



Thèse de Doctorat de l'Université d'Evry Val d'Essonne

Présentée par :

Sondra Ayadi

Pour obtenir le grade de Docteur en Chimie des Matériaux

Sujet de thèse :

**NOUVEAUX NANOMATÉRIAUX HYBRIDES MÉTAL/HYDROXYDE DE FER
SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION À LA CATALYSE
CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE**

Date de soutenance : le 11 Juin 2015

Devant le jury composé de :

Dr. Stéphane BASTIDE
Pr. Christian RUBY
Pr. Philippe BARBOUX
Pr. Annie CHAUSSÉ
Dr. Ludovic LEGRAND

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de recherche.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Ludovic Legrand, sans qui je n'aurais pas pu réaliser cette thèse. Merci de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur cette thématique passionnante. Merci de m'avoir soutenue tout au long de ces années. C'était un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie également Jeannine Tortajada la directrice du LAMBE et Annie Chaussé la responsable de l'équipe 3 de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier Messieurs Christian Ruby et Stéphane Bastide d'avoir bien voulu être rapporteurs de ma thèse et d'avoir consacré de leur temps pour évaluer mes travaux. Merci à Monsieur Philippe Barboux d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes que j'ai croisées au sein du LAMBE de m'avoir si bien accueillie. Une mention spéciale à Sneha, Afef, Emna, Jean-Philippe, Laila, Sarra, Morgane, Rudy, Guillaume, Ibrahima, Julia, avec qui j'ai partagé beaucoup de moments de complicité... Merci également à Caroline, Anne, Sophie, Rodica, Cécile, Véronique, Ketty, Frédérique...

J'aimerais remercier tous mes amis de longue date qui ont su me reconforter et me changer les idées quand ça n'allait pas : Marwa, Yasmine, Sana, Ahmed, Mohamed, Zied...

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à l'égard de mes parents qui m'ont toujours poussé vers le haut, qui m'ont encouragé à accomplir tous mes projets et qui ont cru en moi du début à la fin. Je ne serais jamais arrivée là où je suis aujourd'hui sans vous.

Je tiens à remercier ma sœur Rim et son mari Riadh pour leur soutien moral inconditionnel. Ils ont su trouver les bons mots pour remettre les choses en perspective. Merci à leur petit bout de choux « Rayouta » qui est capable de me redonner le sourire quel que soit mon état d'esprit.

Je ne remercierai jamais assez mon mari Dhia qui a été là, à mes côtés, tout au long de ce périple et jusqu'à la dernière seconde. Merci pour ta patience illimitée, ton calme et ta joie de vivre. Merci de m'avoir épaulée dans les moments les plus critiques et d'avoir toujours cru en moi. Je te dédie cette réussite, tu y as participé autant que moi.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	5
INTRODUCTION GENERALE	9
I. CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE	15
1. INTRODUCTION.....	19
2. LES NANOMATERIAUX	20
2.1. Généralités.....	20
2.2. Propriétés des nanoparticules métalliques.....	21
2.2.1. Propriétés de surface	21
2.2.2. Propriétés électroniques	22
2.2.3. Propriétés magnétiques	22
2.2.4. Propriétés optiques	23
3. TECHNIQUES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX	24
3.1. Approche top-down	25
3.1.1. La mécanosynthèse	25
3.1.2. La lithographie.....	25
3.2. Approche Bottom-up	25
3.2.1. Phase gazeuse	26
3.2.1.1. PVD (Physical Vapor Deposition)	26
3.2.1.2. CVD (Chemical Vapor Deposition)	26
3.2.1.3. Décomposition thermique	26
3.2.2. Phase liquide	27
3.2.2.1. Nanoparticules en suspension	27
3.2.2.2. Nanoparticules supportées.....	32
4. NANOPARTICULES FORMEES A PARTIR DE REDUCTEURS SOLIDES INORGANQUES	35
5. REDUCTEURS SOLIDES INORGANQUES CHOISIS	40
5.1. Rouille verte	40
5.1.1. Structure et formule	40
5.1.2. Différentes méthodes de synthèse	41
5.1.2.1. Oxydation partielle	42
5.1.2.2. Co-précipitation	43
5.1.3. Propriétés d'oxydation de la rouille verte	43
5.1.4. Réactivité rédox des rouilles vertes.....	45

5.2.	<i>La chukanovite</i>	46
5.2.1.	Structure et formule	46
5.2.2.	Méthode de synthèse	47
5.2.3.	Propriétés et caractéristiques	47
6.	APPLICATIONS DES NANOHYBRIDES	49
6.1.	<i>Capteurs électrochimiques à H₂O₂</i>	49
6.1.1.	Quantification de H ₂ O ₂	49
6.1.2.	Electrodes modifiées	49
6.2.	<i>Réduction du 4-nitrophénol</i>	51
6.2.1.	Présentation générale du 4-nitrophénol	51
6.2.2.	Elimination du 4-nitrophénol	51
6.2.3.	Réduction catalytique par le borohydrure	51
6.2.4.	Modélisation cinétique	52
6.2.4.1.	Adsorption des deux réactifs	52
6.2.4.2.	Adsorption d'un seul réactif	53
6.2.4.3.	Normalisation des constantes cinétiques k	55
7.	CONCLUSION	56
8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57
II.	CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOHYBRIDES	65
1.	INTRODUCTION	69
2.	SYNTHÈSE DES PRECURSEURS FERREUX/FERREUX-FERRIQUES	70
2.1.	<i>Synthèse de la rouille verte carbonatée</i>	70
2.2.	<i>Synthèse de la rouille verte sulfatée</i>	71
2.3.	<i>Synthèse de la chukanovite</i>	74
2.4.	<i>Caractérisation des précurseurs inorganiques</i>	75
2.4.1.	Caractérisation par FTIR	75
2.4.2.	Aspect et masse	78
3.	SYNTHÈSE DES NANOHYBRIDES	79
3.1.	<i>Etude des nanohybrides Au-exRVC, Ag-exRVC et Pt-exRVC</i>	80
3.1.1.	Suivi potentiométrique	80
3.1.2.	Caractérisation par DRX	82
3.1.3.	Caractérisation par FTIR	85
3.1.4.	Evolution de la masse	86
3.1.5.	Caractérisation par MEB	88
3.1.6.	Caractérisation par MET	94
3.1.7.	Modèles théoriques	95

3.1.7.1.	Nanohybrides Au-exRVc et Ag-exRVc	96
3.1.7.2.	Nanohybrides Pt-exRVc.....	97
3.2.	<i>Etude des nanohybrides Au- exRVs, Ag- exRVs et Pt- exRVs.....</i>	100
3.2.1.	Suivi potentiométrique.....	100
3.2.2.	Caractérisation par DRX.....	102
3.2.3.	Caractérisation par FTIR	103
3.2.4.	Evolution de la masse	105
3.2.5.	Caractérisation par MEB.....	106
3.2.6.	Caractérisation par MET	110
3.3.	<i>Etude des nanohybrides Au-exChu, Ag-exChu et Pt-exChu.....</i>	112
3.3.1.	Caractérisation par DRX.....	113
3.3.2.	Caractérisation par FTIR	113
3.3.3.	Evolution de la masse	115
3.3.4.	Caractérisation par MEB.....	117
3.3.5.	Caractérisation par MET	121
4.	MECANISME D'INTERACTION ENTRE MATRICE INORGANIQUE ET SEL METALLIQUE.....	124
5.	CONCLUSION.....	126
6.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127
III.	CHAPITRE III : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROCATALYTIQUES	129
1.	INTRODUCTION.....	133
2.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE	134
2.1.	<i>Préparation des électrodes.....</i>	134
2.1.1.	Electrode nanohybride graphite.....	134
2.1.2.	Electrode nanohybride encre de carbone	134
2.2.	<i>Réponse électrochimique des nanohybrides en milieu phosphate</i>	134
2.3.	<i>Réponse électrochimiques des nanohybrides argent en milieu halogénure :</i>	137
3.	DETECTION DE H ₂ O ₂	141
3.1.	<i>Dispositif expérimental.....</i>	141
3.2.	<i>Réduction catalytique de H₂O₂ sur les nanohybrides Argent</i>	141
3.2.1.	Etude préliminaire en voltamétrie	141
3.2.2.	Chronoampérométrie.....	143
3.2.2.1.	Influence du ratio.....	146
3.2.2.2.	Influence de la masse d'électrode	148
3.2.2.3.	Influence du pH.....	148
3.2.2.4.	Influence de l'électrolyte	151
3.2.3.	Comparaison avec la littérature	152

3.3.	<i>Oxydation catalytique de H_2O_2 sur Pt-exChu</i>	153
3.3.1.	Voltamétrie cyclique.....	153
3.3.2.	Chronoampérométrie.....	153
4.	CONCLUSION.....	156
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157
IV.	CHAPITRE IV : REDUCTION CATALYTIQUE DU NITROPHENOL PAR LE BOROHYDRURE	159
1.	INTRODUCTION.....	163
2.	REDUCTION DU NITROPHENOL PAR LE BOROHYDRURE	164
3.	ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE REDUCTION DU 4-NITROPHENOL	165
3.1.	<i>Procédure expérimentale</i>	165
3.2.	<i>Etude cinétique des matrices inorganiques Fe^{III} seules :</i>	166
3.3.	<i>Etude cinétique des nanohybrides</i>	167
3.3.1.	Détermination de l'ordre de la réaction.....	167
3.3.2.	Calcul des constantes de vitesse $k_{réelle}$	170
3.3.2.1.	Exemple détaillé du nanohybride Ag-exRVs ($R_{Ag}=1$)	170
3.3.2.2.	Récapitulatif des constantes cinétiques des nanohybrides	172
3.3.2.3.	Comparaison des nanohybrides.....	172
3.3.3.	Effet de la température	176
3.3.4.	Influence de la concentration du 4-nitrophénol	177
4.	CONCLUSION.....	181
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	182
	CONCLUSION GENERALE.....	183
	ANNEXES	187
A.	ANNEXE A : MONTAGE DE LA CELLULE ET PRODUITS CHIMIQUES	191
B.	ANNEXE B : DOSAGE DU Fe^{II} PAR $KMnO_4$	192
C.	ANNEXE C : DOSAGE DU Fe^{III} PAR L'EDTA	192
D.	ANNEXE D : ETUDE DE LA SPECIATION DE Au^{III} EN FONCTION DU PH.....	193
E.	ANNEXE E : APPAREILLAGE ET TECHNIQUES D'ANALYSE :	194
F.	ANNEXE F : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE	198
G.	ANNEXE G : DOSAGE DU BOROHYDRURE PAR KIO_3	201
H.	ANNEXE H : COURBES $LN(A_0/A)=F(TEMPS)$	202

Introduction Générale

Les nanomatériaux sont probablement les objets scientifiques les plus étudiés et les plus développés de nos jours car ils permettent d'accéder à des propriétés exceptionnelles, jusqu'alors inconnues. Les nanotechnologies regroupent l'ensemble des activités impliquant les nanomatériaux et leur importance économique et leur potentiel de développement sont considérables de nos jours. Les nanomatériaux interviennent dans certains processus naturels, qu'ils soient physique, chimique ou biologique. Les hommes les utilisent depuis longtemps, souvent sans en connaître leurs particularités ; on peut citer par exemple la coupe romaine de Lycurgus datant du IV^e siècle après J. C., qui avait la faculté de changer de couleur à la lumière du jour, grâce à la présence de nanoparticules d'or. Mais, ce n'est que depuis une quarantaine d'années que la science des nanomatériaux a réellement pris son essor, jalonnée par quelques découvertes d'importance comme les nanocristaux, les nanotubes de carbone, le graphène, ... Actuellement, les articles traitant de leurs propriétés, leurs applications et leur fabrication se comptent par milliers. L'intérêt porté aux systèmes nanométriques est essentiellement dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs équivalents massifs de tailles plus élevées. Parmi ceux-ci, les nanoparticules de métaux nobles (or, argent, platine, ...) occupent une place importante et sont utilisées actuellement dans de nombreuses applications, en biologie, électronique, optique, catalyse, ...

Il existe de nombreuses techniques pour synthétiser des nanoparticules métalliques de formes et tailles diverses. Actuellement, la méthode la plus utilisée est la voie chimique en solution, qui consiste à réduire un sel métallique dissous dans un solvant, à l'aide d'un composé réducteur et en présence d'un agent stabilisant, pour éviter l'agglomération des nanoparticules formées. Cette méthode, relativement facile et techniquement abordable, a cependant deux inconvénients majeurs :

- le premier est l'utilisation de composés chimiques qui sont souvent nocifs pour l'environnement ou la santé,
- le deuxième, plus technique, est la difficulté de récupérer ces nanoparticules en fin de synthèse, de les débarrasser de leur enveloppe d'agents stabilisants et de les appliquer dans des systèmes.

Sensible à la question environnementale, la sphère scientifique œuvre pour trouver de nouvelles synthèses permettant de remplacer progressivement les produits chimiques dangereux par des composés plus « verts » et moins impactants pour l'environnement. Actuellement, on constate un nombre croissant d'études rapportant des synthèses utilisant des extraits naturels de plantes ou de bactéries, capables de générer des nanoparticules métalliques, d'or ou d'argent le plus souvent. Ces solutions alternatives, conduisant à des suspensions de nanoparticules, répondent à la première

contrainte, mais elles n'éliminent pas la difficulté de récupération/utilisation des nanoparticules. Afin de remédier à ces deux problématiques simultanément, il a été envisagé récemment d'utiliser des composés solides « verts » jouant à la fois le rôle de réducteur et de support.

C'est avec cette approche que nous avons engagé cette thèse. Nous avons développé au cours de ce travail une nouvelle procédure de synthèse « verte » de nanoparticules métalliques déposées sur des particules de solides réducteurs/supports inorganiques à base de Fe^{II}. Trois composés, de type hydroxydes, deux rouilles vertes et la chukanovite, ont été sélectionnés car, d'une part, ils répondent aux deux conditions ci-dessus, et d'autre part, ils possèdent d'autres avantages comme un pouvoir réducteur important, une morphologie de particules plates facilitant la réactivité rédox et la filtration, des synthèses relativement simples et de faible coût. Nous appelons ces systèmes mixtes nanoparticules/matrice, des nanohybrides.

Dans l'équipe « réactivité aux interfaces dans l'environnement » du laboratoire LAMBE UMR8587, cette thèse est le premier long travail de recherche consacré à ces nanohybrides. Le premier objectif, qui a occupé une bonne partie de ce travail, a concerné la synthèse et la caractérisation des nanohybrides. Puis, nous avons consacré l'autre partie à la recherche d'applications pour ces nouveaux nanomatériaux. Plusieurs pistes ont été explorées temporairement mais n'ont pas abouti ; deux autres, en catalyse hétérogène et électrocatalyse, ont montré de réelles potentialités et sont présentées.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est dédié à la revue bibliographique des connaissances reliées aux nanoparticules métalliques. Dans un premier temps, nous présentons leurs propriétés et les techniques classiques utilisées pour les synthétiser, en nous focalisant sur les nanoparticules métalliques supportées. Dans un second temps, nous développons la démarche que nous avons suivie pour sélectionner notre voie de synthèse des nanohybrides. Nous présentons par la suite, les réducteurs solides inorganiques choisis, la rouille verte carbonatée, la rouille verte sulfatée et la chukanovite, en indiquant leurs propriétés, synthèses et réactivité rédox, répertoriées dans la littérature. Une dernière partie de ce chapitre est dédiée à une courte revue bibliographique des deux applications présentées.

