réduction des ions Ag^+	29
Figure 4. DRX et MEB des nanoparticules métalliques d'argent	30
Figure 5. EDX des nanoparticules métalliques d'argent	30
Figure 6. La vitesse spécifique des nanoparticules métalliques d'argent.	31
Figure 7. Effet de la concentration d'argent dans la réaction sur la vitesse spécifique	32
Figure 8. Effet de la teneur en Pd sur la réactivité des nanoparticules bimétalliques	33
Figure 9. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent	35
Figure 10. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules AgPd	36
Figure 11. Effet de la concentration $[HCOOH]$ sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent	38
Figure 12. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd	39
Figure 13. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent	40
Figure 14. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd	42
Figure 15. L'énergie d'activation pour les nanoparticules monométalliques et bimétalliques d'argent	42
Figure 16. Détermination des ordres partiels de la réaction de décomposition de l'acide formique (a) Ag90 et (b) AgPd3	44

Liste des tableaux

CHAPITRE I	
Tableau 1. Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule	10
Tableau 2. Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques	10
Tableau 3. Les agents réducteurs et des conditions de réaction en préparation des particules métalliques	14
CHAPITRE III	
Tableau 1. La vitesse spécifique des nanoparticules d'argent en fonction du temps	32
Tableau 2. Effet de la concentration d'argent sur la vitesse de réaction	33
Tableau 3. Effet de concentration de palladium sur la vitesse de réaction	34
Tableau 4. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules d'argent	35
Tableau 5a. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules AgPd	36
Tableau 5b. Comparaison entre la vitesse spécifique des deux catalyseurs monométallique et bimétallique à la température $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	37
Tableau 6. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent	38
Tableau 7. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd	40
Tableau 8. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent	41
Tableau 9. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd	41
Tableau 10. L'énergie d'activation des nanoparticules monométalliques et bimétalliques	43
Tableau 11. Ordres partiels de vitesse de la réaction de décomposition de l'acide formique à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.	44

Liste des abréviations

AgNO ₃	Nitrate d'argent
Al ₂ O ₃	Alumine
atm	Atmosphère
°C	Degré Celsius
<i>cfc</i>	Structure cubique à face centrées
DRX	Diffractomètre de rayons X
EDX	Energie Dispersive de rayons X
HCOOH	L'acide formique
KHz	Kilohertz
K	Kelvin
MHz	Megahertz
MEB	La Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
nm	Nanomètre (1nm = 10 ⁻⁹ m)
N ₂ H ₄	L'hydrazine
PdCl ₂	Chlorure de palladium
pH	Potentiel d'Hydrogène
TPD-H ₂	Désorption d'hydrogène en température programmée

INTRODUCTION

Introduction générale

Les nanoparticules supportées suscitent un intérêt, de plus en plus croissant, en raison de leurs propriétés prometteuses et des applications potentielles dans de nombreuses réactions telles que l'hydrogénation, en particulier celles des composés aromatiques, le reformage du méthane, l'oxydation du monoxyde de carbone, la synthèse de l'ammoniac [1-5]. Elles ont été également utilisées avec succès en tant que réservoir pour le stockage de l'hydrogène [6]. A cet effet, beaucoup d'efforts et d'études ont été portés sur la synthèse des nanocatalyseurs supportés durant la décennie passée [7-12]. Leur réactivité a été trouvée fortement dépendante de la nature du support, la méthode de préparation, la nature des précurseurs métalliques, la dispersion du métal, l'étape de calcination et la température du prétraitement [10-11,13-14]. La méthode de préparation, en particulier joue un rôle crucial dans le comportement catalytique de ces systèmes [13,15]. Les effets de la méthode de préparation sur les propriétés de surface et la morphologie des particules supportées ont été également observés [16].

Il est souvent difficile de contrôler la morphologie du matériau final, notamment pour catalyseur préparés par imprégnation [17-19]. L'une des méthodes alternative pour obtenir des catalyseurs supportés avec des particules métalliques bien définies, est la réduction des sels métalliques en solution colloïdale. Les voies chimiques de synthèse de ces matériaux ont reçu un intérêt particulier car elles permettent un meilleur contrôle de la structure des particules à l'échelle microscopique. L'avantage majeur des procédés chimiques est qu'il peut assurer la formation des particules métalliques relativement monodispersés est de minimiser l'effet du support sur la phase métallique active [5,13].

Par exemple, la réactivité des ces nanoparticules métalliques supportées, dans la réaction d'hydrogénation du benzène dépend fortement de la nature du support qui peut modifier les propriétés électroniques de la phase active [20-22]. En outre, l'intensité d'interaction métal-support de tels catalyseurs semble jouer un rôle important dans la détermination de l'activité catalytique et de la sélectivité. Dans l'hydrogénation du benzène les auteurs ont constaté que l'interaction métal-support est la plus élevée lorsque Nb_2O_5 est utilisé comme support [22]. Par conséquent, le catalyseur Ni/Nb_2O_5 a été inactif dans cette réaction, en raison de la très forte interaction métal-support [20].

Dans des travaux précédents de notre groupe, nous avons préparé des catalyseurs de palladium supportées sur silice en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur [2,13]. Cette méthode nous a permis d'obtenir de petites particules métalliques de palladium avec

une taille moyenne de particule d'environ 13 nm, pour des teneurs en palladium inférieure à 3%. De plus, ces catalyseurs présentent une bonne activité et sélectivité dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. L'activité catalytique de ces catalyseurs dépend de la taille et de la forme des particules obtenues pendant la réduction [13,16]. On a trouvé que l'activité catalytique des catalyseurs préparés par la méthode d'hydrazine est quasiment deux fois supérieure à celle des catalyseurs préparés par la méthode de polyol [2]. Par ailleurs, l'étude TPD-H₂ montre que les catalyseurs préparés par l'hydrazine, se comportent comme des réservoirs d'hydrogène, et l'hydrogène retenus dans ces catalyseurs, par effet spillover, augmente avec la diminution de la taille des particules de palladium.

Dans ce travail nous avons préparé des nanoparticules monométalliques (Ag) bimétalliques (Ag-Pd) en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur en milieu aqueux. Les propriétés physico-chimiques de ces nanoparticules métalliques ont été déterminées par différentes techniques de caractérisation : DRX (Diffraction des rayons X), MEB (Microscopie Electronique à balayage), MET (Microscopie Electronique à Transmission) et EDX (Energie Dispersive de rayons X). Ces techniques sont utilisées pour obtenir des informations sur la structure et la morphologie des nanoparticules métalliques. Les performances catalytiques de ces nanoparticules métalliques obtenues par la méthode chimiques ont été testées dans la réaction de décomposition de l'acide formique dans l'intervalle de températures variant de 25 à 75 °C.

CHAPITRE 1
NANOPARTICULES
MÉTALLIQUES

1. Définition.

1.1. Nanoparticule.

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes métalliques de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm et qui peuvent être un agrégat de cristallites ou des cristallites singuliers.

1.2. Cluster.

Un cluster est un assemblage d'unités (atomes ou molécules réactives) allant jusqu'à environ 50 unités.

1.3. Colloïdes.

Le colloïde est une substance sous forme de liquide contenant des particules stables en suspension dans la gamme de taille nanométrique.

1.4. Nano-cristal.

Les nano-cristaux sont des particules solides de cristallite singulière dont la taille est de l'ordre nanométrique.

1.5. Nanomatériaux.

Les nanomatériaux sont des solides dont la dimension est en nanomètre. Ils peuvent avoir trois, deux ou une dimension selon Pomogailo [21].

1.6. Les solutions colloïdales.

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 représentant 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 suspensions' (particules de tailles supérieures à 200 nm) et les solutions vraies (particules de tailles inférieures à 2 nm).

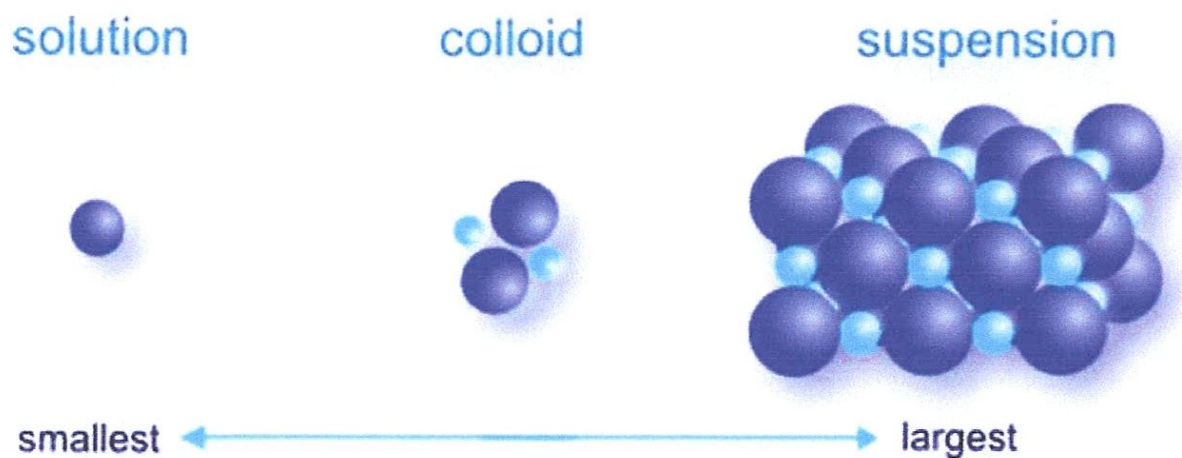


Figure 1. Formation de la solution colloïdale.

2. Nucléation et croissance des nanoparticules.

La distribution en tailles 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 alors que le second résulte de la coalescence entre deux particules suite à leurs collisions dans la solution [22-23].

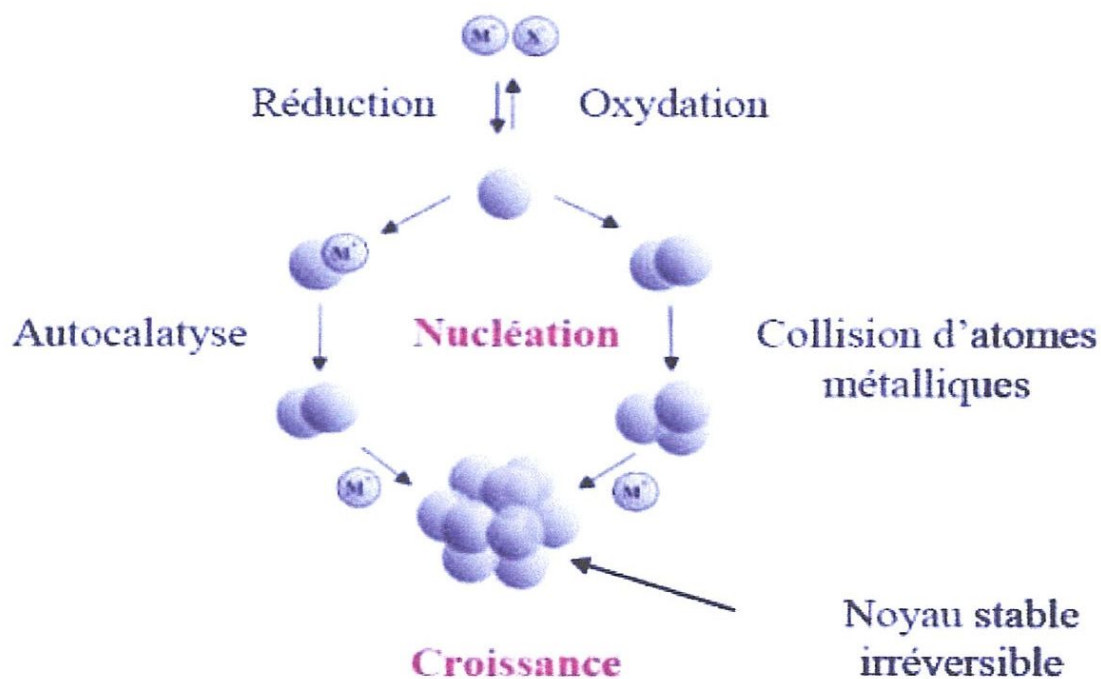


Figure 2. Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

3. Mode de stabilisation.

La stabilité des particules en solution résulte d'un équilibre entre les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif. Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules:

1. La stabilisation stérique par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands.
2. La stabilisation électrostatique par des anions et des cations adsorbés à la surface.
3. La stabilisation électrostérique combinant les effets stériques et électrostatiques [24].

3.1. Stabilisation stérique.

L'adsorption de macromolécules, comme les polymères, à la surface des particules forme une couche protectrice. Cette dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes:

1. le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre [25,26].
2. la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer [27].