Le deuxième chapitre développe la méthode de synthèse, d'abord des réducteurs inorganiques, rouilles vertes et chukanovite, ensuite de nos nanohybrides, obtenus après formation des nanoparticules métalliques sur ces supports inorganiques. Nous donnons les résultats de leur caractérisation par différentes techniques d'analyses (DRX, FTIR, MEB, MET). Une étude des tailles de

nanoparticules et de leurs répartitions est menée, en fonction du métal, de la matrice inorganique ou des ratios stœchiométriques. Deux mécanismes réactionnels sont proposés.

Le troisième chapitre est scindé en deux parties. La première présente le comportement électrochimique des nanohybrides, en milieu tampon phosphate. La deuxième partie concerne l'étude de capteurs électrochimiques à peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , basés sur des électrodes modifiées nanohybride / encre carbone, fonctionnant en réduction ou en oxydation. Nous nous intéressons plus particulièrement aux critères de sensibilité, temps de réponse, domaine de linéarité et limite de détection.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité catalytique de ces nouveaux nanomatériaux, sur la réaction modèle de réduction catalytique du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium. Des suivis cinétiques réalisés dans diverses conditions opératoires nous permettent de déterminer les constantes cinétiques et de discuter du mécanisme réactionnel, en comparaison avec les travaux reportés dans la littérature.

Nous concluons enfin sur les résultats significatifs obtenus au cours de ce travail et nous proposons quelques perspectives envisageables dans la continuité de cette thèse.

Chapitre I

Bibliographie et Contexte de l'Etude

I.	CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE	15
1.	INTRODUCTION	19
2.	LES NANOMATERIAUX	20
2.1.	<i>Généralités</i>	20
2.2.	<i>Propriétés des nanoparticules métalliques</i>	21
2.2.1.	Propriétés de surface	21
2.2.2.	Propriétés électroniques	22
2.2.3.	Propriétés magnétiques	22
2.2.4.	Propriétés optiques	23
3.	TECHNIQUES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX	24
3.1.	<i>Approche top-down</i>	25
3.1.1.	La mécanosynthèse	25
3.1.2.	La lithographie	25
3.2.	<i>Approche Bottom-up</i>	25
3.2.1.	Phase gazeuse	26
3.2.1.1.	PVD (Physical Vapor Deposition)	26
3.2.1.2.	CVD (Chemical Vapor Deposition)	26
3.2.1.3.	Décomposition thermique	26
3.2.2.	Phase liquide	27
3.2.2.1.	Nanoparticules en suspension	27
3.2.2.2.	Nanoparticules supportées	32
4.	NANOPARTICULES FORMEES A PARTIR DE REDUCTEURS SOLIDES INORGANQUES	35
5.	REDUCTEURS SOLIDES INORGANQUES CHOISIS	40
5.1.	<i>Rouille verte</i>	40
5.1.1.	Structure et formule	40
5.1.2.	Différentes méthodes de synthèse	41
5.1.2.1.	Oxydation partielle	42
5.1.2.2.	Co-précipitation	43
5.1.3.	Propriétés d'oxydation de la rouille verte	43
5.1.4.	Réactivité rédox des rouilles vertes	45
5.2.	<i>La chukanovite</i>	46
5.2.1.	Structure et formule	46
5.2.2.	Méthode de synthèse	47
5.2.3.	Propriétés et caractéristiques	47
6.	APPLICATIONS DES NANOHYBRIDES	49
6.1.	<i>Capteurs électrochimiques à H₂O₂</i>	49
6.1.1.	Quantification de H ₂ O ₂	49
6.1.2.	Electrodes modifiées	49
6.2.	<i>Réduction du 4-nitrophénol</i>	51

6.2.1.	Présentation générale du 4-nitrophénol	51
6.2.2.	Elimination du 4-nitrophénol.....	51
6.2.3.	Réduction catalytique par le borohydrure.....	51
6.2.4.	Modélisation cinétique	52
6.2.4.1.	Adsorption des deux réactifs.....	52
6.2.4.2.	Adsorption d'un seul réactif.....	53
6.2.4.3.	Normalisation des constantes cinétiques k.....	55
7.	CONCLUSION	56
8.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	57

1. Introduction

Ce premier chapitre est dédié à une revue de la littérature concernant toutes les notions qui nous ont semblé importantes pour mieux aborder ce projet de recherche.

Dans les deux premières parties, nous présentons quelques généralités sur les nanomatériaux : leurs propriétés exceptionnelles et les techniques de synthèses les plus utilisées. Cette thématique faisant l'objet d'innombrables travaux, les références citées dans ce chapitre sont, bien entendu, loin d'être exhaustives.

Dans la troisième partie, nous nous intéressons aux nanoparticules supportées et plus particulièrement à celles formées sur des réducteurs solides inorganiques. Nous exposerons la démarche qui nous a permis d'aboutir au choix des matériaux utilisés tout le long de ce travail.

La quatrième partie sera donc consacrée à la présentation des supports inorganiques choisis dans la partie précédente : leur structure, les techniques de synthèses, leurs propriétés et caractéristiques.

La dernière partie traitera de l'état de l'art sur les capteurs ampérométriques de H_2O_2 et sur la réduction catalytique du 4-nitrophénol. Ce sont les deux applications que nous avons choisies pour mettre en valeur les potentialités d'application de nos matériaux nanohybrides.

2. Les nanomatériaux

2.1. Généralités

Les nanosciences et les nanotechnologies étudient et exploitent les propriétés des systèmes de dimensions de l'ordre de quelques angströms à une centaine de nanomètres. Les nanoparticules peuvent avoir différentes formes (nanosphères, nanotubes, nanofils, cellules, monocristaux...).

Globalement, Siegel distingue 4 types de nanomatériaux selon leurs dimensions : les amas ou les agrégats (0 dimension) , les monocouches superficielles ou incluses (1 dimension), les multicouches (2 dimensions) et les matériaux tridimensionnels monophasés (Figure I-1) [1].

En ce qui concerne les nanohybrides ou nanocomposites (mélange de deux ou plusieurs matériaux dont l'un d'entre eux est considéré comme un nanomatériau), Niihara propose la classification suivante : intergranulaire, intragranulaire ou mixtes (Figure I-2). Dans la plupart des cas, on parle d'une phase nanométrique minoritaire vis-à-vis d'une phase majoritaire micrométrique ou alors de deux phases comparables avec percolation ou non [2].

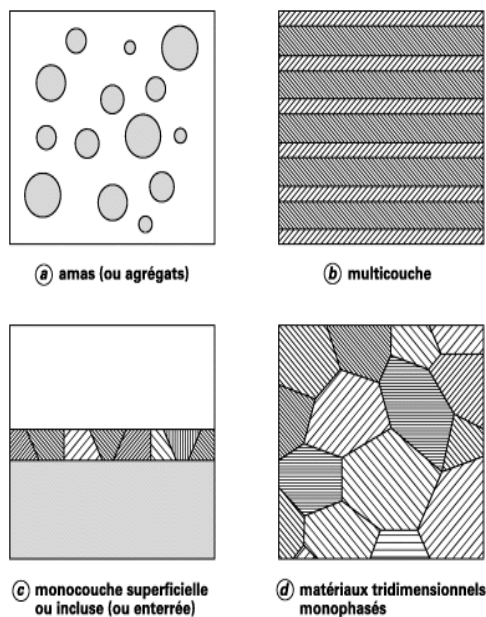


Figure I-1 : Classification des nanomatériaux selon Siegel [1].

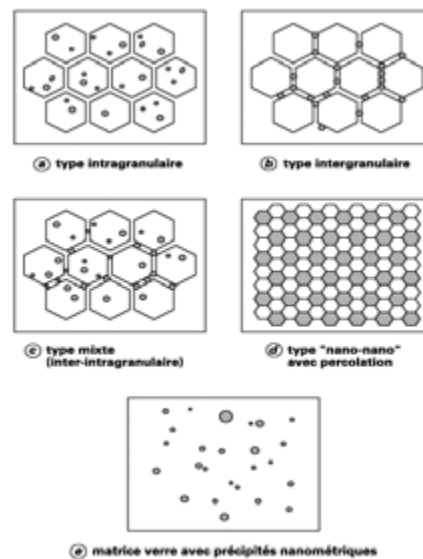


Figure I-2 : Classification des nanocomposites selon Niihara [2].

2.2. Propriétés des nanoparticules métalliques

L'intérêt porté aux nanoparticules s'est accru considérablement avec la découverte de phénomènes qui n'intervenaient qu'à l'échelle du nanomètre (effet tunnel, effet de confinement, taille de particule inférieure à la longueur d'onde des particules, électrons, photons ...). L'apparition de nouveaux outils d'analyse et de caractérisation tels que le microscope à effet tunnel (STM), le microscope à force atomique (AFM) et le perfectionnement des outils existants, microscope électronique à transmission et à balayage (MET et MEB), ont indéniablement contribué à l'essor du domaine des nanosciences. Plusieurs études ont démontré que les nanomatériaux possèdent des propriétés exceptionnelles. Plus particulièrement, les nanoparticules métalliques suscitent un grand intérêt pour de nombreuses applications compte tenu de leurs propriétés de surface, électroniques, magnétiques, optiques...

2.2.1. Propriétés de surface

Les nanoparticules ont des propriétés particulières qui sont attribuées notamment à la grande proportion d'atomes présents à la surface par rapport au nombre d'atomes de cœur constituant la particule.

Lorsque la taille des particules est dans la gamme nanométrique (< 10 nm), la proportion d'atomes de surface est importante. Elle est d'environ 20 % pour des particules de 5 nm (pour un nombre total d'atomes d'environ 6000) et de près de 50 % pour des particules de 2 nm (environ 300 atomes). Il peut être considéré que tous les atomes sont des atomes de surface pour des particules de 1 nm [3, 4]. En exprimant en nm le diamètre d des nanoparticules, la loi empirique suivante est obtenue [5]:

$$N_s/N_t \approx 1/d \qquad \text{Eq I-1}$$

avec N_s , nombre d'atomes de surfaces, N_t , nombre total d'atomes et d , diamètre de la particule.

Ces pourcentages importants des atomes de surface expliquent qu'à l'échelle nanométrique, l'énergie de surface normalisée par rapport à une masse-unité devient très grande et, en conséquence, induit une très forte réactivité chimique. Ainsi, Haruta a montré qu'il est possible de catalyser la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone avec des nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre alors que des nanoparticules de plus de 10 nm s'avèrent inactives [6].

Le changement de surface spécifique est aussi responsable du changement de certaines propriétés physico-chimiques telle que la température de fusion. Kinoshita donne l'exemple de l'or pour lequel une température de fusion de 800 K est mesurée avec des nanoparticules de 2,5 nm alors qu'elle est de 1336 K pour le matériau massif [5].

2.2.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des nanoparticules métalliques sont intermédiaires entre celles d'un atome qui présente des états discrets et celles du métal massif qui présente une structure électronique en bandes d'énergie (Figure I-3). Dans le cas des nanoparticules métalliques, le nombre d'atomes étant limité, les niveaux d'énergie tendent à redevenir discrets. Les écarts entre les bandes sont alors modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique par exemple.

Ainsi, des nanoparticules de 1 nm de diamètre contenant une quarantaine d'atomes d'or ont une bande de conduction qui n'est plus un continuum d'états mais une succession d'états discrets : les énergies de passage des électrons d'un niveau à un autre sont des valeurs quantifiées [7].

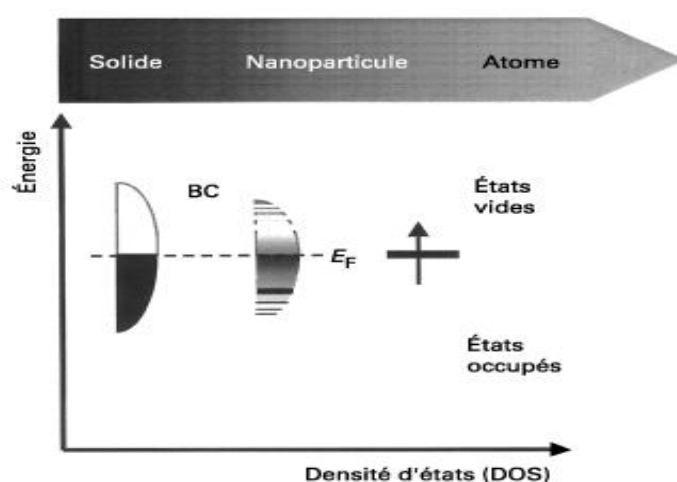


Figure I-3: Densité d'état pour un métal en fonction de la taille [7].

2.2.3. Propriétés magnétiques

Un matériau est considéré ferromagnétique si ses moments magnétiques sont orientés selon une direction bien déterminée. Au-dessus d'une certaine température de transition, dite température de Curie, il devient paramagnétique. Cette température de changement d'état magnétique diminue lorsque la taille du matériau diminue. Un comportement de matériau paramagnétique peut être observé, même en dessous de la température de Curie, alors qu'on s'attendrait à ce que le matériau soit ferromagnétique. C'est l'effet superparamagnétique [8].

Ces propriétés dépendent de la taille mais également de la forme des particules ; les nanocubes de nickel, par exemple, possèdent une saturation magnétique 4 fois plus importante que des nanosphères de nickel de même taille [9].

2.2.4. Propriétés optiques

Les nanoparticules possèdent des propriétés optiques qui sont très spectaculaires. Elles ont été les premières à être mises en évidence et l'exemple le plus connu qui illustre cette particularité est la coupe verte de Lycurgus qui date du IV^{ème} siècle [10] ; cet objet, lorsqu'il est exposé à la lumière du jour, donne des reflets rouges grâce aux nanoparticules d'or (Figure I-4).



Figure I-4 : La coupe de Lycurgus.

L'or massif est jaune car il absorbe dans le bleu, par contre, à l'état nanométrique il peut avoir plusieurs couleurs. En présence du champ électromagnétique de la lumière, les électrons libres des nanoparticules métalliques sont excités. Ce phénomène de résonance se fait à une longueur d'onde particulière selon la matrice : la couleur de la suspension dépend de la taille et la forme (sphérique, nanotubes...) des nanoparticules. Le changement de couleur est d'autant plus remarquable pour les nanoparticules cylindriques, que pour les nanoparticules sphériques comme on peut le constater dans la Figure I-5. Ceci peut s'expliquer par la nature des bandes de plasmons de surface : les nanotiges en ont deux alors que les nanosphères n'en ont qu'une seule.

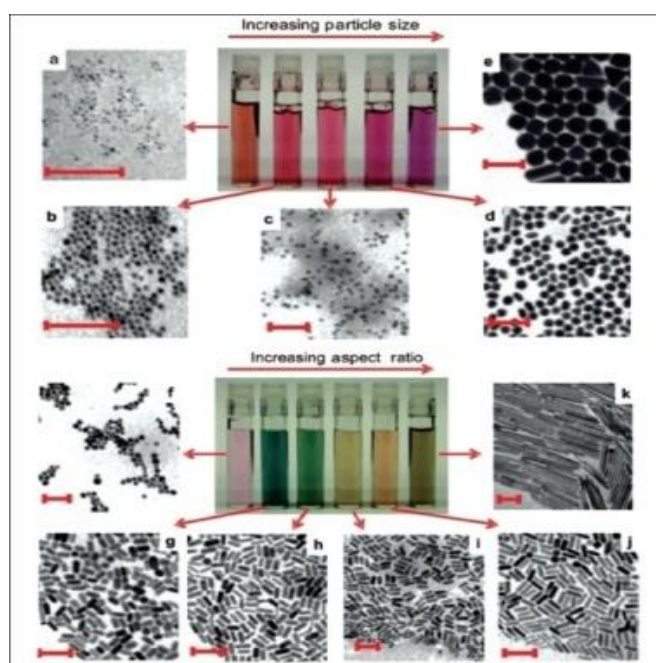


Figure I-5 : Variation de la couleur des suspensions des nanoparticules d'or en fonction de la forme et de la taille [11].

3. Techniques d'élaboration des nanomatériaux

Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanomatériaux métalliques. Chacune possède des avantages et des inconvénients par rapport aux applications visées. Le choix de la technique à utiliser repose sur plusieurs critères, notamment la taille des nanoparticules, leur forme et leur accessibilité. D'un point de vue industriel, le coût, la durée et la reproductibilité de la synthèse représentent des critères importants. D'une façon générale, il y a deux approches : top-down et bottom-up (Figure I-6) [12].

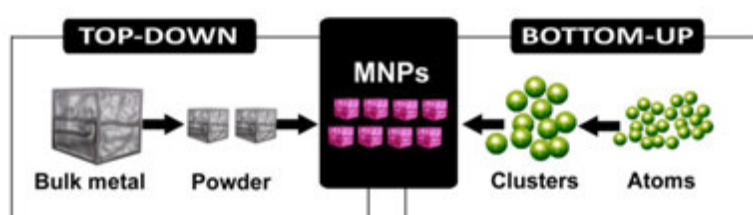


Figure I-6 : Synthèse des nanoparticules selon l'approche top-down ou l'approche bottom-up.

La Figure I-7 résume les techniques d'élaboration les plus utilisées. Il a été proposé et élaboré en compilant plusieurs références bibliographique notamment celle de Horikoshi & Serpone [13].

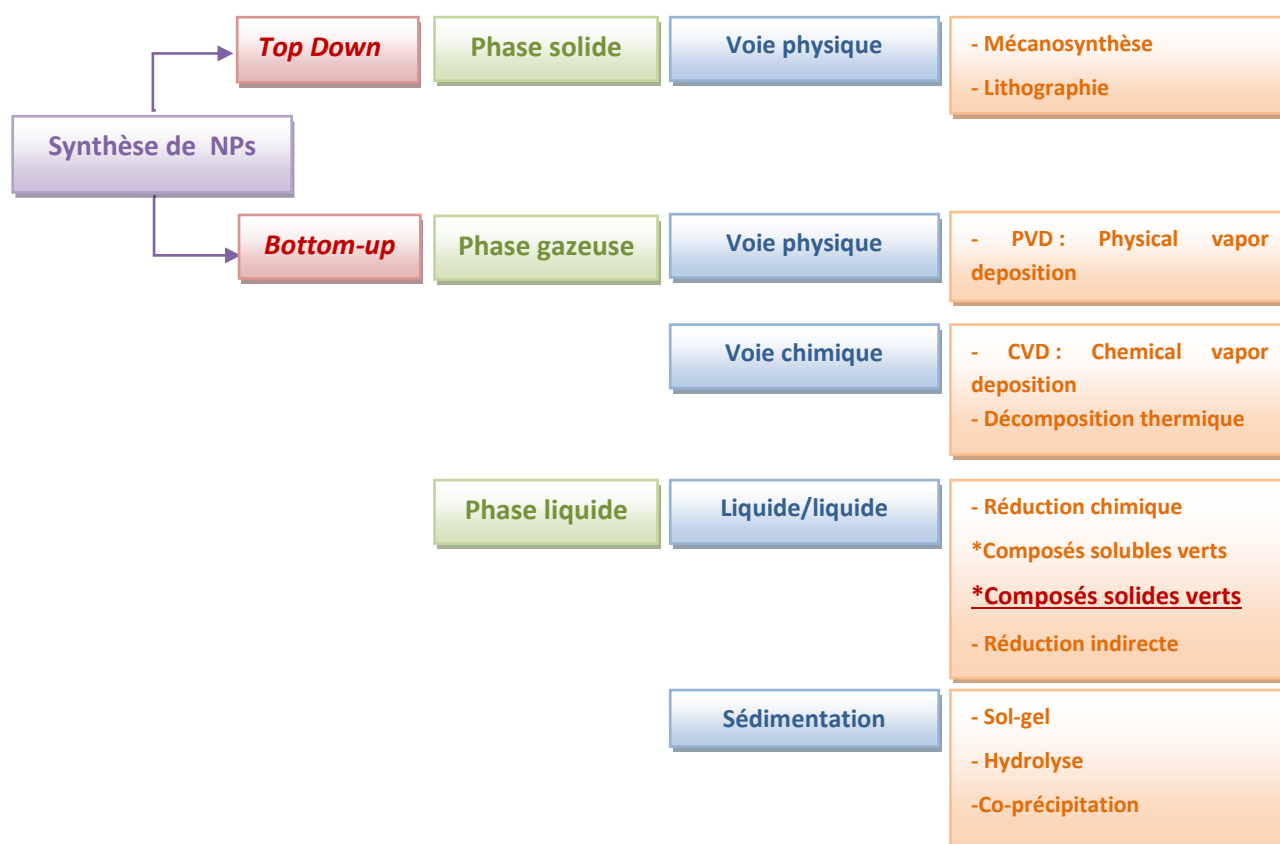


Figure I-7 : Méthodes de synthèse classiques des nanoparticules.

Un aperçu non exhaustif des techniques de synthèse les plus utilisées est présenté dans la suite de ce paragraphe.

3.1. Approche top-down

L'approche descendante top-down consiste à réduire les particules macroscopiques à une taille nanométrique. La mécanosynthèse et la lithographie sont les deux exemples les plus courants.

3.1.1. La mécanosynthèse

Elle consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau. Les poudres micrométriques sont broyées jusqu'à ce que les particules atteignent une taille nanométrique. Ensuite, elles sont mises en contact avec des billes de carbure de tungstène ou d'acier dur dans des broyeurs. Elles sont mises en mouvement de rotation, de basculement, de vibration verticale ou en mouvement planétaire. Les particules sont fragmentées graduellement [14].

La mécanosynthèse est utilisée généralement pour former des alliages intermétalliques. Par exemple, Todaka et coll. ont réussi à obtenir des alliages Fe-Cu possédant une taille de grain inférieure à 20 nm après 24 heures de broyage [15].

3.1.2. La lithographie

Cette technique consiste à former des structures ordonnées de nano-objets en irradiant la couche du matériau massif par un rayonnement (UV, Rayons X..). Le rayonnement traverse un masque gravé contenant le modèle à reproduire. Il peut être placé à quelques microns du matériau ou séparé par un dispositif optique qui forme son image sur la structure à lithographier. La résolution atteinte par cette technique est de 50 nm [16]. Des dispositifs de balayage direct d'un faisceau électronique ou ionique permettent d'atteindre des résolutions bien supérieures, de l'ordre du nanomètre pour les électrons, de 10 nanomètres pour les ions.

Une des premières nano-photostructurations réalisées sur des surfaces métalliques a été effectuée en 1996 [17] sur une surface d'or en utilisant une pointe métallique STM (Scanning Tunnelling Microscopy) et la résolution obtenue était de 10 nm.

3.2. Approche Bottom-up

L'approche ascendante bottom-up permet de construire les nano-objets à partir de nucléation et de croissance d'atomes isolés. Les chercheurs se basent sur des principes physiques, chimiques ou biologiques naturels pour aboutir à des mécanismes opérationnels de construction. On peut distinguer deux types de procédés bottom-up : premièrement, les procédés en phase

gazeuse (synthèse par dépôt de vapeur physique PVD, ou chimique CVD...) et deuxièmement, les procédés en phase liquide (réduction directe ou indirecte, procédé sol-gel...).

3.2.1. Phase gazeuse

Les techniques les plus utilisées en voie gazeuse sont la PVD, la CVD et la décomposition thermique.

3.2.1.1. PVD (Physical Vapor Deposition)

Cette technique permet d'obtenir un dépôt de nanoparticules sur un substrat sans fondre le matériau de départ. La pulvérisation cathodique (sputtering) nécessite l'emploi d'une cible solide contenant l'élément ou le composé à déposer. On soumet cette cible à un bombardement d'ions lourds et peu réactifs chimiquement. Ces ions, chargés positivement, sont extraits d'un plasma et accélérés ; ils viennent percuter la cible et transfèrent leur énergie mécanique aux atomes qui sont pulvérisés vers le substrat.

3.2.1.2. CVD (Chemical Vapor Deposition)

Les composés précurseurs sont introduits sous forme gazeuse dans un réacteur. Leur dissociation est obtenue soit par activation thermique, soit par l'obtention d'un plasma réactif. Les espèces ainsi créées peuvent réagir chimiquement entre elles et venir se déposer en fines couches et/ou en nano-grains sur le substrat.

3.2.1.3. Décomposition thermique

Cette technique a été développée dans les années 1980 par Chaudret et coll. [18]. Elle consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique dans des conditions douces (température <150 °C et pression de 1 à 3 bars) sous atmosphère réductrice de monoxyde de carbone ou de dihydrogène par exemple [19]. A l'issue de cette réaction, les atomes métalliques sont séparés de la partie organique du précurseur, leur solubilité étant faible dans le milieu, la saturation est rapidement atteinte, entraînant leur précipitation en nanoparticules métalliques. Les ligands souvent employés dans les précurseurs sont des polymères, des thiols, des amines...

L'utilisation d'un gaz réducteur est avantageuse par rapport à d'autres réducteurs chimiques qui pourraient s'avérer difficiles à éliminer ultérieurement.

Les voies citées ci-dessus permettent généralement d'obtenir des échantillons de compositions bien contrôlées, sans impuretés. En revanche, ce sont des techniques qui nécessitent l'utilisation d'équipements onéreux. Pour la suite, seuls les procédés par voie liquide seront détaillés.

3.2.2. Phase liquide

Cette partie sera scindée en 2 sous-parties. La première traitera de la synthèse de nanoparticules en suspension et la deuxième sera consacrée à la fabrication des nanoparticules supportées.

Les techniques en phase liquide sont les plus utilisées et les plus anciennes pour la préparation de suspensions de nanoparticules. La première utilisation de cette méthode remonte à Faraday qui a préparé des colloïdes d'or dès 1857 [20].

3.2.2.1. Nanoparticules en suspension

Les méthodes de synthèses chimiques en suspension sont adaptées à la synthèse de grandes quantités de produits. Elles ne sont pas très gourmandes en énergie comparées à d'autres procédés de synthèse de nanoparticules. Parmi elles, on distingue en général la réduction chimique, la réduction indirecte (sonochimie, photochimie, radiolyse) et la technique de microémulsion (micelles inverses).

3.2.2.1.1. Réduction chimique

C'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse de solutions colloïdales de nanoparticules. Elle fait intervenir trois composants : un précurseur métallique, un agent réducteur et un agent stabilisant (surfactant).

Le précurseur contient le métal sous forme ionique, le réducteur fournit les électrons nécessaires à la réduction du précurseur métallique et l'agent stabilisant quant à lui protège les particules métalliques formées en s'adsorbant à leur surface, évitant ainsi qu'elles ne s'agglomèrent.

C'est une technique qui offre un large choix de réducteurs et d'agents stabilisants, permettant d'obtenir différentes morphologies et tailles en fonction des applications visées.

- ***Réduction par les ions citrate***

On peut trouver des écrits anciens reportant l'or colloïdal mais on considère généralement que c'est en 1951 que la première synthèse a été mise au point, par Turkevich et coll. [21]. La méthode décrite consiste à réduire le sel HAuCl_4 à ébullition par les ions citrate (qui joue également le rôle d'agent stabilisant), et permet d'obtenir des nanoparticules sphériques monodisperses de 15 à 20 nm. Frens a repris cette synthèse en 1973 [22] et a mis en évidence la possibilité de contrôler la taille des particules obtenues en faisant varier le ratio $[\text{HAuCl}_4]/[\text{citrate}]$; il a ainsi pu obtenir des tailles comprises entre 10 et 150 nm pour des ratios compris entre 0,5 et 2,5.

Ce réducteur citrate a été également utilisé pour synthétiser des nanoparticules d'argent avec des tailles de 40 à 60 nm [23].

- **Réduction par les ions borohydrure**

Si l'on souhaite synthétiser des nanoparticules de taille moins importante (< 10 nm), l'ion borohydrure s'avère être un réducteur plus adapté.

Ainsi, Van Hyning et coll. ont obtenu des nanoparticules d'argent (2-5 nm) en faisant réagir du perchlorate d'argent avec du borohydrure de sodium à basse température ($< 5^{\circ}\text{C}$) [24].

Pour synthétiser des nanoparticules d'or, on peut avoir recours à la méthode dite de Brust qui a été mise au point en 1994 [25]. Il s'agit de transférer le sel métallique solubilisé en phase aqueuse dans une phase organique (toluène) par l'intermédiaire d'un agent de transfert (TOAB : bromure de tétraoctylammonium). Le sel d'or sera réduit par le borohydrure de sodium (NaBH_4) en présence d'un thiol ou d'une amine (agent stabilisant).

- **Réduction par l'hydroxyaniline**

Si, au contraire, on souhaite synthétiser des particules sphériques de diamètre plus important (entre 30 et 100 nm), on peut se référer aux travaux de Brown et Natan [26]. A partir de nanoparticules d'or ayant une taille initiale de 12 nm en présence d' HAuCl_4 , ils ont montré que l'hydroxyaniline favorisait la croissance des particules aux dépens de la nucléation.

- **Réduction par l'hydrazine**

Il est également possible de synthétiser des nanoparticules métalliques avec l'hydrazine. C'est une base faible ayant des propriétés réductrices et qui est capable de former des complexes en présence des sels métalliques. Elle est oxydée en N_2 gaz, ce qui permet d'avoir des nanoparticules « propres ».