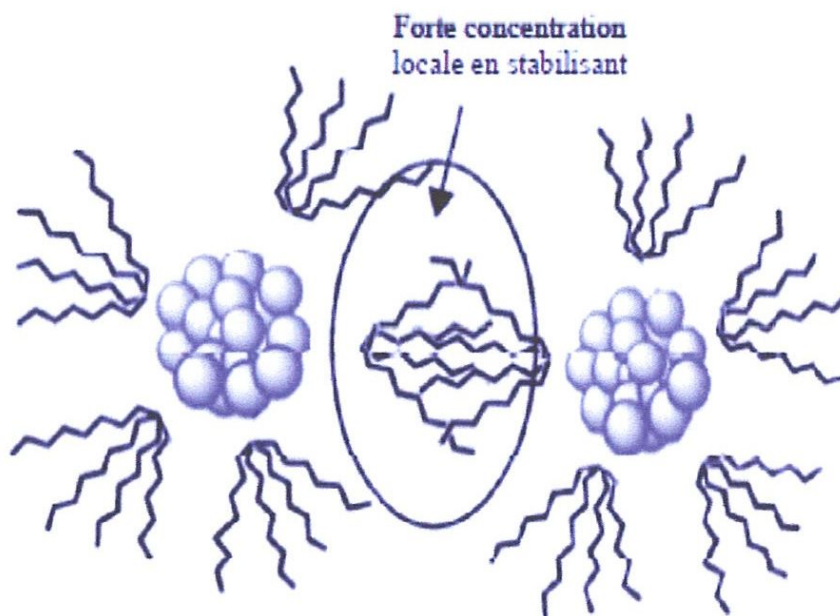


Figure 3. Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques. Adaptée de la référence [28].

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly(vinylalcool) (PVA), le poly(vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines [26-27].

3.2. Stabilisation électrostatique.

Les forces de Van der Waals conduisent à une attraction des nanoparticules en suspension. Pour pallier ces phénomènes, l'addition de composé ionique qui va 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 elle (Figure 4).

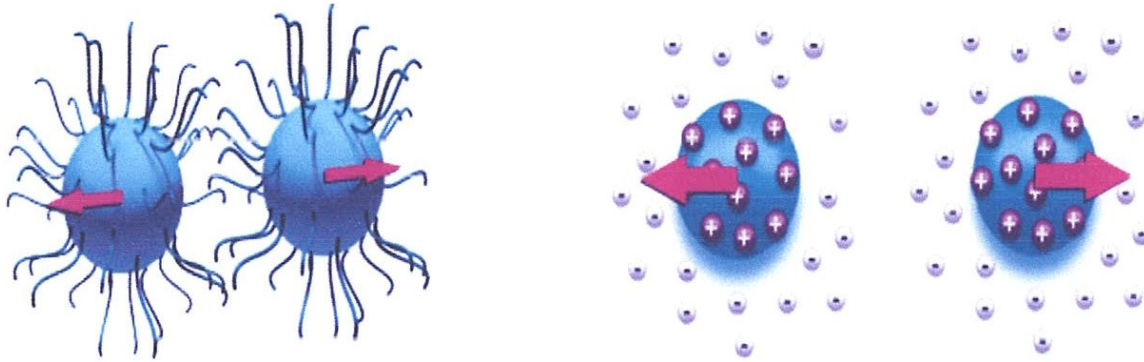


Figure 4. Forces de Van Der Waals de la stabilisation électrostatique.

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 électrostatiques dépendent également de la température et du pH de la solution [29].

3.3. Stabilisation électrostérique.

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution. Ce mode de stabilisation a été proposé par le groupe de Finke et al. [23] Pour la préparation de clusters de rhodium et d'iridium en présence de composés tels que les $(\text{NBu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ présentant un cation ammonium encombré et un polyoxoanion.

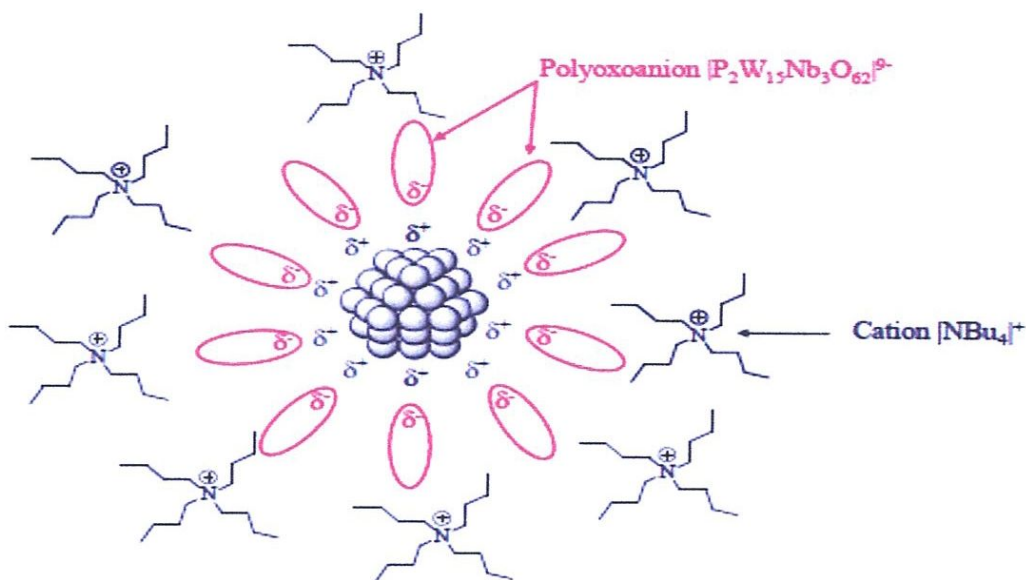


Figure 5. Nanoparticules métalliques (Rh et Ir) stabilisées par le polyoxoanion $(P_2W_{15}Nb_3O_{62})^{9-}$. Adaptée de la référence [30].

4. Méthode de synthèse de nanoparticules.

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques existent dans la littérature, elles se répartissent en deux catégories. Une première méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. C'est la méthode '**physique**', dite de '**top down**'. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l'un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. Malheureusement, les expériences montrent qu'il est très délicat d'obtenir des particules de taille calibrée. C'est pourquoi nous allons nous tourner vers la méthode dite '**chimique**' ou '**bottom up**', dans laquelle on part d'un précurseur moléculaire pour le faire ensuite nucléer, se condenser et éventuellement s'agréger, l'idée étant d'inhiber sa croissance une fois ses caractéristiques jugées satisfaisantes. Cette dernière méthode permet un bien meilleur contrôle de la taille de l'objet final. Le processus de formation peut se décomposer en deux étapes qui sont la nucléation, c'est-à-dire la formation d'un nucléide à partir d'un précurseur du métal, puis la croissance du germe. C'est à ce stade que va intervenir ce que l'on appelle l'agent stabilisant, qui va servir à limiter cette croissance [31-32].

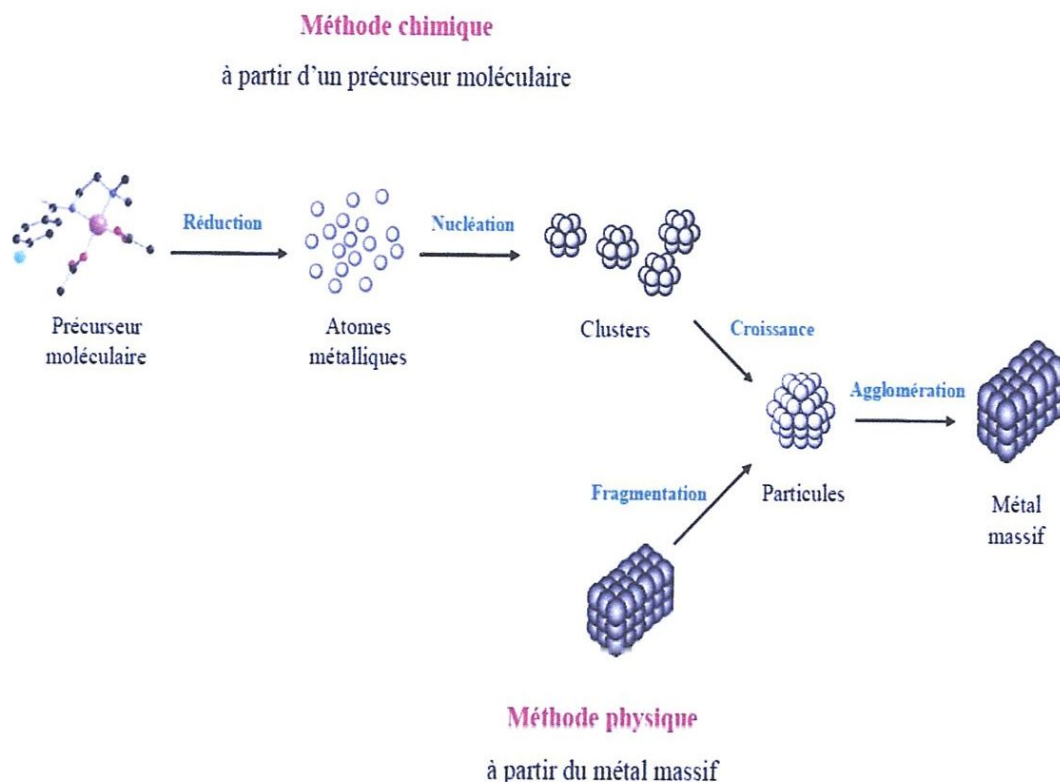


Figure 6. Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

Adaptée de la référence [33].

4.1. 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 [34-41]. En plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre le meilleur contrôle de tailles, de forme et la meilleure versatilité [32-43]. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur est (iii) un agent stabilisant.

L'agent réducteur pourvoit 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 (Figure 7) 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 [38,44]. 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 [45-49].

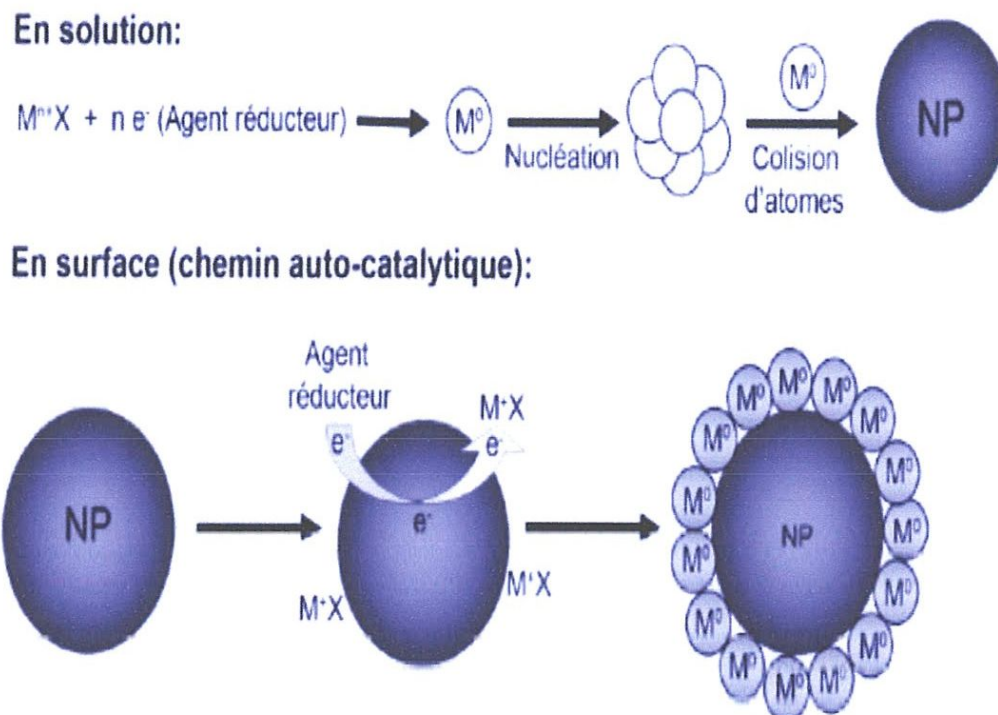


Figure 7. Synthèse de nanoparticules métalliques par réduction chimique.

La force principale de cette technique provient notamment du nombre imposant d'agents réducteurs disponibles qui permettent un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et donc des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation.

Généralement, plus l'agent réducteur est fort, plus petites sont les nanoparticules. Il existe un grand nombre d'agents réducteurs, les plus couramment utilisés sont classés par ordre croissant de leur pouvoir réducteur :

1. Réduction par les alcools.
2. Réduction par le monoxyde de carbone.
3. Réduction par l'hydrogène.
4. Réduction par les citrates et l'hydrazine.
5. Réduction par les borohydrures.

Tableau 1. Les agents réducteurs et des conditions de réaction en préparation des particules métalliques. Adaptée de la référence [28].