Ce réducteur a été utilisé par Khanna et coll. pour former des nanoparticules d'or [27] et par Khan et coll. pour former des nanoparticules d'argent [28]. Dans les deux cas, la taille moyenne des particules est de 15 nm.

- **Réduction par les polyols**

Cette méthode consiste à réduire un sel métallique dans un milieu polyol. Le composé organique (éthylène glycol, glycérol, diéthylène glycol) joue à la fois le rôle d'agent réducteur et de solvant. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux nobles (Au [29], Pt [30], Ag [31]).

Plus récemment, Kim et coll. ont apporté des modifications à cette technique en injectant le sel métallique dans la solution à chaud. La vitesse d'injection et la température influencent la taille des nanoparticules. Pour une vitesse de 2,5 ml/s et une température de 100°C , ils obtiennent des nanoparticules d'argent de 17 ± 2 nm [32].

- **Réduction par des composés naturels**

Les procédés de synthèse classiques des nanoparticules cités précédemment ont souvent recours à des substances chimiques dangereuses pour la santé des personnes et pour l'environnement, telles que les solvants et certains agents réducteurs (borohydrure ou hydrazine). Conscients de cet impact, les scientifiques se voient contraints de limiter leur utilisation et ils sont de plus en plus amenés à trouver des solutions alternatives.

Récemment, il y a eu un intérêt émergent pour trouver des agents réducteurs moins toxiques, éventuellement biocompatibles, et utilisables en milieu strictement aqueux. Différentes espèces provenant de la biosphère ont pu être utilisées : extraits de végétaux, champignons, microbes... Quelques exemples de composés naturels pouvant servir d'agents réducteurs, tirés essentiellement des reviews de Kharissova [33] et Makarov [34], sont donnés dans le Tableau I-1.

Métal	Agent réducteur	Forme/taille des nanoparticules	Références	
Or	Extrait de peau de bananes	Microcubes/-	Bankar et coll.	[35]
	Feuilles de thé	-/20 nm	Raffi et coll.	[36]
Argent	<i>Shewanella oneidensis</i>	Nanosphères /2-11 nm	Sureh et coll.	[36]
	<i>Cassia angustifolia</i>	Nanosphères/ 9-31 nm	Amaladhas et coll.	[37]
Platine	<i>Diopyros kaki</i>	-/2-12 nm	Song et coll.	[38]
	Extrait de feuilles d' <i>Ocimum sanctum</i>	-/23 nm	Soundarrajan et coll.	[39]

Tableau I-1 : Exemples de composés naturels solubles pouvant servir d'agents réducteurs verts.

3.2.2.1.2. Réduction indirecte

Il est possible de réduire les sels métalliques de façon indirecte. Certaines espèces sont sensibles aux ondes électromagnétiques et libèrent après irradiation des électrons et/ou des radicaux capables de réduire les sels métalliques. La longueur d'onde (ou la fréquence) de l'onde électromagnétique détermine le type de la technique utilisée selon la Figure I-8.

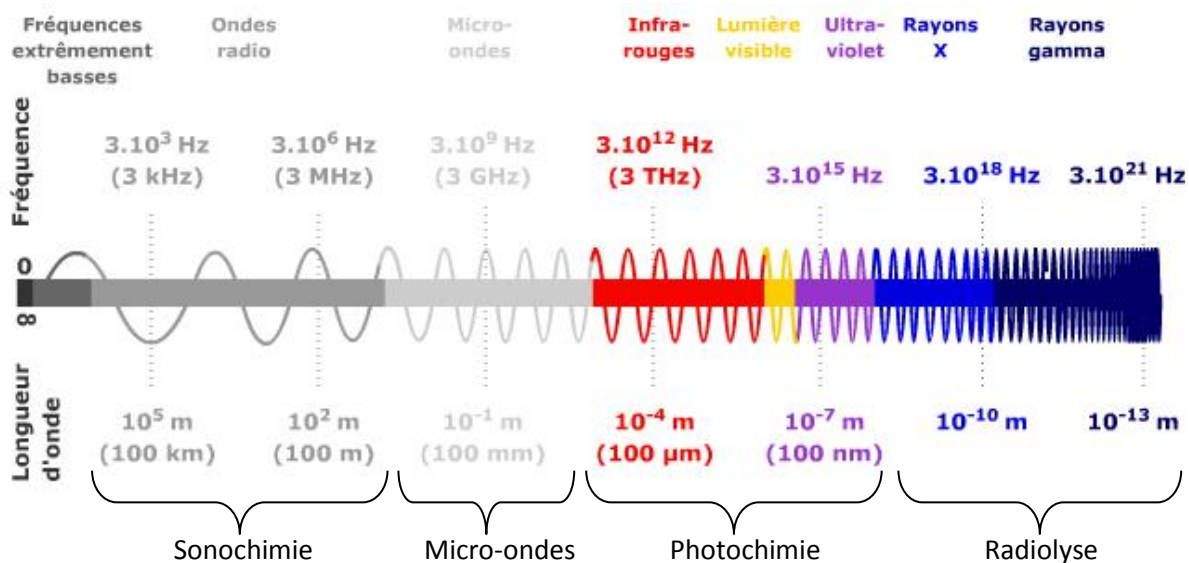


Figure I-8 : Modes de réduction indirecte [40].

Deux exemples seront détaillés : la sonochimie et la photochimie.

• Sonochimie

L'irradiation d'une solution par des ondes ultrasoniques (20kHz-10MHz) crée des microcavités qui entraînent un échauffement local (jusqu'à 5000 K) ainsi qu'une augmentation intense de la pression (jusqu'à 1000 atm). Il est alors possible d'y former des nanoparticules métalliques en trois étapes :

- (i) la génération de radicaux libres : ils proviennent soit de la pyrolyse de l'eau à l'intérieur de la cavité ($\text{OH}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$) qui ont un temps de vie court, soit de la pyrolyse des alcools ou surfactants ajoutés à la solution. Ces espèces hydrophobes migrent à l'intérieur de la cavité et interagissent avec les radicaux de l'eau pour former des radicaux secondaires à l'interface de la cavité et qui ont un temps de vie plus long [41, 42],
- (ii) la réduction du sel métallique,
- (iii) la croissance des colloïdes en solution.

Okitsu et coll. ont réussi à obtenir des nanoparticules d'or ayant des tailles comprises entre 30 et 70 nm en irradiant une solution aqueuse d' AuCl_4^- en présence du 2-propanol à 200 KHz [43].

Plus récemment, Wei et coll. ont montré la possibilité d'obtenir des nanoparticules d'or de plus petite taille (entre 15 et 30 nm) en travaillant à basse fréquence (40 kHz). Au lieu de travailler avec les alcools primaires classiquement utilisés, ils ont choisi de travailler avec un alkoxysilane [44].

- **Réduction par photochimie**

L'irradiation d'un composé photosensible par une source UV/visible libère des radicaux capables de photo-réduire les sels métalliques [45, 46].

Une façon simple et reproductible de synthèse de nanoparticules d'argent consiste à irradier un mélange d'AgNO₃ et de Triton X-100 par UV. La taille moyenne obtenue est de 30 nm [47].

Des nanoparticules d'or et de platine ont été synthétisées en présence de chlorure de dodecyltriméthylammonium et de polyéthylène glycol lauryl. Les tailles de nanoparticules obtenues sont comprises entre 3 et 4 nm [23].

Sato-Berru et coll. ont réussi à contrôler la taille et la forme des nanoparticules d'argent en modifiant la source de lumière utilisée (UV, blanche, bleue...) [48].

3.2.2.1.3. Synthèse en microémulsion ou micelles inverses

Une microémulsion est un mélange d'eau, d'huile et de tensioactif. La présence d'une molécule tensioactive (une molécule ayant une partie hydrophobe et une partie hydrophile) permet la miscibilité des deux solvants de polarités différentes. La structure de la microémulsion dépend de la proportion entre les différents constituants.

Lorsque l'eau est majoritaire, on parle de micelles directes. En revanche, pour une proportion majoritaire en huile, les gouttes d'eau deviennent entourées de tensioactifs et forment des micelles inverses. La Figure I-9 schématise la différence entre les micelles directes et les micelles inverses.

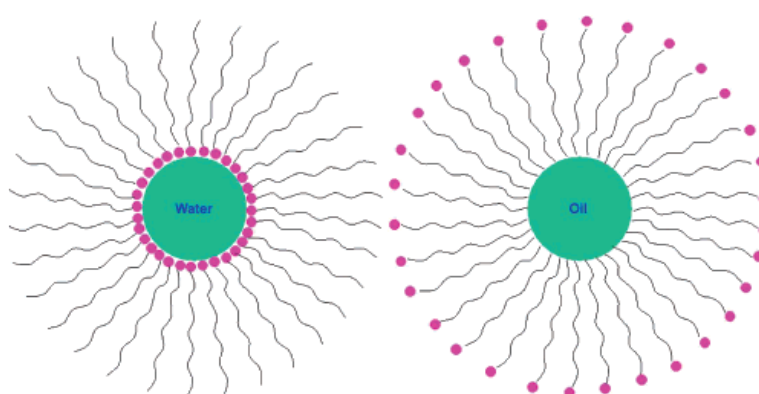


Figure I-9 : Micelles inverses et micelles directes [49].

La synthèse des nanoparticules en microémulsion se fait en localisant la germination et la croissance des nanoparticules au cœur d'une micelle ou d'une micelle inverse. Ces micelles peuvent avoir différentes formes en fonction de la proportion entre eau et tensioactif, la structure chimique du

tensioactif et la nature de l'huile. Elles serviront alors de « moules » pour la synthèse des nanoparticules et imposeront leur forme et leur taille.

Boutonnet et coll. sont les premiers à avoir utilisé cette technique en 1983 pour synthétiser des nanoparticules de platine, de rhodium et de palladium. Les nanoparticules obtenues ont une taille inférieure à 5 nm [50].

La synthèse de nanoparticules en suspension est généralement facile à mettre en œuvre. Cependant, avec ce type de synthèse, nous sommes souvent confrontés à la difficulté d'isoler les nanoparticules et de les manipuler. Pour certaines applications, il est plus commode d'avoir les nanoparticules déposées sur différents substrats. C'est notamment le cas des catalyseurs.

3.2.2.2. Nanoparticules supportées

Les nanoparticules supportées sont des composés formés de deux phases (les nanoparticules et le support de dimension nanométrique ou non) qui sont également appelés nanocomposites ou nanohybrides. Ces matériaux possèdent un avantage supplémentaire par rapport à ceux synthétisés en suspension. En effet, en plus d'exploiter les propriétés intéressantes des nanoparticules, il est possible de moduler la matrice qui les supporte (taille, forme) selon l'application visée. Les oxydes (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 ..), les polymères, les zéolithes et le carbone sous toutes ses formes font partie des supports classiques les plus utilisés.

Il y a plusieurs techniques permettant de synthétiser des nanohybrides. Elles peuvent être classées en deux catégories :

- la première consiste à déposer des nanoparticules ou un précurseur métallique sur un support préalablement synthétisé ou provenant du commerce (dip-coating et spin-coating, imprégnation, dépôt-précipitation et réduction électrochimique),
- la deuxième catégorie englobe les techniques où le support et les nanoparticules sont formés simultanément par coprécipitation ou procédé sol-gel.

- ***Dip-coating et spin-coating***

La synthèse des nanoparticules se fait en suspension selon l'une des techniques citées précédemment. La suspension colloïdale est ensuite mise en contact avec le support en dip-coating (mouvement unidirectionnel du support) ou en spin-coating (rotation du support). Nous pouvons citer les travaux récents de Magura et coll. qui ont réussi à déposer une couche d'environ 7 nm de nanoparticules d'or (synthétisées par réduction avec les citrates) sur un support en verre par dip-coating. Afin d'améliorer l'adhésion des nanoparticules, le support a été préalablement fonctionnalisé par l'APTS (aminopropyl-triméthoxysilane) [51].

- **Imprégnation**

Le support est immergé dans une solution contenant le sel précurseur. L'imprégnation se fait par remplissage des pores du support avec la solution. Après évaporation du solvant, l'échantillon séché est calciné, puis éventuellement réduit avec du dihydrogène ou du monoxyde de carbone [52].

Choi et coll. ont détaillé la synthèse de ces nanohybrides avec les métaux (Pt, Pd, Ru, Ni) sur du graphène. La taille des nanoparticules est de $1,9 \pm 0,6$ nm pour le platine, $2 \pm 0,4$ nm pour le palladium, $3 \pm 0,8$ nm pour le ruthénium et $37,2 \pm 13,2$ nm pour le nickel [53].

- **Dépôt-précipitation**

Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support. Au cours de cette première étape de nucléation/croissance, la surface du support joue un rôle important en stabilisant le précurseur déposé et la taille des particules se fait sous contrôle du pH. Plusieurs étapes ultérieures sont également nécessaires : séchage, calcination et réduction par H_2 ou CO. Haruta et coll. ont été les premiers à avoir utilisé cette méthode. Ils ont déposé des nanoparticules d'or ayant une taille de 4 nm sur du TiO_2 avec Na_2CO_3 comme agent de précipitation [6, 54]. Il est possible d'utiliser d'autres réactifs basiques tels que la soude [55], l'urée [55], l'ammoniaque [56]...

Chytil et coll. ont réussi à fonctionnaliser des zéolithes du type SBA-15 avec des nanoparticules de platine (entre 3 et 15 nm) en utilisant cette technique [57].

- **Réduction électrochimique**

Cette voie de synthèse consiste à réduire des sels métalliques en solution au contact d'une électrode. Les ions métalliques sont introduits sous forme de sel soluble dans l'électrolyte ou formés par dissolution anodique et ils sont ensuite réduits à la cathode pour former des atomes métalliques. Les nanoparticules sont obtenues par germination et croissance et elles sont stabilisées par effet électrostatique en présence d'un agent stabilisant.

Les substrats utilisés pour cette méthode sont très variés : électrodes métalliques [58], verre ITO [59], graphène [60], films polymères [61]...

Les paramètres qui impactent le plus la taille et la morphologie des nanoparticules sont le potentiel et le temps de dépôt.

- **Co-précipitation alcaline**

Il s'agit de co-précipiter simultanément la phase active et le support dans la solution. Le support peut être considéré comme un solvant solide. Les précurseurs de phase active les plus souvent utilisés sont les nitrates des métaux de transition (fer, cuivre, zinc...) ou sel de métaux (or, platine) ; les sels

d'aluminium et de magnésium sont les précurseurs du support les plus utilisés. Quant aux agents de précipitation, il est commun d'utiliser le carbonate de sodium et la soude. Après précipitation, la solution est évaporée puis le composé est calciné à haute température.

Des nanohybrides Au-Fe₂O₃ ont été synthétisés par co-précipitation alcaline de Fe(NO₃)₃·9H₂O et HAuCl₄·3H₂O en présence de Na₂CO₃ à 80 °C dans le but de catalyser l'oxydation du monoxyde de carbone. La taille des nanoparticules d'or est de 3 à 7 nm [62].