Espèces métalliques	Agent réducteur	Conditions	Vitesse de réaction
Au^{3+} , Au^+ , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Rh^{3+} , Hg^{2+} , Ir^{3+}	Organic acids, alcohols, polyols, sugars, aldehydes, N_2H_4 , boranes, NaBH_4 , H_2SO_3 , H_3PO_2	298-343 K	modérée ou rapide
Cu^{2+} , Re^{3+} , Ru^{3+}	Polyols, sugars, N_2H_4 , aldehyds	343-393 K	modéré ou lent
Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , W^{6+}	Polyols, N_2H_4 , NaBH_4 , boranes	298-433 K	modéré ou lent
Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ta^{5+} , V^{2+}	NaBH_4 , boranes	T,P » ambient	Lent

4.2. Synthèse sonochimique.

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques produites par l'utilisation d'ondes ultrasoniques (20 kHz-10 MHz) [36-39]. 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 sonochimique 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 10^3 atm, ce qui permet certaines réactions chimique observées seulement à très haute énergie [40].

Tableau.2. Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques

Génération des radicaux libres	Dans la bulle de cavitation : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ À l'interface bulle/solution : $\text{RH} \rightarrow \text{R}_1^* + \text{H}^*$ $\text{OH}^* (\text{H}^*) + \text{RH} \rightarrow \text{R}_2^* + \text{H}_2\text{O} (\text{H}_2)$
--------------------------------	--

Réduction ions métalliques	<p>A l'interface bulle/solution :</p> $M^{n+} + n OH^* (H^*) \rightarrow M^0 + n H_2O (H_2)$ <p>En solution :</p> $M^{n+} + n R_1^* (R_2^*) \rightarrow M^0 + n R_1^* (R_2^*) + n H^*$
Nucléation et croissance	<p>En solution :</p> $N M^0 \rightarrow M^0_{NP}$

Cette méthodologie a été appliquée pour faire la synthèse de nanoparticules d'un très grand nombre de métaux de transition tels que Au, Ag, Pt, 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 structure bimétallique par la réduction sonochimique de sels métalliques est beaucoup plus complexe, bien que la synthèse de cœur-couronne de PdAu et d'AuAg a déjà été rapportés dans la littérature. De plus pour cette synthèse sonochimique, 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 degré de réduction est grand, plus petites sont les nanoparticules.

4.3. Synthèse électrochimique.

Le procédé est généralement séparé en 6 étapes élémentaires décrites ci-dessous est représentées dans (Figure 8).

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

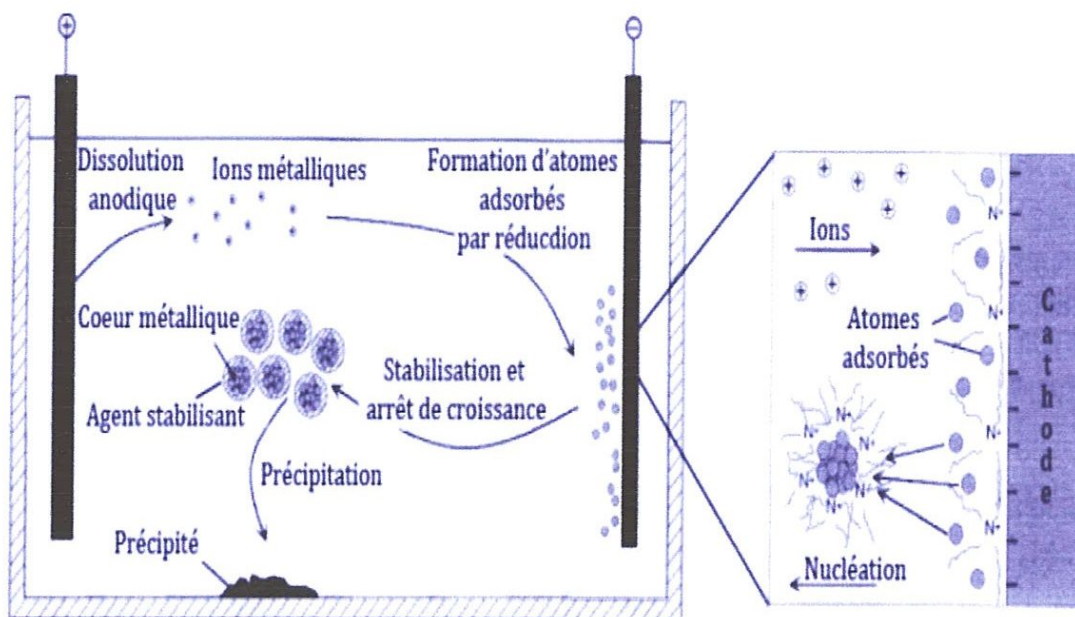


Figure 8. Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie.

Adaptée de la référence [50].

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 tel 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 [37].

4.4. 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 [48-49].

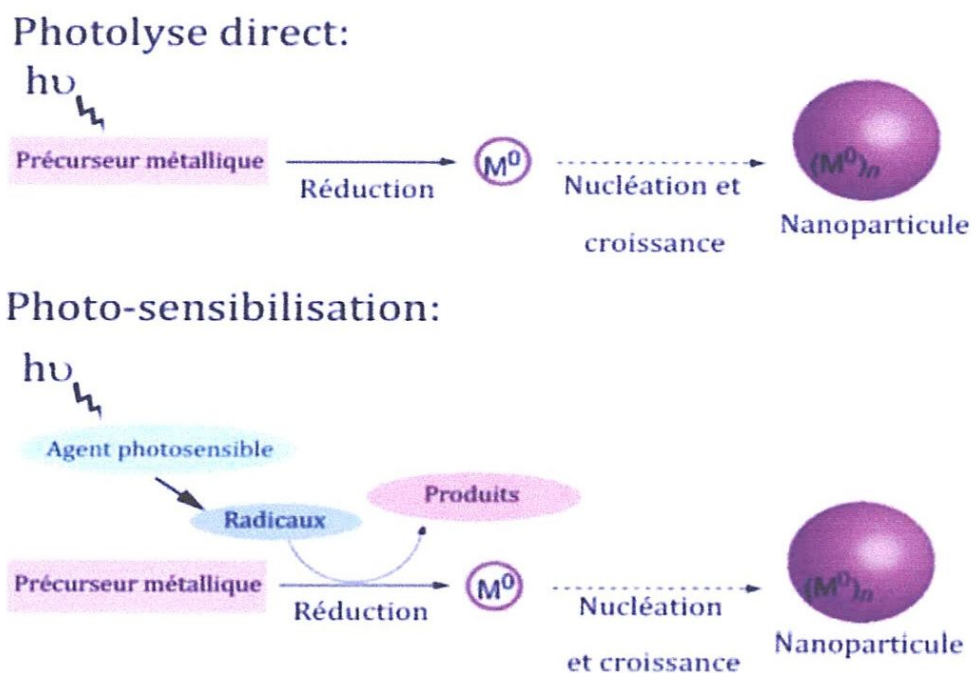


Figure 9. Synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie.

Adaptée de la référence [51].

Les radiations ionisantes sont généralement produites par des générateurs des rayons X ou des rayons 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 des nanoparticules avec des distributions de tailles faibles (généralement inférieur à 15%) de manière localisée avec une très haute résolution spatiale [48].

Cette méthode est aussi très propre et très versatile, puisqu'elle permet la synthèse de nanoparticules directement dans des milieux comme des émulsions, des micelles, des films polymériques, des verres, des cellules, etc.






5. Propriétés des nanoparticules.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs.

La petite taille 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 10nm et 50% pour une particule de 3 nm) (voir tableau 3).

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

Tableau 3. Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [52].

		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

6. Définition de la catalyse

La catalyse est le phénomène au cours duquel agit le catalyseur. On le qualifie d'hétérogène lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel ne sont pas dans la même phase (le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel) [53].

7. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance chimique capable d'exercer un effet accélérateur et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible, le catalyseur doit se retrouver inaltéré à la fin de réaction, en pratique, aucune espèce ne

répond rigoureusement à cette définition, car les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver, on est amené souvent à les régénérer [54-55].

8. Définition d'un promoteur

Un promoteur est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité au cours de la préparation des catalyseurs, conduit à une meilleure activité, sélectivité ou stabilité de ce dernier. Selon leur mode d'action on distingue deux types de promoteurs.

8.1. Promoteurs texturaux.

Le promoteur textural doit avoir des particules de taille plus petite que celle de la phase active du catalyseur. Elles doivent être bien dispersées et elles ne doivent pas former une solution solide avec le catalyseur.

Ce genre de promoteur agit par effet physique (exemple substance qui empêche le frittage de particules de la phase active). L'effet des promoteurs texturaux est mis en évidence par chimisorption sur des catalyseurs avec ou sans promoteur.

8.2. Promoteurs structuraux.

Ces promoteurs agissent par effet chimique et changent la composition du catalyseur en produisant des défauts dans sa structure cristalline ou bien en changeant la structure électronique du catalyseur (par exemple par enrichissement ou appauvrissement en électron du métal).

Des substances peuvent agir comme des promoteurs structuraux lorsqu'elles empoisonnent des réactions secondaires parasites ou accélèrent des réactions secondaires désirées.

9. 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 [55].

9.1. Le choix du support.

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherchées. Il repose sur certain nombre de critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de réaction).

9.2. Les principales caractéristiques d'un support.

- La nature chimique : il s'agit ici des caractères acides ou basiques des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subis et de la présence des impuretés dans le support [56]. Les caractères acides ou basiques affectent l'activité du catalyseur supporté.
- Les propriétés mécaniques : elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.
- 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 les conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif) [56].
- La surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution des 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 du métal nécessaire. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai surtout lors de la fabrication des 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.

- 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.

9.3. Intérêts de l'utilisation du support.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages.

En effet, en fixant la substance active sur le 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.

9.4. Contraintes.

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

1. Leur répartition en tailles.
2. Leur dispersion sur le support.

Ainsi, afin d'utiliser de façon la plus efficace les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra avoir un nombre très élevé des éléments actifs sur le support (la dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactif). 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.

10. Méthode de préparation des catalyseurs supportés.

Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permette de tirer la meilleure partie possible des agents sélectionnés.

La préparation des catalyseurs métalliques supportés est basée sur les techniques suivantes :

10.1. Méthode par imprégnation.

C'est la méthode la plus largement utilisée, elle consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par suspension du support dans une grande quantité de la solution de sel précurseur [57].

10.2. Méthode par déposition-précipitation.

La méthode par précipitation est largement utilisée lorsque les teneurs en métal deviennent supérieures à 20%. L'objectif de cette technique consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxydes ou de carbones métallique sur la surface du support en variant le pH du milieu par l'ajout d'une base telle que (KOH, NaOH et NaHCO_3) [58].

10.3. Méthode par co-précipitation.

La méthode consiste en une co-précipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Le composé basique le plus utilisé pour augmenter le pH au cours de la précipitation est le carbonate de sodium [59].

10.4. Méthode par échange d'ions.

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolithes, dans laquelle des protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active [60].

11. L'adsorption des molécules sur la surface des catalyseurs.

11.1. L'adsorption.

Chaque molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui finalement peut aboutir à la liaison de cette particule avec la surface dans les conditions propices, le processus durant lequel une molécule ou un atome incident à une surface reste sur cette surface après impact est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

11.1. a. Physisorption.

Dans ce cas les forces mises en jeu entre le solide (adsorbant) et le gaz (adsorbat) sont de type de Van der Waals, l'énergie d'interaction entre le solide et la molécule adsorbée est faible (inférieur à 10 Kcal.mol^{-1}) [61-62].

11.1. b. Chimisorption.

Lors de l'adsorption chimique, il y a une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui se traduit par le transfert et la mise en commun des électrons (formation d'une liaison chimique ionique ou covalente), l'énergie d'adsorption au cours d'une chimisorption est importante, contrairement à la physisorption la chimisorption est spécifique [61-62].

12. Les propriétés des catalyseurs chimiques.

12.1. L'activité.

Une grande activité, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée [63].

12.2. Sélectivité.

Un bon catalyseur est sélectif et permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction peut suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bon rendement de produit désiré en réprimant les réactions parasites.

12.3. Stabilité.

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions opératoires et régénération. En effet c'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré durant la réaction, pratiquement il est loin d'en être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte de l'activité et la sélectivité.

1. le dépôt de coke sur les sites actifs du catalyseur.
2. l'attaque des sites actifs par les poisons.
3. le frittage des particules métalliques.

12.4. La régénérabilité.

Un catalyseur régénérable est un catalyseur qui conserve son activité, sa sélectivité, et garde au maximum sa solidité au cours des régénérations ultérieures.

12.5. La reproductibilité.

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation.

13. Désactivation des catalyseurs.

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels, ils peuvent perdre leurs activités ou leurs sélectivités pour plusieurs raisons.

13.1. Empoisonnement.

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité en s'adsorbant sur ses sites actifs. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbe pas.

13.2. Encrassement.

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

13.3. Diminution de l'aire active par frittage.

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites particules qui se rassemblent en particules de tailles supérieure [64].

13.4. Perte des espèces actives.

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives par exemples lorsqu'un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques ou interaction avec le support.

Historique

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 « nano monde ».

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 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. Application médicales des nano containers.

CHAPITRE 2

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

1. Support

Le support utilisé est une alumine Al_2O_3 (Redeal de-Haien) d'aire spécifique de $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une taille de grains de $0.08 \mu\text{m}$.

2. Réactifs

1. Chlorure de palladium (PdCl_2 , BDH Chemical & LTD poole) est utilisé comme précurseur métallique pour la préparation des nanoparticules de palladium.
2. Nitrate d'argent (AgNO_3 , Redeal de-Haien, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des nanoparticules d'argent.
3. L'hydrazine (N_2H_4 , Fluka, 24-26%) utilisé comme agent réducteur.
4. L'acide formique (HCOOH , Redeal de-Haien, 98% très pur) a été utilisé comme réactif pour la réaction de décomposition de l'acide formique. Cette réaction est utilisée comme réaction modèle pour les tests catalytiques.

3. Préparation des nanoparticules métalliques.

3.1. Réduction des ions monométalliques Ag.

On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de nitrate d'argent dans 10 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilisation complète du nitrate d'argent. Après l'agitation on injecte 2 ml d'hydrazine (l'agent réducteur). La réduction des ions Ag^+ dans la solution aqueuse s'effectue à la température ambiante. La réduction s'effectue très rapidement, et la vitesse de la réduction des ions Ag^+ augmente avec l'augmentation du temps. Après 5 secondes de l'ajout de l'hydrazine, la réduction des ions Ag^+ est totale, et on obtient une solution colloïdale des particules d'argent de couleur noir.

Le protocole est effectué avec des concentrations différentes d'argent dans la solution ($C_1 = 5.29 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_2 = 3.53 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, et $C_3 = 10.59 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

3.2. Réduction des ions bimétalliques AgPd.

On introduit dans un tricol de 250 ml une masse de chlorure de palladium dans 10 ml de l'eau distillée et en agitant jusqu'à la solubilisation complète (3h). Puis on ajoute le nitrate d'argent avec une concentration $C = 5.29 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Après l'agitation de la solution on injecte 2 ml d'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$). La réduction des ions Pd^{2+} et Ag^+ , dans la solution aqueuse s'effectue à la température ambiante.

Le protocole est effectué avec des concentrations différentes de palladium ($C_1 = 1.70 \cdot 10^{-2}$ M, $C_2 = 3.12 \cdot 10^{-2}$ M, et $C_3 = 4.25 \cdot 10^{-2}$ M).

4. Caractérisation des nanoparticules métalliques.

4.1. 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) 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 (0.9).

λ : longueur d'onde ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$).

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

θ : l'angle de Bragg correspondant.

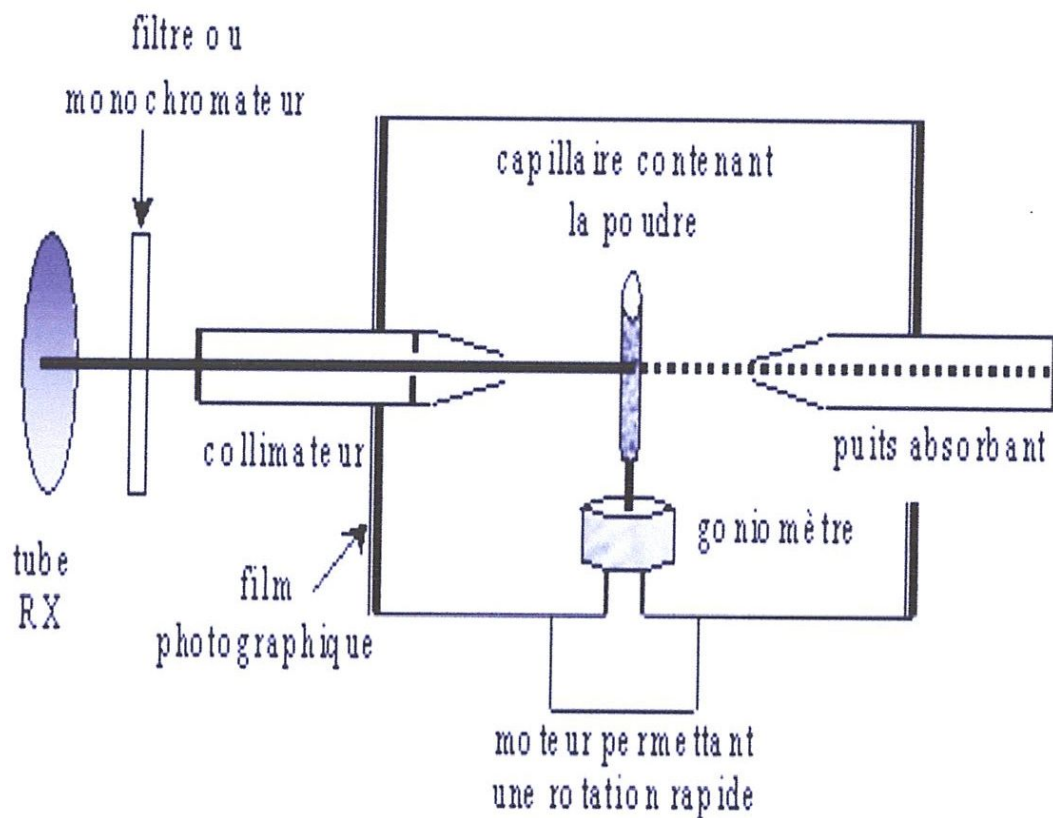


Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres.

4.2. Microscopie électronique à balayage (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 peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants.

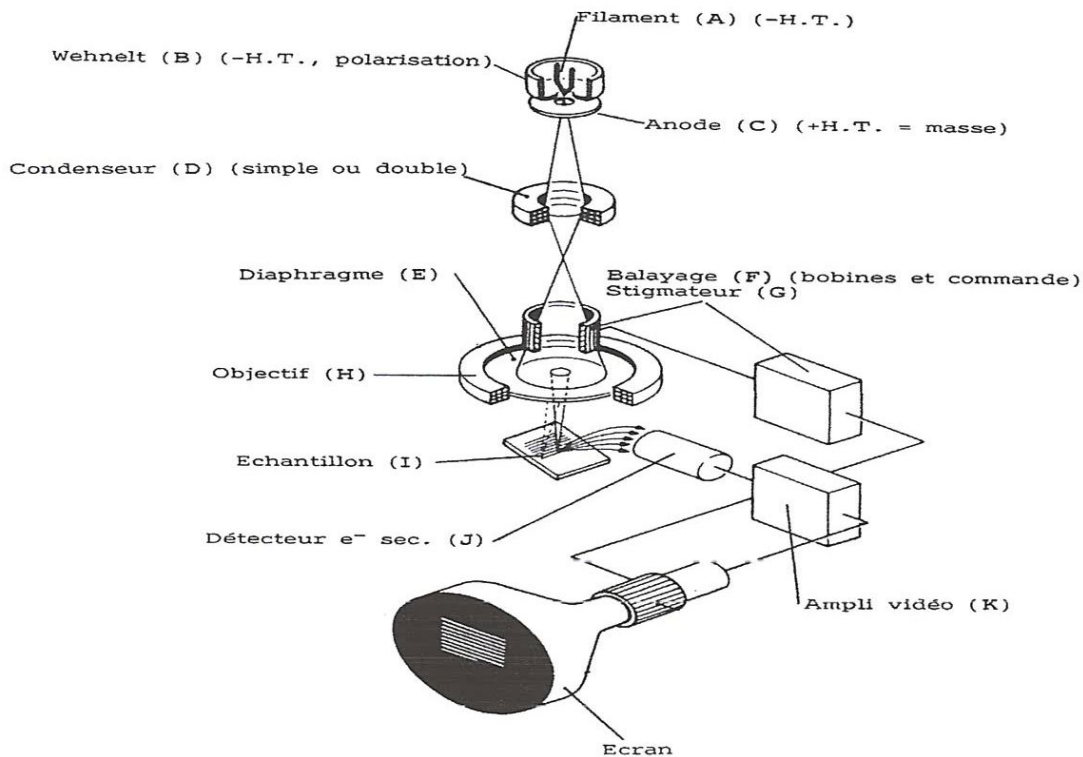


Figure 2. Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.

4.3. Microscopie électronique à transmission (MET).

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet l'observation directe des catalyseurs supportés à l'échelle nanométrique. Elle est utilisée pour évaluer la dispersion de la phase active dans le support, ainsi que la taille des particules observées, la distribution de taille de ces derniers est obtenue à partir des clichés obtenus, comme elle fournit des informations structurales (l'identification des différentes structures cristallines de la phase active).

5. Réactivité des nanoparticules métalliques.

5.1. Décomposition de l'acide formique HCOOH.

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'acide comme réaction modèle pour examiner les performances catalytiques des particules métalliques (Ag et AgPd).

Les tests de décomposition de l'acide formique ont été effectués à la pression atmosphérique et à la température 40 °C. Le réacteur est un tricol muni d'un septum et relié à un tuyau plongé dans un cristalliseur rempli d'eau. L'agitation du milieu réactionnel est assurée par un agitateur magnétique. On introduit dans un tricol 250 mL une solution colloïdale des particules métalliques (10 mL), ensuite 5ml d'acide formique (HCOOH) ont été ajoutés dans le même tricol. La décomposition de l'acide formique a été suivie en se basant sur le gaz dégagé.

5.2. Etude cinétique de la décomposition de l'acide formique.

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'acide formique HCOOH a été effectuée à une température de 40 °C. Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que les tests catalytiques.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET

DISCUSSION

1. Etude de la réduction des ions Ag^+ en milieu aqueux.

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, et après solubilisation totale du solide, ajouter la quantité requise d'hydrazine aqueuse. Dans cette étude, le pH du milieu réactionnel est maintenu à environ 10-12 grâce à un excès d'hydrazine par rapport au nitrate d'argent. Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée (mesure de volume NTP). Les résultats obtenus de la réduction des ions Ag^+ en milieu aqueux en fonction de temps sont représentés sur la figure 1. Cette expérience a été étudiée avec une concentration de 5.29×10^{-2} mol/L.

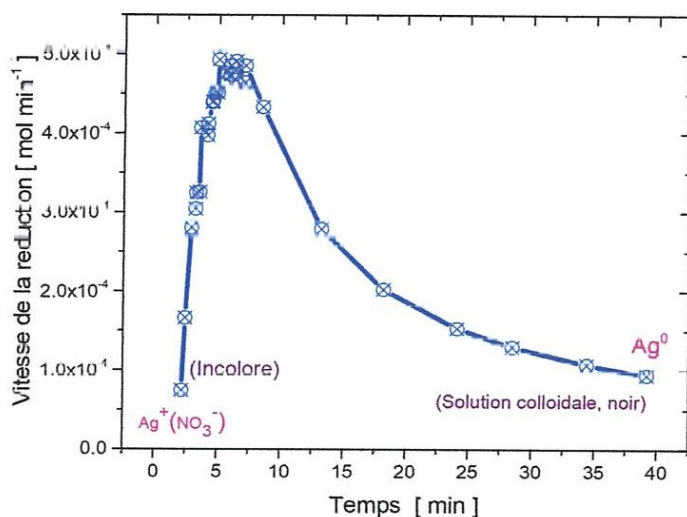


Figure 1. La vitesse de réduction des ions Ag^+ en milieu aqueux.

A la température ambiante, la solution initialement incolore de nitrate d'argent s'assombrit après l'ajout de l'hydrazine, puis devient noir, couleur caractéristique du l'argent colloïdale et indiquant la survenue de la réaction de réduction des ions Ag^+ .

1.1. Effet de la concentration des ions Ag^+ .

L'effet de la concentration des ions Ag^+ sur la vitesse de réduction a été étudié avec les échantillons Ag90 (5.29×10^{-2} mol/L) et Ag180 (1.06×10^{-1} mol/L). Les résultats obtenus

sont rapportés dans la figure 2. Ces deux échantillons ont été réduits dans les mêmes conditions opératoires.