- ***Procédé sol-gel***

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Les précurseurs les plus utilisés pour former le support sont les alcoxydes de métaux (ou de métalloïdes) de formule M(OR)_n car ils sont très modulables mais on peut également utiliser les nitrates ou les chlorures [63, 64].

Cette méthode comprend quatre étapes : (i) l'hydrolyse de l'alcoxyde pour former le sol constituant le support, (ii) l'ajout du précurseur métallique et la polycondensation pour former le gel, (iii) le séchage pour évacuer le solvant et enfin (iv) le traitement thermique afin de décomposer la partie organique et structurer la porosité du support [65].

Cette technique a été utilisée par Seker et coll. pour fabriquer des catalyseurs formés de nanoparticules métalliques d'or [66], d'argent [67] ou de platine [68] supportées sur l'alumine.

Dans cette partie, nous avons présenté les techniques de synthèse « classiques » des nanoparticules supportées. Il existe d'autres techniques plus originales, en particulier celle que nous avons développée dans le cadre de ce travail, qui consiste à utiliser un solide jouant à la fois le rôle de réducteur pour le précurseur métallique et de support pour les nanoparticules formées.

Nous nous focaliserons sur ce type de synthèse dans la suite de ce chapitre.

4. Nanoparticules formées à partir de réducteurs solides inorganiques

Peu de travaux reportent des voies de synthèse originales qui proposent des solides « verts » donateurs d'électrons capables de réduire les ions métalliques, les nanoparticules venant alors se former à la surface des particules du support réducteur. Nous entendons par « verts », des composés synthétiques ou naturels qui n'ont pas d'effet de toxicité sur les organismes vivants.

Si on s'intéresse aux réactions par voie chimique, on constate rapidement que les supports qui sont capables de jouer le rôle du réducteur ne sont pas très nombreux, les exemples trouvés dans la littérature sont la plupart du temps des composés du fer dans lesquels l'agent réducteur est le Fe^{II} .

Le fer au degré d'oxydation +II est présent naturellement sous forme de complexes organiques ou inorganiques dans les aquifères, ou sous forme précipitée dans des solides minéraux (illménite [69], sidérite [70], magnétite [71], pyrite [72], rouilles vertes [73], ...) ou argileux (smectites [74], micas [75]). Il a été montré que le Fe^{II} structural est plus réducteur (potentiel plus cathodique) que le Fe^{II} en solution aqueuse [71].

Ces solides contenant du Fe^{II} dans leurs structures cristallines sont des agents réducteurs qui peuvent être considérés comme « verts » puisque qu'ils interviennent naturellement, en association ou non avec la biosphère, dans le cycle (bio)-géochimique de l'élément fer. Ces solides avec du Fe^{II} étant formés dans des conditions réductrices ou anoxiques, leur oxydation met en jeu des couples rédox de bas potentiels et les électrons peuvent ainsi être transférés spontanément vers de nombreux oxydants.

Seuls quelques travaux reportent la formation de nanoparticules métalliques à partir de composés solides de Fe^{II} . Il s'agit d'oxydes de fer comme la magnétite Fe_3O_4 ou l'illménite FeTiO_3 , de sulfures/polysulfures de fer comme la pyrite FeS_2 , l'arsenopyrite, la chalcoppyrite et d'hydroxydes ferreux-ferriques comme les rouilles vertes.

- Les oxydes :

White et Peterson ont montré que le Fe^{II} présent dans l'illménite ou la magnétite est capable de réduire le Cu^{II} en Cu^0 [71]. Les échantillons utilisés provenaient de minerais extraits au Michigan ou au Québec ; ils ont été traités et stockés sous N_2 . Le temps de réaction avec les sels métalliques sont compris entre 24 et 36 heures. La taille et la forme des particules obtenues n'ont pas été spécifiées. Les auteurs ont suggéré un mécanisme impliquant l'intervention du Fe^{II} structural présent dans les oxydes, qui serait responsable de la réduction des métaux de transition grâce à un échange d'électrons à l'interface oxyde/solution.

- Les sulfures et les polysulfures

La pyrite est un composé minéral de formule FeS_2 . Les échantillons prélevés en milieu naturel peuvent contenir d'autres éléments : Ni, Co, As, Cu, Zn... Si, parmi les éléments présents dans la composition, on trouve plus de 3% d'arsenic, on parle alors d'arsenopyrite. La chalcopryrite est le composé de formule chimique CuFeS_2 .

Les travaux qui ont été faits sur ces composés utilisaient pour la plupart des échantillons minéraux prélevés dans la nature et avaient pour objectif de comprendre les mécanismes responsables de l'accumulation de l'or dans certains sols.

Mycroft et coll. sont les premiers à avoir étudié l'interaction de la pyrite avec un sel d'or. Les échantillons ont été prélevés à Soria ou Logrono en Espagne, des formes cylindriques ont été découpées puis mises en contact avec une solution de NaAuCl_4 (10^{-4} ou 10^{-5} mol.L⁻¹) pendant une quinzaine de minutes à pH acide. Les clichés microscopiques des échantillons montrent que des agglomérats sphériques de nanoparticules d'or, de taille 50-100 nm, sont obtenus. Ces agglomérats ont tendance à se former dans les fissures des particules de pyrite car elles constituent des sites de nucléation privilégiée [72].

Plus tard, Maddox et coll. ont comparé le dépôt de particules d'or sur la pyrite et l'arsenopyrite. Les échantillons ont été découpés en petits morceaux (1cmx1cmx0,5cm) puis polis et rincés. Ils ont ensuite été plongés dans la solution de KAuCl_4 (10^{-4} ou 10^{-5} mol.L⁻¹) pendant 10 minutes. Les nanoparticules d'or déposées sur l'arsenopyrite sont plus nombreuses et plus petites (20-50 nm) que celles déposées sur la pyrite (380 nm). En effet, la surface de l'arsenopyrite s'oxyde plus rapidement que la pyrite, ce qui favorise la nucléation. Par analogie, sur la surface de la pyrite, les nucléis existants connaissent une étape de croissance plus importante [76]. D'autre part, le même groupe a montré que l'interaction de la pyrite avec un sel d'argent ne permet pas d'obtenir systématiquement de l'argent métal puisqu'il y a une tendance à former le sulfure d'argent Ag_2S [77].

Heasman et coll. se sont intéressés à la réaction avec l'or soluble (HAuCl_4), de minéraux contenant du Fe^{II} structural comme la pyrite et la chalcopryrite. Les échantillons ont été traités à l'acide chlorhydrique à 1% afin d'éliminer les espèces oxydées à la surface puis ils ont été mis en contact pendant 12 heures avec une quantité de HAuCl_4 pour avoir au final un pourcentage massique en or d'environ 1%. Les nanoparticules d'or obtenues sur la pyrite présentent une taille de 3,5 à 8 nm d'après les données EXAFS. Elles peuvent former des agglomérats allant jusqu'à 40 nm avec la chalcopryrite et 500 nm pour la pyrite [78].

- Les hydroxydes ferreux-ferriques :

Heasman et coll. se sont également intéressés, dans la même étude citée précédemment, à l'interaction de la rouille verte sulfatée avec les ions Au^{III} . Les échantillons de rouille verte utilisés ont été synthétisés au laboratoire puis mis en interaction avec une solution de HAuCl_4 (0,1 à 0,5% en pourcentage massique) avec un large excès de rouille verte (de 5 à 15 fois plus). Ils ont montré que l'or soluble disparaît complètement au bout de 10 mn. Les nanohybrides observés par MET montrent la présence d'une phase ferrique (la goethite) mais ne permettent pas une observation claire de nanoparticules d'or. Il en est de même des clichés MEB (résolution insuffisante). La présence de l'or métal a été mise en évidence par EXAFS ; les tailles des particules, déterminées par cette technique varient de 3,6 à 5 nm. S'appuyant sur des travaux précédents [79], ces auteurs proposent un mécanisme faisant intervenir la réaction entre ions Au^{3+} et le Fe^{2+} issu de la ferrolyse de la rouille verte mais ils mentionnent également une possibilité de réduction directe des ions Au^{3+} par le Fe^{II} structural.

O'loughlin et coll. ont également étudié la possibilité d'obtenir des nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre et mercure) par réaction spontanée de la rouille verte sulfatée avec des sels métalliques. Les temps de réaction sont de l'ordre d'une trentaine de minutes. Les nanohybrides obtenus ont été analysés par différentes techniques (XPS, DRX, MEB...). La taille des particules varie d'un métal à l'autre, 15 à 30 nm pour l'or, 40 à 100 nm pour l'argent et 10 nm pour le cuivre. Ils rapportent la présence de magnétite à la fois en diffraction et en MET, mais ne donnent aucune description de mécanisme. Dans une publication ultérieure, ces nanohybrides ont été utilisés pour traiter des composés halogénés. Il a été montré que les nanoparticules métalliques et les nanoparticules d'argent plus particulièrement parviennent à catalyser la réaction de déchloration du tétrachlorométhane par exemple [80].

En 2008, Choi et coll. ont synthétisé des nanoparticules métalliques de cuivre à partir d'une rouille verte fluorée ; ces nanohybrides ont été utilisés pour une étude de la réduction des ions nitrate [81]. En 2012, ils ont comparé différents types de nanohybrides à base de rouilles vertes (fluorées, chlorurées, sulfatées et carbonatées) et de nanoparticules métalliques (platine, cuivre) [82], toujours pour réduire les nitrates. Dans ces études, le dopage, c'est-à-dire la fraction massique d'élément métallique, reste très faible, de l'ordre de quelques %. Concernant les mécanismes réactionnels de formation des nanohybrides, les auteurs n'ont pas donné d'informations supplémentaires. Dans certains cas, la formation de nanoparticules métalliques n'est pas clairement démontrée.

En ce qui concerne l'ilménite, la pyrite, l'arsenopyrite et la chalcopryrite, les échantillons disponibles proviennent essentiellement de minéraux. Ils se présentent sous forme de cristaux dont les dimensions sont trop importantes pour espérer une réactivité intéressante. Si on envisageait de les

utiliser comme support réactif, il faudrait réaliser un broyage suffisamment long pour arriver à des tailles submicroniques mais on s'exposerait alors à un fort risque d'oxydation en surface qui affecterait la disponibilité en Fe^{II} . Des synthèses au laboratoire ont été reportées pour certains de ces composés mais celles-ci nécessitent des conditions opératoires non compatibles avec notre objectif : temps de synthèse trop importants, utilisation de réactifs gênants. De plus, leur composition est difficile à déterminer compte tenu de la présence du Fe^{II} qui s'oxyde rapidement à l'air.

Les quelques études sur les rouilles vertes [73, 80] ont montré que ces composés possèdent beaucoup d'avantages : ils sont faciles à synthétiser et présentent des tailles et morphologies bien adaptées pour permettre une bonne réactivité et une manipulation relativement aisée. La formation de nanoparticules métalliques a été clairement mise en évidence dans certains cas. Cependant, les mécanismes de formation de ces nanoparticules n'ont pas été abordés, ou alors très partiellement, et les composés de fer résultant de l'oxydation des rouilles vertes n'ont pour ainsi dire pas été détaillés.

Les exemples donnés précédemment nous permettent d'affirmer que globalement tous les composés contenant du Fe^{II} sont des candidats potentiels comme solides inorganiques réducteurs. Certains de ces composés Fe^{II} n'ont pas encore été étudiés pour la formation de nanoparticules métalliques. En plus des rouilles vertes, d'autres composés pourraient effectivement être considérés, tel que l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$, l'hydroxychlorure de fer ou hibbingite $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, le carbonate de fer ou sidérite $\text{Fe}(\text{CO}_3)$, la magnétite Fe_3O_4 et l'hydroxycarbonate de fer ou chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Dans notre sélection, nous n'avons pas considéré d'autres argiles contenant du Fe^{II} , qu'elles soient cationiques naturelles ou anioniques synthétiques [83] (autres que les rouilles vertes) ; les raisons résident entre autres dans leurs plus faibles teneurs en Fe^{II} , la nécessité de traitements de purification ou leur composition incertaine. Les critères que nous recherchons sont : un pourcentage élevé en Fe^{II} , des particules de petite taille avec une forme plutôt plate pour faciliter la filtration, et une synthèse facile. Le Tableau I-2 rassemble les caractéristiques des composés envisagés :

Composé	Forme des particules	% Fe ^{II}	Synthèse	Stabilité
Hydroxyde ferreux Fe(OH) ₂	Gel	62,2	Synthèse facile	Instable Possible évolution vers la magnétite Fe ₃ O ₄ [84] ou l'hibbingite Fe ₂ (OH) ₃ Cl [85]
Hibbingite Fe ₂ (OH) ₃ Cl	Sphériques [86]	56,4	Synthèse longue	Evolution vers la rouille verte chlorurée
Sidérite Fe(CO ₃)	Massives cubiques	48,2	Synthèse facile	Stable
Magnétite Fe ₃ O ₄	Massives sphériques	24,1	Synthèse facile	Stable
Chukanovite Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	Plates et fines	54,4	Synthèse facile	Stable
Rouilles vertes RVc RVs	Plates et fines	35,2 28,7	Synthèse facile	Stable

Tableau I-2: Caractéristiques des composés Fe^{II} envisagés.

D'après ce tableau, hormis les rouilles vertes, seule la chukanovite réunit les conditions idéales pour une interaction avec des sels métalliques. Nous pouvons citer notamment : (i) un pourcentage élevé de Fe^{II}, (ii) des particules fines et plates mais assez développées pour assurer une manipulation facile et (iii) une synthèse accessible. Tous les autres composés présentent des inconvénients : (i) une forme massive induisant un transfert d'électrons sur une plus grande distance (magnétite et sidérite), (ii) une instabilité (Fe(OH)₂) ou (iii) une synthèse longue (hibbingite).

Compte tenu des caractéristiques rassemblées dans le Tableau I-2, nous avons choisi pour notre étude, deux rouilles vertes, carbonatée et sulfatée, et la chukanovite. Leurs structures et caractéristiques vont être décrites dans la partie suivante.

5. Réducteurs solides inorganiques choisis

5.1. Rouille verte

5.1.1. Structure et formule

Les rouilles vertes sont des hydroxydes doubles lamellaires ferreux-ferriques qui interviennent comme intermédiaires réactionnels dans les milieux de pH neutre ou légèrement alcalin et de conditions rédox variant au cours du temps. Les rouilles vertes sont reportées comme produit de corrosion des aciers [87], comme composés minéraux intervenant dans le cycle biogéochimique de l'élément fer ou encore comme solides réactifs réducteurs dans des procédés de dépollution [82, 88].

Elles ont une couleur caractéristique bleu-vert qui était à l'origine de leur nom et qui a servi de critère universel pour identifier les gleys (sols gorgés d'eau) dès le début du 20^{ème} siècle. Ce n'est qu'un siècle plus tard que la rouille verte a été homologuée par l'association internationale de minéralogie sous la dénomination « Fougérite » (IAM 2003-057) du nom de la ville de Fougères en Ille et Vilaine d'où provenaient les échantillons [89].