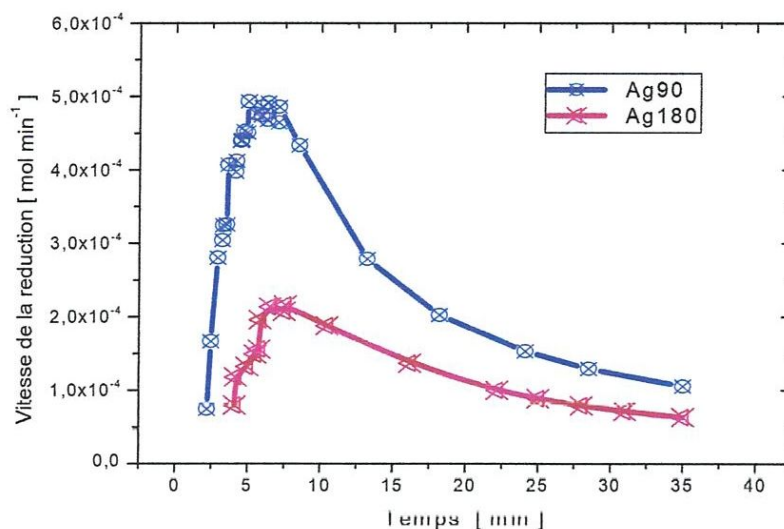


Figure 2. Effet de la concentration des ions Ag^+ sur la vitesse de réduction.

La réduction des ions Ag^+ est totale dans les deux expériences mais la vitesse de réduction d'Ag90 est sensiblement supérieure à celle d'Ag180 (voir figure 2). Donc, la vitesse de réduction des ions Ag^+ dépend fortement de la concentration des ions Ag^+ dans le milieu réactionnel. Elle augmente quand la concentration des ions Ag^+ diminue dans la solution. Ceci prouve que l'argent se réduit plus facilement quand la concentration des ions Ag^+ est faible. En générale, l'effet de la concentration des ions Ag^+ sur la vitesse de réduction est attribué à la vitesse de germination.

1.2. Effet des ions Pd^{2+} sur la vitesse de réduction.

L'effet de l'ajout des ions de palladium sur la vitesse de réduction de nitrate d'argent a aussi été étudié. Les résultats obtenus montrent que l'argent seul se réduit beaucoup plus vite qu'avec le palladium (voir figure 3). Par ailleurs, dans le cas des particules bimétalliques, le volume d'azote du premier pic est moins important que dans celui de l'argent monométallique. Cela signifie qu'une partie de l'argent n'est pas accessible à la réduction par l'hydrazine et serait en interaction avec le palladium. Dans ce cas, la vitesse de réduction du

diminue par rapport à celle de ces composants réduits séparément. Ceci prouve que les ions Ag^+ se réduit plus difficilement en présence des ions de palladium.

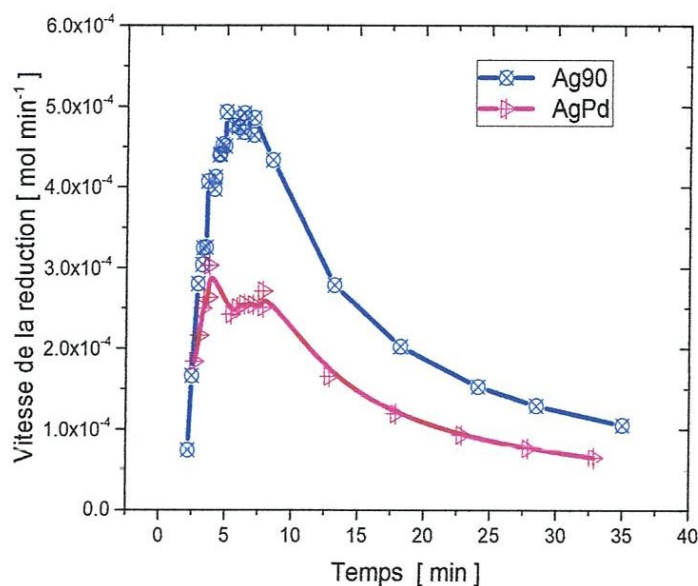


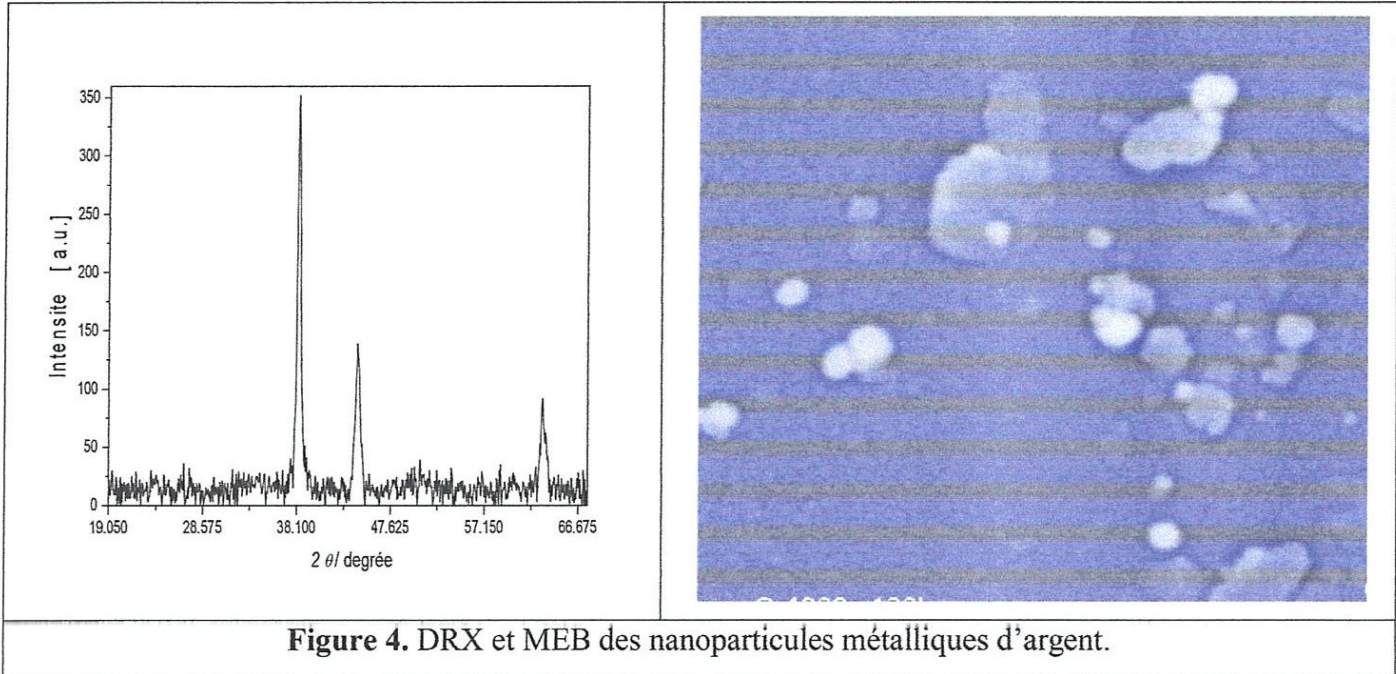
Figure 3. Effet des ions Pd^{2+} sur la vitesse de réduction des ions Ag^+ .

2. Etude structurale des nanoparticules: DRX, MEB et MET.

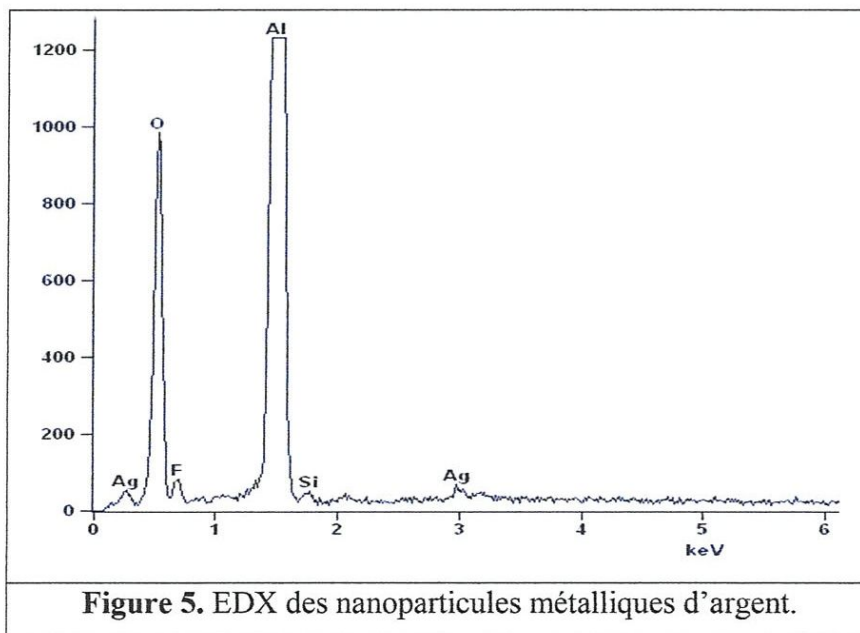
2.1. Nanoparticules d'argent.

La structure et la morphologie des particules métalliques obtenues ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus pour les particules métalliques d'argent sont rapportées dans la figure 4.

Le spectre de diffraction des rayons X des particules métalliques d'argent préparées par l'hydrazine (Ag90) montre des pics caractéristiques aux angles de diffraction 38.1° , 44.3° et 64.4° qui sont attribués au plan réticulaire (111), (200) et (220) respectivement. En plus l'analyse du spectre DRX montre que la structure de l'argent métallique est *fcc*, avec des tailles de particules variant avec les conditions opératoires mais, en moyenne de l'ordre de 25 nm. L'image MEB confirme la structure *fcc* du métal et indiquent une variation de la taille des particules entre 10 nm et 40 nm.



L'analyse EDX confirme l'état métallique des nanoparticules d'argent obtenues par la méthode d'hydrazine en milieu aqueux. En plus, elle indique que les ions Ag^+ ont été totalement réduits à l'état d'argent métalliques dans le milieu réactionnel.



3. Tests catalytiques.

3.1. Test des nanoparticules métallique d'argent.

Pour mettre en évidence la réactivité des nanoparticules métalliques d'argent obtenues par la méthode d'hydrazine, on a choisi la réaction de décomposition de l'acide formique comme réaction modèle pour tester leurs performances catalytiques. Par exemple, la réaction de décomposition de l'acide formique en présence des nanoparticules Ag (Ag90) a été étudiée à la température 40 °C et à une pression de 1 atm. La vitesse spécifique maximale en fonction du temps a été illustrée sur la figure 6. En plus, les résultats obtenus sont rapportés dans la le tableau 1.

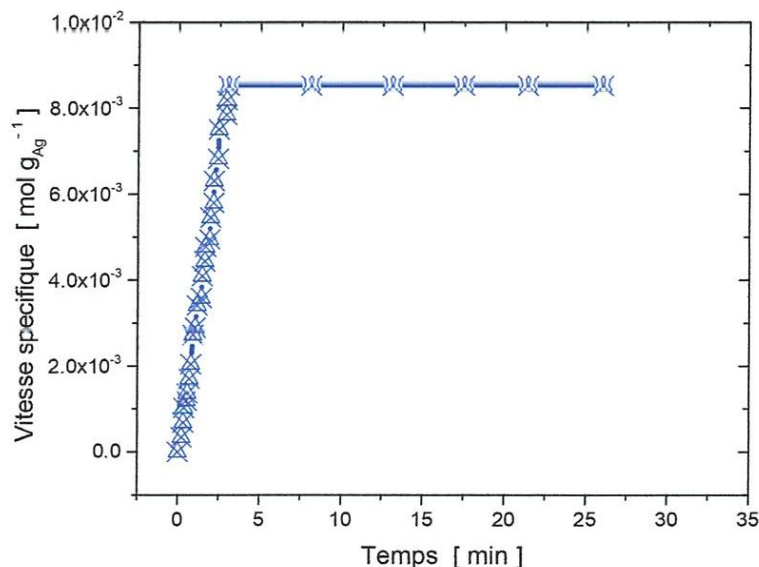


Figure 6. La vitesse spécifique des nanoparticules métalliques d'argent.

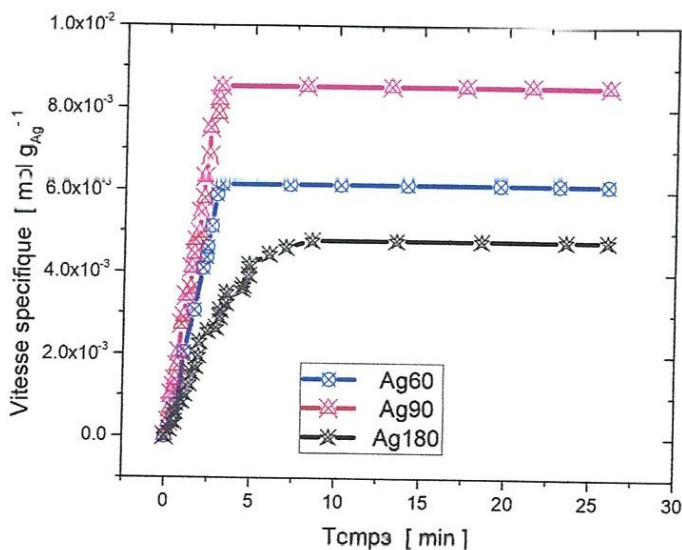
Les résultats montrent que la vitesse spécifique de la réaction augmente avec le temps. A titre d'exemple à l'instant $t = 2.15$ min la vitesse spécifique est 5.79×10^{-3} mol/g_{Ag} et à $t = 8.1$ min la vitesse spécifique est de 8.52×10^{-3} mol/g_{Ag} (voir tableau 1). Donc, la vitesse spécifique des nanoparticules métalliques augmente de 30 % après 6 minutes de réaction.

Tableau 1. La vitesse spécifique des nanoparticules d'argent en fonction du temps.

Temps (min)	Vitesse spécifique maximale ($\text{mol/g}_{\text{Ag}} \times 10^3$)
2.15	5.79
8.1	8.52

3.2. Effet de la teneur en argent sur l'activité catalytique.

La réactivité des nanoparticules métalliques dans la réaction de décomposition de l'acide formique est très sensible à la teneur en argent (voir figure 7). Les nanoparticules métalliques obtenues dans des solutions à teneur élevée en argent sont beaucoup moins actifs et inversement, les nanoparticules obtenues dans la solution à teneur faible en argent ont une forte activité.

**Figure 7.** Effet de la concentration d'argent dans la réaction sur la vitesse spécifique.

A titre d'exemple la vitesse spécifique passe de $4.77 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{Ag}}$ à $6.14 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{Ag}}$ lorsque la concentration en argent dans la solution passe de $10.59 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ à $3.53 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (voir tableau 2).

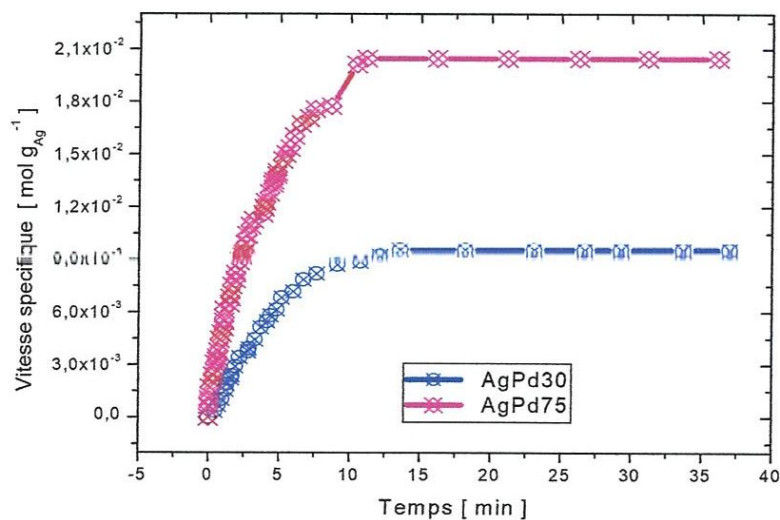
Tableau 2. Effet de la concentration d'argent sur la vitesse de réaction.

Catalyseur	Concentration (mol/L) $\times 10^2$	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) $\times 10^3$
Ag60	3.53	6.14
Ag90	5.29	8.52
Ag180	10.59	4.77

Cette variation d'activité pour les deux types de catalyseurs, peut être attribuée à la taille de particules métalliques obtenues pendant la réaction de réduction des ions Ag^+ en solution aqueuse : la taille des particules augmente quand la teneur en argent augmente, ce qui décroît l'activité catalytique.

3.3. Réactivité des nanoparticules bimétalliques AgPd.

Dans cette étude l'effet de l'addition de palladium sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent a été étudié pour les teneurs 0.33, 0.61 et 0.83 en palladium. La figure 8 représente l'effet de la teneur en palladium sur l'activité des nanoparticules métalliques. La vitesse spécifique maximale pour les nanoparticules bimétalliques est rapportée dans le tableau 3.

**Figure 8.** Effet de la teneur en Pd sur la réactivité des nanoparticules bimétalliques.

Tous les catalyseurs (AgPd30, AgPd55 et AgPd75) présentent un maximum d'activité (voir tableau 3) qui varie avec la teneur en palladium. De plus, les résultats obtenus montrent que l'incorporation d'un deuxième métal (palladium) augmente l'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques. L'augmentation dans la réactivité est d'autant plus importante que la teneur en palladium est élevée. Par exemple, l'activité du catalyseur non modifié (Ag90) est de $8.52 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$; elle passe à 9.54, 9.89 et $20.54 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$, lors de l'ajout de 0.33, 0.61 et 0.83 de palladium respectivement (voir tableau 3). Cette augmentation dans la réactivité est attribuée aux sites actifs qui augmentent avec l'augmentation de la teneur en Pd dans les catalyseurs.

Tableau 3. Effet de concentration de palladium sur la vitesse de réaction.

Catalyseur	Concentration du palladium (mol/L) $\times 10^2$	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) $\times 10^3$
Ag90	5.29	8.52
AgPd30	1.7	9.54
AgPd55	3.1	9.89
AgPd75	4.3	20.45

3.4. Effet de la température sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent.

L'effet de la température sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent (catalyseur Ag90) a été étudié dans l'intervalle de température 35-75 °C. La figure 9 représente la réactivité du catalyseur Ag90 en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent que la réactivité des particules métallique dans la réaction de décomposition de l'acide formique est très sensible à la température.

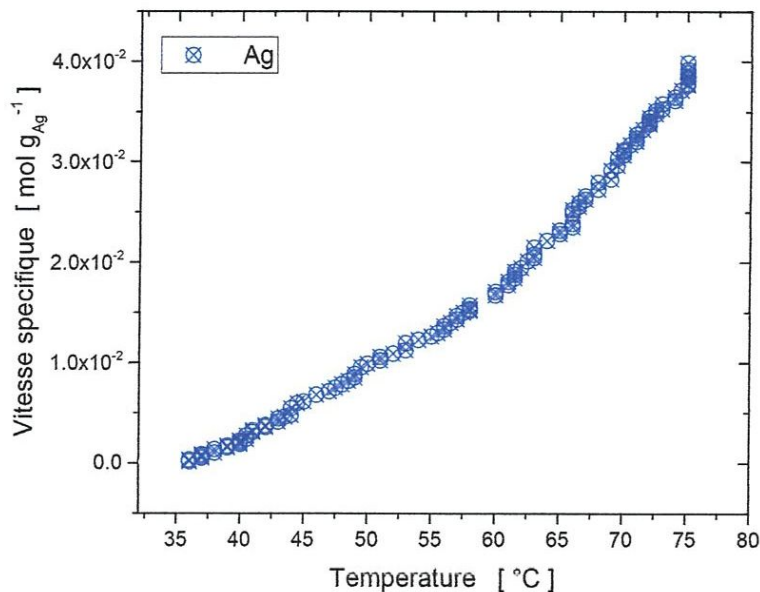


Figure 9. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent.

Elle augmente avec l'augmentation de la température. Dans ce cas la réaction est favorisée à des températures très élevés. Par exemple, la vitesse spécifique des particules à la température 40 °C est 8 fois inférieure à celle obtenue à la température 60 °C (voir tableau 4). Ceci est attribué à la forte adsorption de l'acide formique sur les sites actifs aux faibles températures.

Tableau 4. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules d'argent.

Température (°C)	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) × 10 ³
40	2.22
50	9.89
60	17.04

3.5. Effet de la température sur les nanoparticules bimétalliques AgPd.

De la même manière que précédemment, nous avons étudié l'effet de l'ajout de palladium sur l'activité catalytique des nanoparticules métalliques d'argent. L'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques AgPd en fonction de la température a été représentée sur la figure 10.

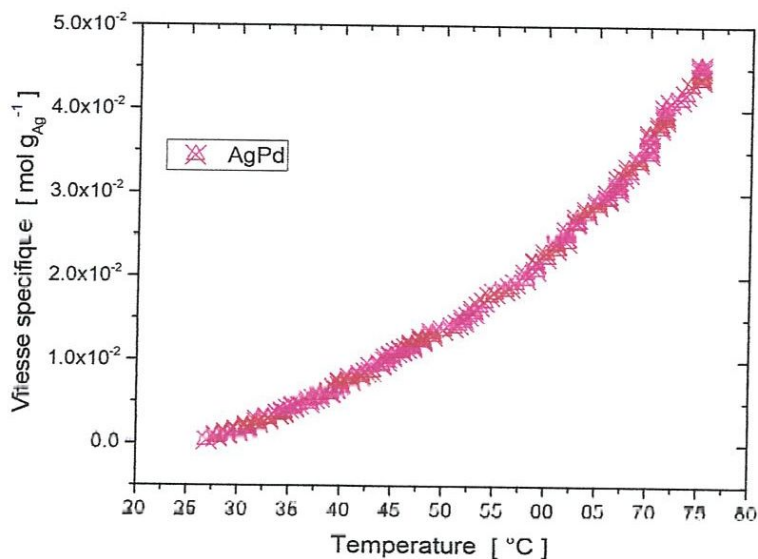


Figure 10. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules AgPd.

Aussi, les résultats obtenus pour les réactivités sont rapportés dans le tableau 5a. Dans ce cas, on remarque le même comportement qui a été observé pour les particules monométalliques (voir figure 10), la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques augmente avec la température.

Par exemple, la vitesse spécifique des nanoparticules AgPd augmente de $7.33 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ à $22.84 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ quand la température passe de 40 °C à 60 °C (voir tableau 5a). Donc, la vitesse spécifique à la température 60 °C est presque 3 fois celle obtenue à la température 40 °C.

Tableau 5a. Effet de la température sur la vitesse spécifique des nanoparticules AgPd.

Température (°C)	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) × 10 ³
40	7.33
50	13.64
60	22.84

Nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout de palladium sur l'activité des nanoparticules métalliques à la température 40 °C. Les résultats obtenus pour les deux types de catalyseurs sont rapportés dans le tableau 5b. D'après le tableau, on observe que l'activité du catalyseur AgPd est supérieure à celle du catalyseur Ag90. Donc, l'interaction entre les deux particules métalliques est probablement assez faible pour augmenter l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur AgPd. Cela indique que l'ajout de palladium à l'argent augmente les performances catalytiques des catalyseurs métalliques. Cette augmentation dans la vitesse a été attribuée à l'augmentation de nombre de sites actifs qui intervient dans la réaction catalytique. En conclusion, les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs que leurs homologues monométalliques.

Tableau 5b. Comparaison entre la vitesse spécifique des deux catalyseurs monométallique et bimétallique à la température T = 40 °C.

Catalyseur	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) × 10 ³
Ag	2.22
AgPd	7.33

3.6. Effet de la concentration de l'acide formique sur les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques.

L'effet de la concentration d'acide formique en milieu réactionnel sur l'activité catalytique des nanoparticules monométalliques a été examiné à la température 40 °C. Sur la figure 11 nous représentons l'effet de la concentration de l'acide formique sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent. En plus, les résultats obtenus pour les vitesses spécifiques sont rassemblés dans le tableau 6. Le catalyseur métallique testé dans la réaction catalytique pour différentes concentrations en acide formique présente un maximum de conversion.

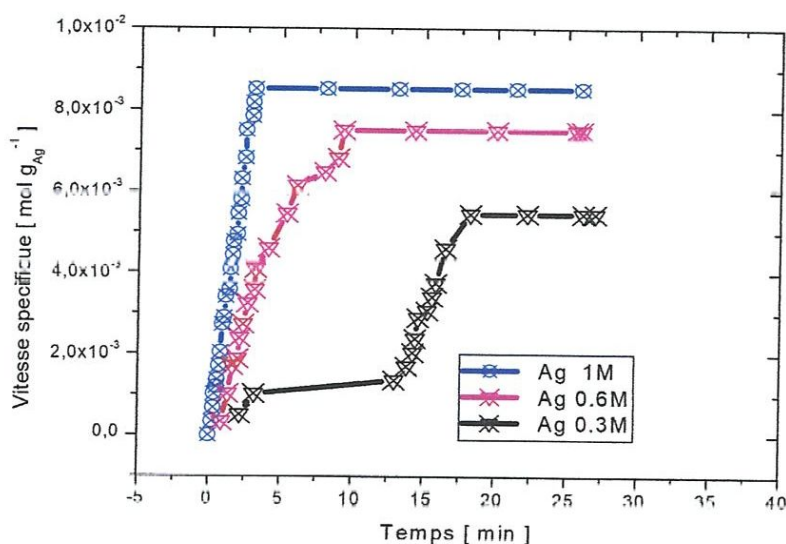


Figure 11. Effet de la concentration de l'acide formique [HCOOH] sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent.