Leur structure est composée d'une alternance de feuillets plans positifs de type brucite (octaèdres $\text{Fe}(\text{OH})_6$) et d'interfeuillets d'anions hydratés. La nature de ces anions présents dans la structure nous permet de classer les rouilles vertes en deux catégories selon Bernal et coll. [90] :

Type I : anions simples (Cl^- , Br^-) ou plans (CO_3^{2-}),

Type II : anions tridimensionnels (SO_4^{2-}).

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux rouilles vertes carbonatée et sulfatée parce que ce sont les formes les plus communes. La Figure I-10 présente les structures de ces deux rouilles vertes.

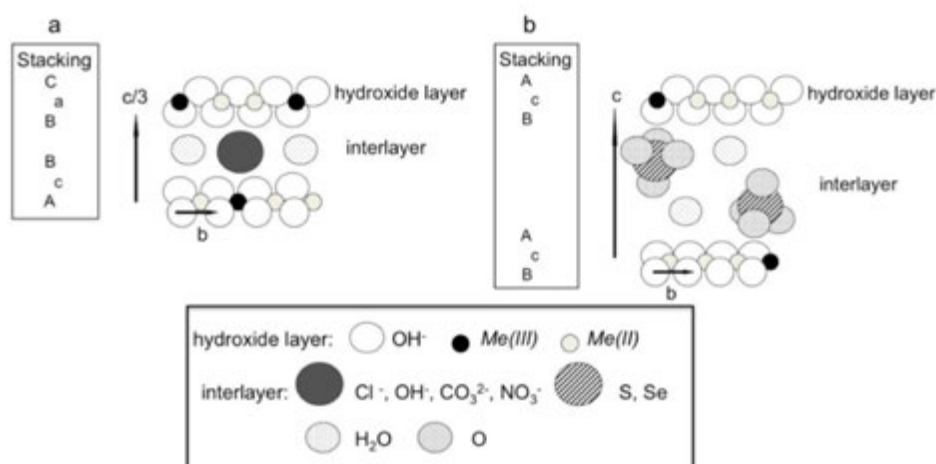
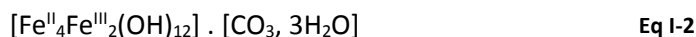
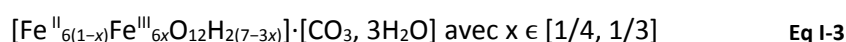


Figure I-10 : Représentation schématique des structures des rouilles vertes de types I (a) et II (b) [91].

Stampfl est le premier à avoir établi une relation entre les rouilles vertes et la pyroaurite $[\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, un des composés modèles de la famille des hydroxydes doubles lamellaires. Il a proposé la formule suivante pour la rouille verte carbonatée [87] :



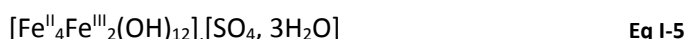
Le premier terme entre crochets représente la composition du feuillet, le second terme, la composition de l'interfeuillet. Les études ultérieures sur la composition de la rouille verte ont confirmé cette formule [92], [93], ou en ont proposé une très légèrement différente, avec seulement 2 molécules d'eau au lieu de 3 [94, 95]. Refait et coll. ont même suggéré l'existence d'une solution solide permettant d'avoir différents rapports $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ selon la formule suivante [96] :



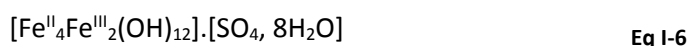
Cependant, dans la plupart des études, le rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ est bien égal à 2. A partir de synthèses électrochimiques à potentiel imposé, Antony et coll. ont confirmé que les rapports $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} < 2$ ne pouvaient correspondre qu'à des échantillons partiellement oxydés à l'état solide [97]. Dans le cadre du présent travail, la formule retenue pour la rouille verte carbonatée est :



En ce qui concerne la rouille verte sulfatée, Hansen et coll. ont proposé en 1994 une formule comportant 3 molécules d'eau [98] :



Des analyses plus fines en DRX et en spectroscopie Mössbauer ont conduit Simon et coll. à proposer une autre formule pour la rouille verte sulfatée, avec 8 molécules d'eau [99] :



Cette formule a été confirmée dans des travaux ultérieurs [96, 97, 100].

5.1.2. Différentes méthodes de synthèse

Les rouilles vertes peuvent être synthétisées sous forme de poudres ou sous forme de couches minces [101].

Il existe deux façons de synthétiser les rouilles vertes en poudre, par oxydation partielle ou par co-précipitation.

5.1.2.1. Oxydation partielle

La première voie de synthèse consiste en l'oxydation par l'air d'un précurseur ferreux (FeCl_2 ou FeSO_4) en présence d'un sel contenant l'anion adéquat (NaHCO_3 pour la rouille verte carbonatée ou Na_2SO_4 pour la rouille verte sulfatée), à des pHs neutres ou légèrement alcalins [78, 95, 102]. Comme il s'agit d'une oxydation partielle, il est nécessaire de repérer le moment correspondant à l'obtention de la suspension pure de rouille verte ; ceci est réalisé par potentiométrie, en suivant les évolutions du potentiel au cours du temps. La fin de transformation du précurseur ferreux en suspension pure de rouille verte est révélée par un saut de potentiel (Figure I-11). Ce suivi est indispensable car le temps de synthèse dépend fortement des paramètres expérimentaux tels que les concentrations initiales, l'agitation ou les conditions d'aération de la solution.

Avec le mode opératoire détaillé dans l'étude de Legrand et coll. [95], ($[\text{anion}] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,5$ et $[\text{Fe}^{II}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), les particules de rouille verte carbonatée obtenues sont de forme hexagonale plate de quelques centaines de nanomètres de diamètre et de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. La rouille verte sulfatée formée dans les mêmes conditions opératoires présente des particules de la même forme mais plus fines et plus petites.

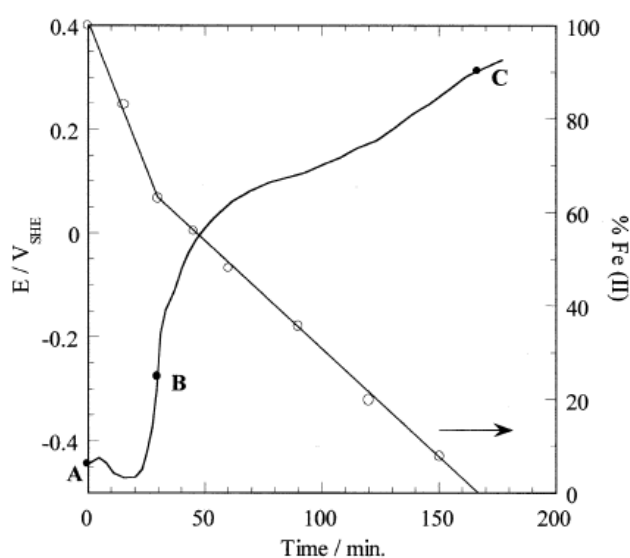


Figure I-11 : Suivi potentiométrique de la synthèse de la rouille verte carbonatée ($T = 25^\circ\text{C}$, agitation = 300rpm, $\text{pH} = 9,5$ et $\text{NaHCO}_3 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) [95].

5.1.2.2. Co-précipitation

La co-précipitation consiste à préparer, en condition anoxique, une solution contenant les ions ferreux et les ions ferriques dans les proportions stœchiométriques correspondant à la formule de la rouille verte. Un sel contenant l'anion à intercaler et la soude sont ajoutés au mélange en respectant des ratios définis [103]. Les valeurs de ratios reportées par Ruby et coll. pour synthétiser la rouille verte carbonatée sont les suivantes [104] :

$$x = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}] + [\text{Fe}^{\text{III}}]} = 0,33 \quad \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Fe}^{\text{II}}] + [\text{Fe}^{\text{III}}]} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}] + [\text{Fe}^{\text{III}}]} = 7/6$$

5.1.3. Propriétés d'oxydation de la rouille verte

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude des mécanismes de formation des rouilles vertes et à leur oxydation en fonction des conditions expérimentales.

Les premières études et la plupart des études qui ont suivi, ont reporté que les rouilles vertes s'oxydaient habituellement en oxyhydroxyde ferrique cristallisé, lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ ou éventuellement mélange de ces deux phases [105, 106]. Benali et coll. ont cependant suggéré que la présence de phosphates et leur adsorption pouvaient favoriser la formation de la ferrihydrite, un autre oxyhydroxyde ferrique, pratiquement amorphe, en bloquant le processus de dissolution nécessaire à la formation des phases ferriques citées ci-dessus [107].

Ultérieurement, il a été montré, qu'en réalité, un autre processus était possible : l'oxydation à l'état solide. Ce processus consiste à transformer les ions Fe^{II} en ions Fe^{III} dans la matrice à l'état solide sans passer par le processus de dissolution [95, 96, 108]. Le produit d'oxydation obtenu est appelé rouille verte ferrique [92] ou exRV-Fe(III) [95] ou plus récemment Mossbauerite [109].

Antony et coll. [110] ont proposé un schéma rassemblant les voies possibles de transformation de la rouille verte en se basant sur des travaux faits précédemment [95, 111] (Figure I-12).

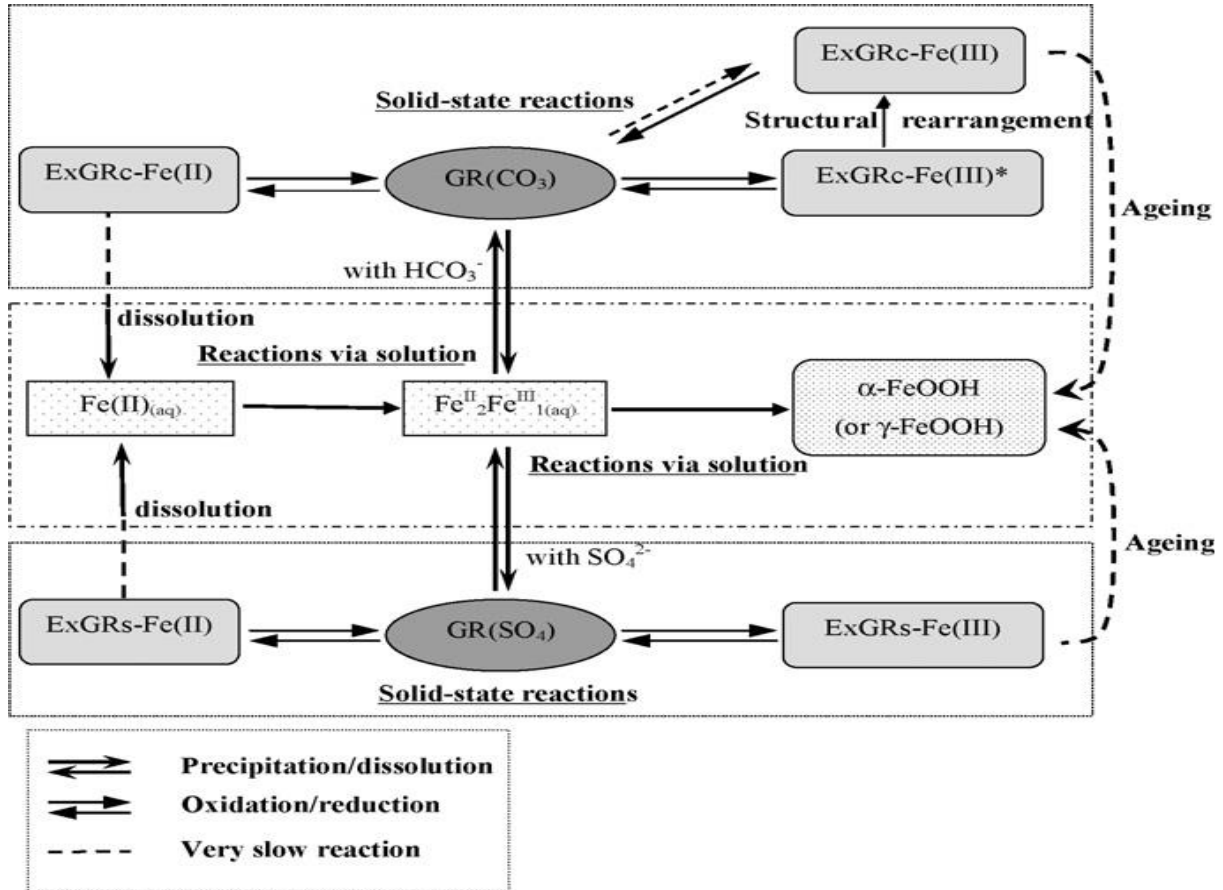
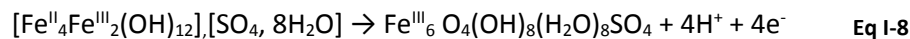
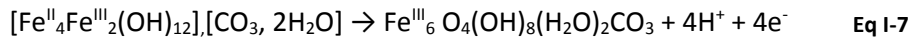


Figure I-12 : Schéma des transformations possibles des rouilles vertes [110].

Ce schéma montre que la rouille verte (carbonatée ou sulfatée) peut s'oxyder selon deux mécanismes différents :

La première voie d'oxydation possible se fait via la solution et elle comporte trois étapes : la rouille verte se dissout pour former un complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, ensuite ce complexe s'oxyde en Fe^{III} et enfin, il s'en suit la précipitation d'une nouvelle phase solide, goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou ferrihydrite $\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$.

La deuxième voie, l'oxydation à l'état solide de la rouille verte conduit à la formation d'un composé ferrique : oxyhydroxycarbonate ferrique noté exRVc-Fe(III) pour la RVc ou oxyhydroxysulphate ferrique noté exRVs-Fe(III) pour la RVs selon les réactions globales suivantes :



Nous pouvons noter l'intervention, au cours de l'oxydation à l'état solide de la rouille verte carbonatée, d'un composé transitoire, celui indexé d'un astérisque (*) dans la Figure I-12, dont la structure reste très proche de la rouille verte compte tenu de sa facile réduction retour en rouille

verte carbonatée. Ces exRV-Fe^{III} ont une couleur marron clair. La poudre après séchage reste stable après une longue période de vieillissement. L'évolution de ce composé vers des composés ferriques thermodynamiquement stables tels que la goethite ou l'hématite, en solution, est lente à température ambiante. Une conversion complète en hématite α -Fe₂O₃ peut se faire par chauffage (250°C, 40h) d'une poudre de exRVc-Fe^{III} [95].

L'oxydation à l'état solide ou via la solution dépend des conditions opératoires. Celles qui favorisent l'oxydation à l'état solide sont les suivantes :

- pH plutôt alcalin,
- concentration élevée de l'anion (bicarbonate, sulfate),
- conditions d'oxydation relativement violentes (agitation forte qui favorise l'apport d'oxygène, ajout d'un oxydant fort bien soluble tel que H₂O₂),
- présence d'espèces capables de bloquer la dissolution de la rouille verte par adsorption, par exemple les ions phosphate ou silicate.

5.1.4. Réactivité rédox des rouilles vertes

Les rouilles vertes ont un pouvoir réducteur dû à la présence du Fe^{II} structural et peuvent réagir avec de nombreux oxydants. Elles ont été utilisées notamment pour éliminer des contaminants organiques ou inorganiques.