D'après la figure 11, on remarque que la vitesse spécifique du catalyseur monométallique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide formique dans le milieu réactionnel. Donc, la réaction est exaltée par l'augmentation de la concentration de l'acide formique. Par exemple, la vitesse spécifique pour une concentration de 1M est de 8.52×10^{-3} mol/g_{Ag}, et celle de 0.3 M est de 5.45×10^{-3} mol/g_{Ag}. Cette augmentation dans la réactivité des nanoparticules monométalliques est attribuée à la forte adsorption de l'acide formique sur les sites actifs. Dans ce cas, plus la quantité adsorbée de l'acide formique est élevée plus la vitesse spécifique des nanoparticules métalliques augmente.

Tableau 6. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent.

[HCOOH] mol/L	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) × 10 ³
1	8.52
0.6	7.5
0.3	5.45

3.7. Effet de la concentration de l'acide formique sur les propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques AgPd.

Le même test d'activité a été effectué pour les nanoparticules bimétalliques AgPd dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus ont été rapportés sur la figure 12 et le tableau 7.

On observe pour ce catalyseur bimétallique AgPd, presque le même comportement qui a été observé pour le catalyseur monométallique Ag. La vitesse spécifique augmente quand l'augmentation de la concentration de l'acide formique [HCOOH] en milieu réactionnel, (voir figure 12 et tableau 7).

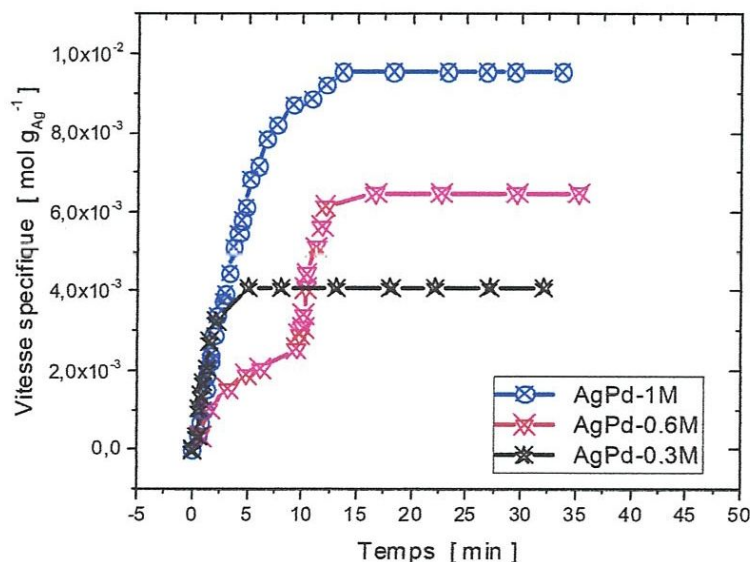


Figure 12. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd.

Elle passe de $4.09 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ à $9.54 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ quand la concentration passe de 0.3 M à 1 M respectivement. Ceci est attribué à la réactivité intrinsèque des nanoparticules bimétalliques qui augmentent quand le nombre de molécules de l'acide formique augmente dans le milieu réactionnel.

Tableau 7. Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd.

[HCOOH] mol/L	Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ag}) × 10 ³
1	9.54
0.6	6.48
0.3	4.09

3.8. Effet de l'alumine sur l'activité catalytique des nanoparticules d'argent.

Dans cette étude, nous avons aussi étudié l'effet de l'alumine sur l'activité catalytique des nanoparticules monométalliques d'argent. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de l'alumine au métal diminue l'activité catalytique du catalyseur (voir figure 13 et tableau 8).

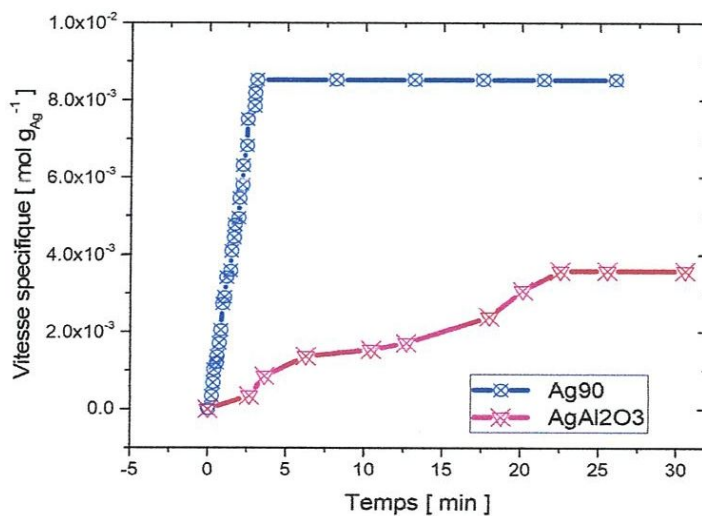


Figure 13. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent.

Dans ce cas, elle passe de $8.52 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ à $3.58 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ lors de l'ajout de l'alumine. Cela représente une baisse d'activité de 58 %.

L'effet négatif de l'ajout de l'alumine au métal résulterait d'une interaction entre les deux phases, conduisant à la formation d'une phase intermédiaire moins active AgAl_2O_3 . L'interaction serait d'autant plus forte que la teneur en argent est plus importante. L'activité des nanoparticules métalliques diminuerait en présence de l'alumine en raison de l'interaction forte entre les deux phases Ag-alumine.

Tableau 8. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules d'argent.

Catalyseur	Vitesse spécifique maximale ($\text{mol/g}_{\text{Ag}} \times 10^3$)
Ag	8.52
AgAl_2O_3	3.58

3.9. Effet de l'alumine sur l'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques AgPd.

L'effet de l'alumine sur les propriétés catalytiques des nanoparticules bimétalliques AgPd a été aussi étudié à la température de 40 °C. Les résultats obtenus pour ces nanoparticules métalliques (Figure 14 et tableau 9) montrent que l'activité catalytique diminue légèrement, elle passe de $9.54 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$ à $8.18 \times 10^{-3} \text{ mol g}_{\text{Ag}}^{-1}$.

Tableau 9. Effet de l'alumine sur l'activité des nanoparticules bimétalliques AgPd.

Catalyseur	Vitesse spécifique maximale ($\text{mol/g}_{\text{Ag}} \times 10^3$)
AgPd	9.54
$\text{AgPd-Al}_2\text{O}_3$	8.18

Dans ce cas, lorsqu'on introduit l'alumine comme support, l'activité des nanoparticules bimétalliques diminue relativement peu. L'effet inhibiteur de l'alumine sur l'activité serait ici aussi lié à une interaction forte des deux phases solides, AgPd-support.

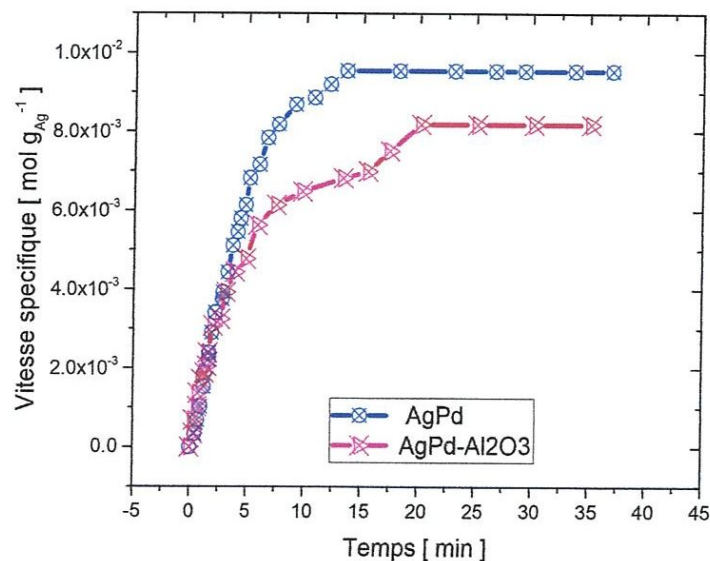


Figure 14. Effet de l'alumine sur la vitesse spécifique des nanoparticules bimétalliques AgPd.

3.10. L'énergie 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 monométalliques et bimétalliques dans l'intervalle de température de 35-65 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur La figure 15, et les énergies d'activation pour les deux types du catalyseur sont regroupées dans le tableau 10.

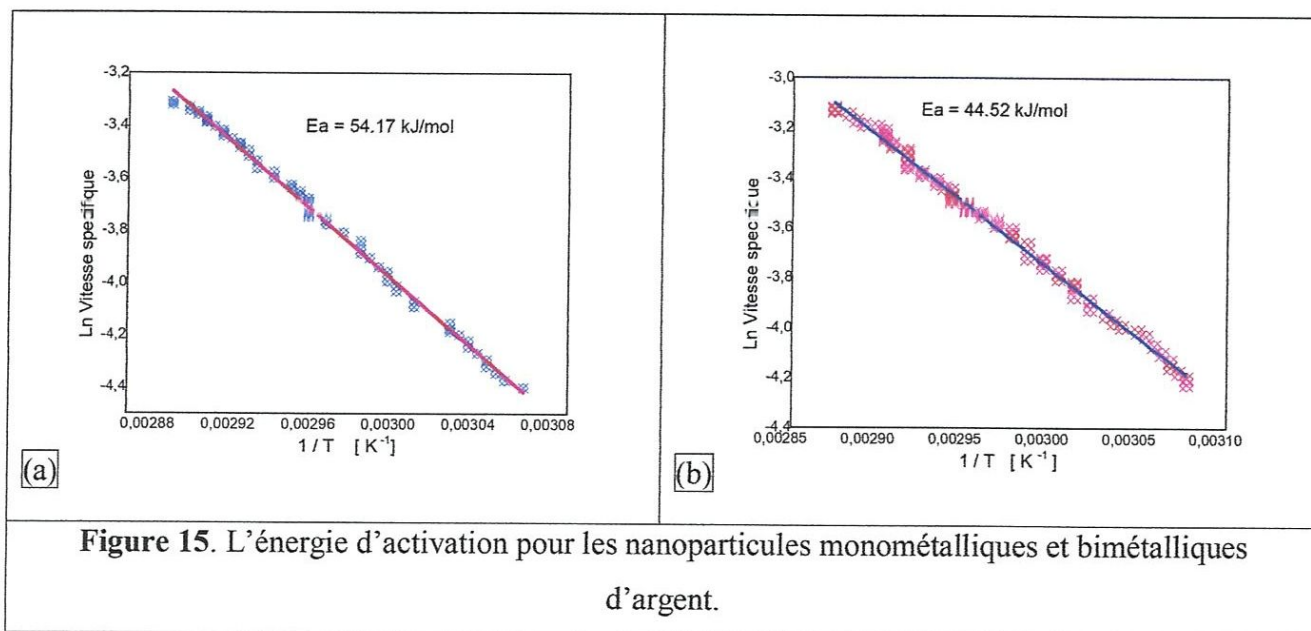


Figure 15. L'énergie d'activation pour les nanoparticules monométalliques et bimétalliques d'argent.

Les résultats montrent que l'énergie d'activation pour les nanoparticules monométalliques et bimétalliques varie de 44.5 kJ mol^{-1} à 54.2 kJ mol^{-1} dans le domaine de température $35\text{-}65 \text{ }^\circ\text{C}$. En plus, cette énergie d'activation ne dépend pas de la taille des nanoparticules métalliques utilisées comme catalyseurs dans la réaction. Donc, on peut dire que la réaction de décomposition de l'acide formique est insensible à la taille des particules métalliques. Les valeurs des énergies d'activation obtenues dans cette étude sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les nanoparticules métalliques de palladium (30 kJ mol^{-1} - 90 kJ mol^{-1}).

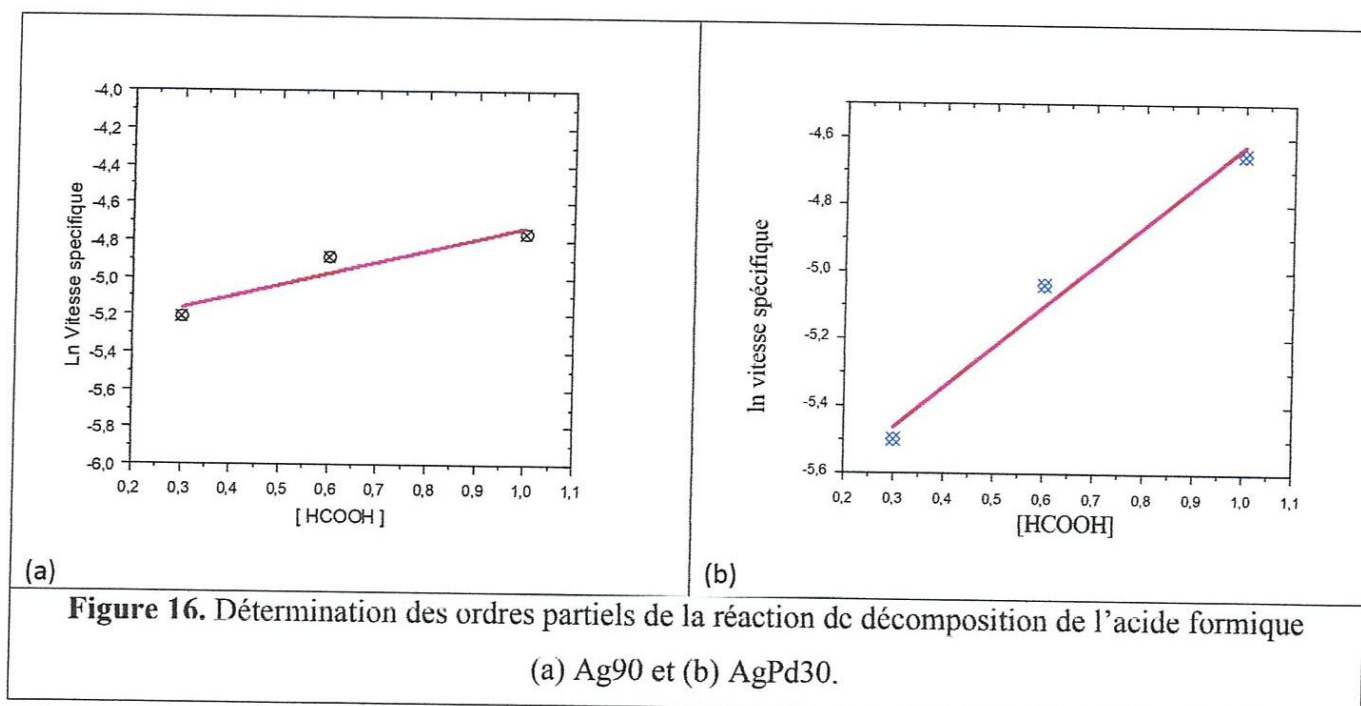
L'effet de l'ajout de palladium à l'argent sur la valeur de l'énergie d'activation a été aussi observé. Elle diminue considérablement avec la présence de nanoparticules de palladium. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la réactivité intrinsèque des sites actifs dans les catalyseurs après l'ajout de palladium. Cette augmentation dans la réactivité intrinsèque favorise donc la décomposition des molécules de l'acide formique sur les sites actifs des deux types catalyseurs.

Tableau 10. L'énergie d'activation des nanoparticules monométalliques et bimétalliques.

Catalyseur	Ag90	AgPd30
Energie d'activation kJ/mol	54.2	44.5
La taille des particules (nm)	25	27

3.11. Etudes cinétiques.

Nous avons effectué l'étude cinétique avec les nanoparticules monométalliques et bimétalliques (Ag90 et AgPd30). L'étude cinétique a été réalisée à la température de réaction de 40°C . L'ordre de la réaction a été déterminé en supposant une équation empirique de la forme : $r = k [\text{HCOOH}]^\alpha$, où k et α sont la constante de vitesse et l'ordre de la réaction respectivement. La courbe des transformées logarithmiques de l'équation empirique de vitesse (voir Figure 16) permet d'accéder à l'ordre de la réaction. Les résultats obtenus pour les deux types de catalyseurs métalliques sont rapportés dans le tableau 11.



D'après la figure 16, on remarque que l'activité des nanoparticules métalliques pour les deux types de catalyseurs augmente presque linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'acide formique. Donc la réaction est exaltée par l'augmentation de la concentration de l'acide formique.

Tableau 11. Ordres partiels de vitesse de la réaction de décomposition de l'acide formique à 40 °C.

Catalyseur	α
Ag90	0.62
AgPd30	1.20

L'étude cinétique montre que l'ordre par rapport à l'acide formique est d'environ 1, variant de 0.62 à 1.20. Il est en bon accord avec les données de la littérature qui montrent qu'il varie entre 0.52 et 1.84. Les variations des valeurs de cet ordre reflètent les variations des conditions opératoires de préparation des nanoparticules métalliques ou de la nature de la phase active.

CONCLUSION

Conclusion générale

Dans la présente étude nous avons préparé des nanoparticules monométalliques (Ag) et bimétalliques (AgPd) par l'hydrazine en milieu aqueux. Ces nanoparticules métalliques obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et énergie Dispersive de rayons X (EDX). Les performances catalytiques des nanoparticules métalliques (catalyseurs) ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'acide formique.

Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

1. L'étude DRX montre que les nanoparticules d'argent obtenues ont une structure cubique à face centrées (*fcc*). L'image MEB confirme la structure *fcc* et montre que la taille moyenne des particules métalliques obtenues varie entre 10 et 40 nm.
2. L'analyse EDX confirme l'état métallique des particules préparées par la méthode d'hydrazine.
3. L'activité catalytique des nanoparticules monométalliques et bimétalliques synthétisées par l'hydrazine augmente avec l'augmentation de la température.
4. L'ajout de palladium à l'argent entraîne une augmentation des performances catalytiques de ce dernier. Cela est attribué à l'augmentation des sites actifs qui intervient dans la réaction de décomposition de l'acide formique. A titre d'exemple, l'activité catalytique des nanoparticules bimétalliques (AgPd) est presque 2 fois supérieure à celle obtenue pour les nanoparticules monométalliques (Ag).
5. L'étude cinétique de décomposition de l'acide formique sur les particules d'argent conduit à un ordre 0.62 par rapport à l'acide formique, et conduit à un ordre 1.20 pour les particules bimétalliques AgPd. Donc l'ordre de la réaction par rapport à l'acide formique est d'environ 1. Cet ordre est en bon accord avec les données de la littérature qui montrent qu'il varie entre 0.52 et 1.84.
6. L'énergie d'activation pour les particules métalliques d'argent est 54.2 kJ/mol et pour les particules bimétalliques argent-palladium est 44.5 kJ/mol. Ces valeurs obtenues dans cette étude sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature.

7. L'activité des nanoparticules métalliques diminuerait en présence de l'alumine qui joue le rôle d'un inhibiteur. Cette diminution dans l'activité des nanoparticules a été attribuée à la forte interaction des deux phases, métal-support.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] A. Szegedi and M. Popova, *J. Porous Mater.* 2010, 17, 663.
- [2] A. Boudjahem, M. Chettibi and M. Bettahar, *Transition. Met. Chem.*, 2011, 36, 163-169.
- [3] A. Saadi , R. Merabti , Z. Rassoul and M.M. Bettahar. *J. Mol. Catal*, 2006, 79, 253.
- [4] M. Selim, I.H.A. Maksoud. *Micropor. mesopor. Mater* , 2005, 85, 273.
- [5] A. Miyazaki, I. Balint, K. Aika and Y. Nakano, *J. Catal.*, 2001, 204, 364.
- [6] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy and M. M. Bettahar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32, 1024.
- [7] J. Xie, D. Falcone and R. J. Davis, *J. Catal.*, 2015, 38, 332.
- [8] M. Munoz, S. Ponce, G. R. Zhang and B. J. Etzold, *Appl. Catal., B*, 2016, 1, 192.
- [9] J. M. Gonzalez-Carballo, F. J. Perez-Alonso, F. J. Garcia- Garcia, M. Ojeda, J. G. Fierro and S. Rojas, *J. Catal.*, 2015, 177, 332.
- [10] R. A. Al-Alawi, K. Laxman, S. Dastgir and J. Dutta, *Appl. Surf. Sci*, 2016, 200, 377.
- [11] A. Boudjahem, A. Redjel and T. Mokrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, 18, 303.
- [12] Y. Li, B. P. Bastakoti, H. Abe, W. Liu, A. Minett, Z. Alothman and Y. Yamauchi, *RSC Adv.*, 2015, 5, 97928.
- [13] R. N. Gopinath, N. Kumar, S. Prasad, *Catal. let*, 2008, 120, 312 - 319.
- [14] J. Paupranol, O. Tangjitwattakorn, P. Prasertdam and J. G. Goodwin *J. Appl. Catal., A*, 2005, 292, 322.
- [15] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel and M. Bettahar, *C. R. Chem.*, 2010, 13, 1433.
- [16] A. Boudjahem A.Redjel, *J. Particul. Sci. Technol.* 2017, 26 , 3.
- [17] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker and J. A. Horsley, *Sci*, 1981, 211, 1121.
- [18] D. G. Mustard and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1981, 67, 186.
- [19] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler and D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, 20, 296.
- [20] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolk and M. M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 242, 81.
- [21] A.D. Pomogailo *Russ, Chem. Rev.* 1997, 66, 679.
- [22] M. Michaelis, A. Henglein, *J. Phys. Chem*, 1992, 96, 11.
- [23] D. L. Feldheim C. A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, applications*, New York: Marcel Dekker, 2002.
- [24] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahed. lett*, 1996, 37, 4499.
- [25] H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1978, 12, 1117.
- [26] A. Borsla, A. M. Wilhelm and H. Delmas, *Catal. Today*, 2001, 66, 389.

- [27] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönnehan, W. Brijoux and K. Siepen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 24.
- [28] R. Wojcieszak, *Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy*, 2006.
- [29] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757.
- [30] S. BESNER. *Thèse de Doctorat, Université Montréal*, 2010.
- [31] L. Maya, M. Paranthaman, T. Thundat, M. L. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, 14, 15.
- [32] J. C. Paulin, H. B. Kagan, M. N. Vargaftik, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, *J. Mol. Catal.* 1995, 95, 109-113.
- [33] J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 1999, 145, 1-44.
- [34] M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 1994 116, 7401.
- [35] D. SANHES. *Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier* 2008.
- [36] E. Park, M. Atobe, T. Fuchigami, "Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13, 237-241.
- [37] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11, 47.
- [38] Y. Mastai, A. Gedanken, "Sonochemistry and Other Novel Methods Developed for the Synthesis of Nanoparticles," in *The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications in 2 volumes*, C. N. R. Rao, A. Mèuller, et A. K. Cheetham, Éds., vol. 1, Weinheim, [Allemagne]: Wiley-VCH, 2004.
- [39] N. A. Dhas, C. P. Raj, et A. Gedanken, *Chem. Mater.* 1998, 10, 1446.
- [40] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, et M. W. Grinstaff, *Nature*, 1991, 353, 414.
- [41] P. N. Prasad, *Introduction to biophotonics*, 1e éd., Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2003.
- [42] 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.
- [43] N. Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem.* 1998, 22, 1179.
- [44] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, *J. Iranian Chem. Soc.*, 2010, 1, 7.
- [45] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. H. Sun, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2532.
- [46] K. E. Gonsalves, H. Li, R. Perez, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 206, 607.
- [47] I. Lisiecki, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 12231.
- [48] T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, et H. Iida, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 384, 593.

- [49] A. G. Roca, R. Costo, A.F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales, et C. J. Serna, *J. Phys. D.* 2009, 42, 1-11.
- [50] C. S. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [51] M. Sakamoto, M. Fujistuka, et T. Majima, *J. Photochem and Photobio C*, 2009, 10, 1.
- [52] P. K. Sudeep , P. V. Kamat, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5404.
- [53] G. Scacchi, M.Bouchy, J.F.Foucant, O.Zahraa, *cinétique et catalyse*, Paris, TECDOC, 1996.
- [54] M. A. El-Sayed, *Accounts of Chem Research*, 2001, 34, 257-264.
- [55] Paul Arnoud, « *cours de chimie physique* », Paris, Dunod, 2007.
- [56] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, *Appl. Catal. A.* 2006, 313, 177.
- [57] A. Horvath, A. Beck, Z. Koppány, A. Sarkány, L. Gucci, *J. Mol. Catal. A.* 2002, 295, 182-183.
- [58] B. R. Powell, S.E Whinttington, *J. Catal*, 1983, 20, 297.
- [59] J. F. Lepage, « *Catalyse De Contact* », conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, 1978.
- [60] D. Cournet, *Tech de L'Ingénieur*, 1994, 1250.
- [61] J. R. H. Ross, M. C. F. Steel and A. Zeini-Isfahani, *J. Catal*, 1978, 52 ,280.
- [62] M. J. Lazaro, Y. Suelves, J. M. Palacios and R. Moliner, *Appl. Catal. A.* 2007, 329, 22.
- [63] S. T. Gregg and K.W. Sing *Adsorption surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [64] Bo-Qing Xu, Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun Qi-Ming Zhu, *Catal Today*, 2001, 68, 217-225.