- **Contaminants organiques :**

- Réduction d'hydrocarbures halogénés : tétrachloroéthylène [112], tétrachlorométhane et chloroéthanes [80]...

Le temps de réduction de ces composés halogénés dépend de la nature de la rouille verte utilisée, sulfatée ou carbonatée, modifiée ou non par des nanoparticules. Il varie d'une vingtaine de minutes pour la réduction du hexachloroéthane par la rouille verte sulfatée avec nanoparticules Ag [80] à 70 jours pour la réduction du tétrachloroéthylène par la rouille verte sulfatée non modifiée.

- Oxydation et minéralisation des polluants organiques avec des réactions du type procédé Fenton : phénol (Hanna et coll. [113], Matta et coll. [114]) ou rouge méthyl (Kone et coll. [88]). Dans ce cas, la rouille verte intervient comme précurseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène. La vitesse de formation des radicaux résultants contrôle la cinétique d'oxydation du polluant.

- **Contaminants inorganiques :**

La rouille verte modifiée ou non par des nanoparticules est capable de réduire les nitrates en ammonium (Hansen et coll. [98, 115], Choi et coll. [82]...), les ions Cr^{VI} en Cr^{III} (Loyaux et coll. [116],

Legrand et coll. [73]...), les ions sélénate Se^{VI} en Se^0 et Se^{II} (Myneni et coll. [117], Refait et coll. [118]), les ions uranyl U^{VI} en U^{IV} (O'Loughlin [119]) et les sels métalliques Au^{III} , Ag^{I} et Cu^{II} en Au^0 , Ag^0 et Cu^0 (O'Loughlin et coll. [102], Choi et coll. [82]).

Les cinétiques de ces réactions sont très variables selon la nature du composé mais également du type de rouille verte (sulfatée, carbonatée, modifiée ou non...). Par exemple, Choi et coll. ont montré que la constante cinétique de la réduction des ions nitrate par la rouille verte sulfatée modifiée avec des nanoparticules de platine est 200 fois plus élevée que pour l'interaction avec la rouille verte seule [82].

Ces résultats montrent que la rouille verte possède un pouvoir réducteur grâce au Fe^{II} structural et suggèrent également une réactivité importante qui pourrait être mise à profit pour synthétiser des nanoparticules supportées.

5.2. La chukanovite

5.2.1. Structure et formule

La chukanovite est un composé ferreux qui peut se former par corrosion du fer métal ou à partir de Fe^{II} , en condition anaérobie. Ce composé a été identifié pour la première fois dans des canalisations en fonte de circulation d'eau chaude [120]. Il a également été observé sur des objets archéologiques en fer qui ont séjourné pendant de longues périodes, enfouis sous terre [121]. Enfin, une étude a démontré sa possible formation comme bioproduit de réduction bactérienne d'un précurseur ferrique solide [122].

Initialement appelé hydroxycarbonate ferreux, ce composé a été répertorié à l'association internationale de minéralogie sous le nom de chukanovite (Hommage à Hoikita Chukanov) suite à sa découverte en tant que minéral dans les cavités de plusieurs fragments d'une météorite trouvée à 350 km au sud de Moscou, Russie [123].

La chukanovite fait partie du groupe rosasite/malachite ayant pour formule générale $\text{A}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ou $\text{AB}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ où A et B sont des métaux tels le cobalt, le magnésium, le fer, le nickel, le cuivre ou le zinc. La chukanovite a pour formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Sa structure est monoclinique P21/a avec $a = 12,396\text{\AA}$, $b = 9,407\text{\AA}$, $c = 3,215\text{\AA}$, $\beta = 97,78^\circ$ (Figure I-13).

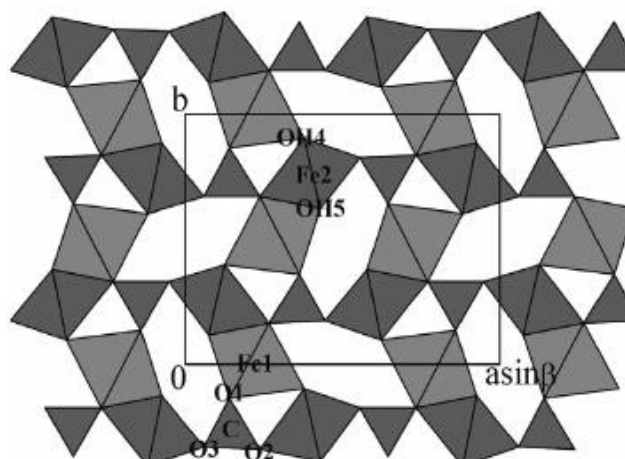


Figure I-13 : Structure de la chukanovite.

5.2.2. Méthode de synthèse

La synthèse de ce composé peut se faire de trois façons différentes :

- Vieillissement d'une solution de Fe^{II} en présence des ions CO_3^{2-} à un pH compris entre 8,5 et 9,5 en milieu désaéré pendant quelques (deux) heures. Le vieillissement peut se faire à température ambiante [95] ou à plus haute température [124].
- Précipitation à partir des composés FeCl_2 et Na_2CO_3 ou NaHCO_3 dans des proportions molaires bien déterminées. Rémazeilles et coll. ont montré que la chukanovite se forme si $R > 1$ et $R' > 0,5$, avec $R = [\text{FeCl}_2]/[\text{NaOH}]$ et $R' = [\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{NaOH}]$. Pour des valeurs inférieures, on obtient le composé $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [121].
- Synthèse à partir du fer métal : il est possible de former la chukanovite par corrosion d'un disque de fer dans une solution de NaHCO_3 diluée à 90°C sous faible teneur d'oxygène ($< 0,5$ ppm O_2) [125]. La synthèse peut également se faire en appliquant un potentiel d'oxydation à ce disque de fer. Legrand et coll. ont formé ce composé en appliquant un potentiel de $-0,77$ V pendant 1200 s dans une solution de bicarbonate ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à $T=90^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=8,5$ [126].

5.2.3. Propriétés et caractéristiques

La chukanovite intervient comme produit de corrosion en solution bicarbonate/carbonate, en association avec d'autres phases telles que la sidérite FeCO_3 , la rouille verte carbonatée [121]. La chukanovite étant composée de Fe^{II} uniquement, sa formation n'intervient que dans des conditions strictement anaérobiques. Ces conditions peuvent être induites par une activité bactérienne réductrice, laquelle s'accompagne d'une production d'ions HCO_3^- .

Sur les quelques clichés microscopiques disponibles dans la littérature, la chukanovite apparaît généralement sous forme de particules plates (longueur environ 200 fois plus importante que l'épaisseur). Evidemment, les particules formées sur des périodes longues possèdent des tailles micrométriques (500 μm de longueur et 2 μm d'épaisseur) [123], mais au laboratoire, les tailles peuvent être beaucoup plus faibles selon les conditions de synthèse, avec des ordres de grandeur : centaines de nanomètres pour le diamètre et dizaines de nanomètres pour l'épaisseur) [126].

Le comportement en oxydation de la chukanovite a été très peu documenté. Erdös et Altorfer ont obtenu un produit ferrique, par chauffage à 265°C sous air d'un échantillon de chukanovite prélevé d'une couche de corrosion[120]. Après caractérisation en particulier par DRX et infrarouge, ils ont reporté l'oxycarbonate ferrique de formule chimique $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Très récemment, Azoulay et coll. ont publié une étude sur l'oxydation de suspensions de chukanovite par aération (agitation sous air) ou addition de peroxyde d'hydrogène [127]. Les suspensions de chukanovite ont été préparées en mélangeant les composés NaOH (0,2 mol.L⁻¹), FeCl_2 (0,2 mol.L⁻¹) et Na_2CO_3 (0,2 mol.L⁻¹) sous argon. Ils ont conclu que l'oxydation violente (H_2O_2) conduit à la formation de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Ce composé est également obtenu par aération puis il est transformé en lépidocrocite et en goethite si l'échantillon est maintenu en suspension.

6. Applications des nanohybrides

6.1. Capteurs électrochimiques à H₂O₂

6.1.1. Quantification de H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est un composé très utilisé dans les synthèses organiques, l'industrie alimentaire, la stérilisation et dans des applications pharmaceutiques [128]. Il joue également un rôle important dans le fonctionnement des biocapteurs puisqu'il est l'un des produits des réactions enzymatiques [129]. Sa quantification a donc fait l'objet de plusieurs travaux au cours des années passées. Il existe de multiples techniques d'analyses : spectrophotométrie [130], fluorométrie [131], chromatographie [132], électrochimie ...

Les techniques électrochimiques sont notamment appréciées pour leur faible coût, leur efficacité et leur sensibilité élevée. La quantification est obtenue généralement par la mesure du courant en régime chronoampérométrique. Selon le potentiel imposé, on exploite la réaction de réduction (Eq I-9) ou la réaction d'oxydation (Eq I-10) du H₂O₂ :



Ces deux réactions sont relativement lentes et nécessitent donc la présence d'une couche électrocatalytique à la surface de l'électrode.

6.1.2. Electrodes modifiées

Les électrodes les plus utilisées sont modifiées avec des macrocycles de complexes de métaux de transition, des nanotubes de carbone mais aussi et surtout des nanoparticules métalliques (argent, platine). Nous avons fait le bilan des travaux dans la littérature et nous avons rassemblé différentes caractéristiques des électrodes mises au point jusqu'à maintenant pour la détermination électrochimique de la concentration de H₂O₂.

Les Tableau I-3 et Tableau I-4 présentent quelques capteurs reportés dans la littérature, basés respectivement sur la réduction (nanoparticules Ag) ou l'oxydation (nanoparticules Pt). Les données concernent essentiellement la nature des matériaux d'électrode (couche électrocatalytique et substrat), le domaine de linéarité de la réponse ampérométrique et la limite de détection.

Couche électrocatalytique	Substrat	Domaine de linéarité (mol.L ⁻¹)	Limite de détection (μ mol.L ⁻¹)	Références	
Ag	Carbone vitreux	$2,5.10^{-5}$ – $5,5.10^{-3}$	10	Raoof et coll.	[133]
Ag-ADN	Carbone vitreux	2.10^{-6} – $2,5.10^{-3}$	0,6	Wu et coll.	[134]
Ag- PVA (*)	Platine	$1,2.10^{-6}$ – 1.10^{-3}	1	Guascito et coll.	[135]
Ag-SBA (**)	Carbone vitreux	$4,85.10^{-5}$ – $0,97$	12	Lin et coll.	[136]
Ag oxyde de graphène	Carbone vitreux	1.10^{-4} – 6.10^{-2}	1,8	Qin et coll.	[137]

Tableau I-3 : Revue de la littérature sur les performances des matériaux utilisés pour la détection ampérométrique du H₂O₂ par réduction. (*) PVA : alcool polyvinylique/ (**) SBA: zéolithe).

Couche électrocatalytique	Substrat	Domaine de linéarité (mol.L ⁻¹)	Limite de détection (n mol.L ⁻¹)	Références	
Pt/PDDA*	Carbone vitreux	$0,5.10^{-9}$ – 4.10^{-3}	0,5	Chakraborty et coll.	[138]
Pt/ PDDA*	ITO	42.10^{-9} – $0,16.10^{-3}$	42	Karam et coll.	[139]
Pt/ nanotubes de carbone	Carbone vitreux	25.10^{-9} – 2.10^{-3}	25	Hrapovits et coll.	[140]
Pt/film de carbone	Carbone vitreux	$0,5.10^{-6}$ – 2.10^{-3}	7,5	You et coll.	[141]

Tableau I-4 : Revue de la littérature sur les performances des matériaux utilisés pour la détection ampérométrique du H₂O₂ par oxydation (*PDDA : Polydiallyldimethylammonium).

6.2. Réduction du 4-nitrophénol

6.2.1. Présentation générale du 4-nitrophénol

Le 4-nitrophénol est un composé aromatique comportant une fonction OH et un groupement nitro- en position para. Il a pour formule brute $C_6H_5NO_3$.

Il est utilisé pour fabriquer des médicaments, des fongicides, des insecticides, des colorants... Il est fréquent de le détecter dans les eaux usées. Ce composé est reconnu pour être toxique (par inhalation, ingestion ou par contact avec la peau), il est également suspecté d'être cancérigène et mutagène. La gravité des effets sur la santé dépend de la durée d'exposition mais aussi des habitudes de vie relatives à chaque individu.

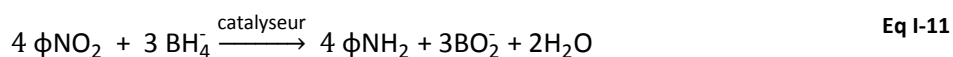
6.2.2. Elimination du 4-nitrophénol

Ce polluant se caractérise par sa stabilité dans l'eau, ce qui implique que les méthodes traditionnelles de traitement de l'eau sont peu efficaces pour l'éliminer.

De nombreux procédés ont été élaborés afin de pallier à ce problème. On peut notamment citer l'adsorption [142], la dégradation microbiologique [143], la dégradation photocatalytique [144], la méthode de Fenton [145], l'électrocoagulation [146] et le traitement électrochimique [147]. Cependant, ces procédures sont très onéreuses d'un point de vue énergétique, de plus, elles ont souvent recours à des solvants organiques. Les recherches se sont alors dirigées vers des solutions plus « vertes » permettant de convertir le 4-nitrophénol (noté ΦNO_2) en 4-aminophénol (noté ΦNH_2) dans des conditions douces (température ambiante, milieu aqueux...) par catalyse hétérogène. Une valorisation du produit obtenu (4-aminophénol) pourrait même être envisagée pour certaines applications (synthèse de médicaments, photographie, inhibiteur de corrosion, lubrifiants [148, 149]).

6.2.3. Réduction catalytique par le borohydrure

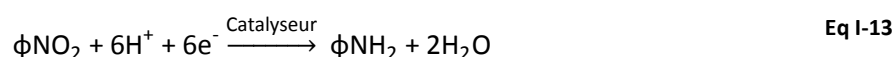
La réaction de conversion nécessite un réducteur soluble, le borohydrure de sodium $NaBH_4$ généralement, et la présence d'un catalyseur solide efficace ; les nanoparticules présentent une solution potentielle, en particulier les nanoparticules de métaux nobles qui ont un potentiel de Fermi plus élevé permettant de diminuer la valeur du potentiel de réduction. Plusieurs travaux se sont intéressés à la catalyse de cette réaction en utilisant des matériaux nanohybrides à base de nanoparticules métalliques souvent de métaux nobles : or [150-152], argent [153-157], platine [158] et palladium [159], supportés sur différentes matrices. La réaction globale peut s'écrire :



Plusieurs études suggèrent un mécanisme en deux étapes : tout d'abord, les réactifs 4-nitrophénol et borohydrure s'adsorbent sur la surface du métal, ensuite la catalyse se fait selon l'une des deux possibilités suivantes :

- (1) transfert d'électrons à travers la surface [160, 161],
- (2) transfert d'hydrogène à travers la surface [162, 163].

Dans le cas (1), les électrons libérés de la réaction d'oxydation du BH_4^- en protons H^+ (Eq I-12) vont servir à réduire le 4-nitrophénol en 4-aminophénol (Eq I-13) :



En additionnant les deux réactions, nous retrouvons la réaction Eq I-11.

Dans le cas (2), nous considérons l'hydrogène moléculaire H_2 produit par la réaction d'hydrolyse du borohydrure (réaction de médiamentation) :



Au contact du métal, l'hydrogène moléculaire peut se physisorber et être transféré via la surface (diffusion) pour réagir avec le 4-nitrophénol par une réaction d'oxydoréduction combinant la demi-équation suivante :



avec l'Eq I-14 pour donner l'équation globale Eq I-11.

6.2.4. Modélisation cinétique

6.2.4.1. Adsorption des deux réactifs

Pour cette réaction impliquant deux réactifs, 4-nitrophénol (noté maintenant simplement NPh) et borohydrure (noté BH_4^-), et une catalyse hétérogène, le modèle réactionnel admis généralement en première approximation est celui de Langmuir-Hinshelwood. Dans ce modèle, on considère les étapes d'adsorption/désorption des réactifs :



On définit les constantes d'adsorption K_a comme le rapport des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption, $K_{NPh} = \frac{k_{a,NPh}}{k_{d,NPh}}$ et $K_{BH_4^-} = \frac{k_{a,BH_4^-}}{k_{d,BH_4^-}}$. Les processus d'adsorption/désorption sont suffisamment rapides pour que les Eq I-14 et Eq I-15 puissent être considérées à l'équilibre.

Le 4-nitrophénol et le BH_4^- adsorbés vont réagir pour former le 4-aminophénol (noté APh) selon Eq I-18 :



Il est alors possible d'écrire la loi de vitesse :

$$v = k [NPh^*][BH_4^- *] = k\{M\}\theta_{NPh}\theta_{BH_4^-} \quad \text{Eq I-19}$$

avec k : constante cinétique de la réaction, $\{M\}$: concentration massique du métal, θ_{NPh} : taux de recouvrement de la surface par le 4-nitrophénol et $\theta_{BH_4^-}$: taux de recouvrement de la surface par le BH_4^- .

En exprimant les recouvrements de surface en fonction des constantes d'adsorption correspondantes K_{NPh} et $K_{BH_4^-}$ et des concentrations en solution, nous obtenons l'équation de vitesse Eq I-20 :

$$v = \frac{k\{M\}K_{NPh}K_{BH_4^-}[NPh][BH_4^-]}{(1 + K_{NPh}[NPh] + K_{BH_4^-}[BH_4^-])^2} \quad \text{Eq I-20}$$

6.2.4.2. Adsorption d'un seul réactif

La constante d'adsorption du borohydrure, $K_{BH_4^-}$, sur les métaux nobles est très petite [163], si bien qu'on peut négliger les processus d'adsorption et de désorption du borohydrure et ne considérer que la concentration en solution pour cette espèce. Nous pouvons aboutir alors à une expression simplifiée de la loi de vitesse donnée par l'Eq I-20 :

$$v = \frac{k\{M\}K_{NPh}[NPh][BH_4^-]}{1 + K_{NPh}[NPh]} \quad \text{Eq I-21}$$

La validation de cette équation peut se faire à partir de v_0 , la vitesse initiale de réaction, et des concentrations initiales de borohydrure et de 4-nitrophénol [152]. En traçant $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[NPh]_0}$, on obtient une droite, conformément à l'équation suivante :

$$v_0 = \frac{k\{M\}K_{Nph}[NPh]_0[BH_4^-]_0}{1+K_{Nph}[NPh]_0} \Rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k\{M\}K_{Nph}[NPh]_0[BH_4^-]_0} + \frac{1}{k\{M\}[BH_4^-]_0} \quad \text{Eq I-22}$$

A partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, les constantes k et K_{Nph} peuvent être calculées. Pour ce modèle avec une seule espèce adsorbée, le 4-nitrophénol, deux cas limites peuvent être observés.

- (1) La concentration initiale $[NPh]_0$ ou la constante d'adsorption K_{Nph} sont très petites, si bien que le produit $K_{Nph}[NPh]_0$ est négligeable devant 1 au dénominateur ; l'Eq I-22 exprimant la vitesse initiale v_0 se simplifie alors sous la forme :

$$v_0 = k\{M\}K_{Nph}[NPh]_0[BH_4^-]_0 \quad \text{Eq I-23}$$

et l'Eq I-21 sous la forme :

$$v = k\{M\}K_{Nph}[NPh][BH_4^-] \quad \text{Eq I-24}$$

- (2) La concentration initiale $[NPh]_0$ est grande, si bien que 1 est négligeable devant le produit $K_{Nph}[NPh]_0$ au dénominateur ; l'Eq I-22 exprimant la vitesse initiale v_0 se simplifie alors sous la forme :

$$v_0 = k\{M\}[BH_4^-]_0 \quad \text{Eq I-25}$$

Quelques valeurs de constantes d'adsorption du 4-nitrophénol peuvent être trouvées dans la littérature (Tableau I-5) ; elles semblent très dépendantes du type de nanoparticules ou de matrice utilisées.

Pour finir, la plupart des études dédiées à cette réaction catalytique montrent qu'elle suit la loi d'Arrhénius et reportent des valeurs d'énergie d'activation E_a dont certaines sont également présentées dans le Tableau I-5 .

Matériaux utilisés	Constante d'adsorption du 4-nitrophénol K_{Nph} (L.mol ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Références	
Au-magnétite	50 000	20	Lin et coll.	[152]
Au-fibres de collagènes	-	37	Wu et coll.	[164]
Au-SPB*	5500 ± 1000	40	Wunder et coll.	[162]
Au-magnétite	-	51,2	Chang et coll.	[165]

Tableau I-5: Constantes d'adsorptions du 4-nitrophénol et énergies d'activation de la réaction. (* Spherical Polyelectrolyte Brushes)

6.2.4.3. Normalisation des constantes cinétiques k

Il est difficile de comparer directement l'efficacité catalytique des catalyseurs car la constante cinétique est souvent exprimée comme une constante apparente, avec l'unité : min^{-1} ou en s^{-1} . Cette constante apparente intègre les paramètres expérimentaux concentration initiale du NaBH_4 et quantité de catalyseur qui ne sont par ailleurs pas toujours clairement indiqués.

Afin d'accéder à des comparaisons pertinentes entre les différents catalyseurs, nous avons recalculé les valeurs de constante cinétique réelle k à partir des constantes apparentes trouvées dans la littérature. Celles-ci présentent alors la même unité finale UF : $\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$; on considère une concentration massique de métal (g.L^{-1}) pour le catalyseur et une concentration molaire pour le borohydrure (mol.L^{-1}).

Le Tableau I-6 présente les caractéristiques de quelques catalyseurs extraites de la littérature.

Paramètres	% m Np	NaBH_4	Nitrophénol	T°C	k_{app}	k	Référence	
Matériaux	%	mol.L^{-1}	mol.L^{-1}	°C	min^{-1}	UF		
Au- Fe_3O_4 @polymère	15	0,2	$6,8 \cdot 10^{-4}$	25	0,35	520	Woo et coll.	[150]
Au –carbone	NM	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	TA	0,42	--	Nongwe et coll.	[151]
Au-magnétite	25	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	30 °C	0,26	30000	Lin et coll.	[152]
Ag-Alumine	5 10	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	25°C	0,104 0,762	3750 13500	Naik et coll.	[153]
Ag-silice Fe_3O_4	3,72	$6,45 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	TA	0,83	357	Du et coll.	[154]
Ag-oxyde de fer	8,35	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	30°C	0,185	5000	Chiou et coll.	[155]
Ag- Fe_3O_4 @ SiO_2	NM	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	25°C	0,465	--	Chi et coll.	[156]
Ag-hydrogel	NM	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	TA	0,243	--	Ai et coll.	[157]
Pt - guar gum	NM	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	TA	0,42	--	Pandey et coll.	[158]
Pd-polypyrrole	50,2	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	25°C	0,544	27500	Xue et coll.	[159]

Tableau I-6 : Revue de la littérature récente sur les constantes cinétiques de réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure (UF : unité finale $\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$; NM : Non mentionné ; TA : température ambiante).

7. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis d'introduire les notions principales en rapport avec les nanoparticules, en particulier de métaux nobles. Nous avons présenté leurs propriétés particulières et nous avons ensuite cité les techniques les plus utilisées pour les synthétiser (classiques et « vertes »).

Par la suite, nous nous sommes focalisés sur les nanoparticules métalliques supportées obtenus à partir de réducteurs inorganiques solides. Nous avons constaté que les réducteurs les plus utilisés sont principalement des composés qui contiennent du Fe^{II} solide. Les différents composés contenant du Fe^{II} ont été comparés afin de choisir les candidats potentiels pour former facilement des nanohybrides stables. Notre choix s'est porté sur 3 composés : la rouille verte carbonatée, la rouille verte sulfatée et la chukanovite, pour lesquels nous avons détaillé leurs morphologies, compositions, structures et réactivité rédox.

Il y a très peu d'études qui se sont intéressées aux mécanismes réactionnels et elles avaient souvent pour objectif de simplement reproduire des phénomènes naturels observés, ou de montrer l'efficacité des nanohybrides sur une application particulière. Les mécanismes d'obtention des nanoparticules n'ont donc pas été détaillés et les propriétés des nanohybrides obtenus n'étaient pas forcément reliées à leurs caractéristiques. Notre travail vise à combler une partie de ces manques.

Dans la partie applications des nanohybrides, nous avons rassemblé quelques données de la littérature sur l'utilisation de nanoparticules de métaux nobles pour l'élaboration de capteurs électrochimiques à H_2O_2 et pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol, afin de pouvoir évaluer les performances de nos nanohybrides.

8. Références Bibliographiques

1. Siegel, R.W., ed. *Nanopahse materials*. Vol. 11. 1994: Weinheim.
2. Niihara, K. and A. Nakahira, *Structural ceramic nanocomposites by sintering method : Role od nano-size particles*. Ceramic society of Japan, 1991: p. 404-417.
3. Brimaud, S., *Caractérisation des propriétés physiques et électrochimiques des nanoparticules de platine*. 2008, Université de Poitiers: Poitiers.
4. Henry, C., *Nanosciences*. Bélin ed. 2004.
5. Kinoshita, K., *Small-Particle Effects and Structural Considérations for Electrocatalysis*, in : *Modern Aspects of Eelectrochemistry*. Modern Aspects of Electrochemistry, 1977. **12**.
6. Haruta, M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today, 1997. **36**(1): p. 153-166.
7. Pluchery, O. and M. Carriere, *Nanoparticules d'or*. Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : élaboration, propriétés et applications, 2011. **base documentaire : TIB195DUO**(ref. article : nm900).
8. Néel, L., *Annals of Geophysics*, 1949. **99**(5).
9. LaGrow, A.P., et al., *Synthesis, Alignment, and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Nanocubes*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **134**(2): p. 855-858.
10. Freestone, I., et al., *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*. Gold Bulletin, 2007. **40**(4): p. 270-277.
11. Jain, P.K., et al., *Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7238-7248.
12. Ayben, K.I., ed. *Ion Exchange Technology*. 2012.
13. Horikoshi, S. and N. Serpone, eds. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. 2013.
14. Costa, P., *Nanomatériaux Structure et élaboration*. Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique, 2001. **base documentaire : TIB345DUO**(ref. article : m4026).
15. Todaka, Y., et al., *Synthesis of Fe-Cu ultrafine particles by mechanochemical processing and their characterization*. Scripta Materialia, 2001. **44**(8–9): p. 1797-1801.
16. Renaud, B., *Nanophotolithographie en champ proche*. Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : élaboration, propriétés et applications, 2007. **base documentaire : TIB195DUO**(ref. article : nm556).
17. Jersch, J. and K. Dickmann, *Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(6): p. 868-870.
18. Chaudret, B., *Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization*. Comptes Rendus Physique, 2005. **6**(1): p. 117-131.
19. Andrieux, A., *Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques*, in *Chimie-Physique*. 2012, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
20. Faraday, M., *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857. **147**: p. 145-181.
21. Turkevish, J., P.C. Stevenson, and J. Hilier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Faraday Discussions, 1951. **11**: p. 55-75.
22. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. Nature physics, 1973. **241**: p. 20-22.
23. Kamat, P.V., M. Flumiani, and G.V. Hartland, *Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(17): p. 3123-3128.

24. Van Hyning, D.L. and C.F. Zukoski, *Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles*. Langmuir, 1998. **14**(24): p. 7034-7046.
25. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system*. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 1994. **7**: p. 801-802.
26. Brown, K.R. and M.J. Natan, *Hydroxylamine Seeding of Colloidal Au Nanoparticles in Solution and on Surfaces*. Langmuir, 1998. **14**(4): p. 726-728.
27. Khanna, P.K., et al., *PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **92**(1): p. 229-233.
28. Khan, Z., et al., *Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009. **73**(2): p. 284-288.
29. Silvert, P.Y. and K. Tekaia-Elhsissen, *Synthesis of monodispersed submicronic gold particles by the polyol process*. Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 53-60.
30. Silvert, P. 1996, Université de Picardie Jules Verne: Amiens.
31. Silvert, P., et al., *Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 - synthesis and characterization*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**: p. 573 - 577.
32. Dongjo, K., J. Sunho, and M. Jooho, *Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection*. Nanotechnology, 2006. **17**(16): p. 4019.
33. Kharissova, O.V., et al., *The greener synthesis of nanoparticles*. Trends in Biotechnology, 2013. **31**(4): p. 240-248.
34. Makarov, V., et al., *Green Nanotechnologies : Synthesis of metal nanoparticles using plants*. Acta Naturae, 2014. **6**(1): p. 35-44.
35. Bankar, A., et al., *Banana peel extract mediated synthesis of gold nanoparticles*. (1873-4367 (Electronic)).
36. Suresh, A.K., et al., *Silver Nanocrystallites: Biofabrication using Shewanella oneidensis, and an Evaluation of Their Comparative Toxicity on Gram-negative and Gram-positive Bacteria*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(13): p. 5210-5215.
37. Amaladhas, T.P., et al., *Biogenic synthesis of silver nanoparticles by leaf extract of Cassia angustifolia*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(4): p. 045006.
38. Song, J.Y., E.-Y. Kwon, and B.S. Kim, *Biological synthesis of platinum nanoparticles using Diopyros kaki leaf extract*. Bioprocess and biosystems engineering, 2010. **33**(1): p. 159-164.
39. Soundarrajan, C., et al., *Rapid biological synthesis of platinum nanoparticles using Ocimum sanctum for water electrolysis applications*. Bioprocess and biosystems engineering, 2012. **35**(5): p. 827-833.
40. BelgianBioelectroMagneticsGroup. <http://www.bbemq.be/>. 2012.
41. Gupta, S.B. and H. Bluhm, *Pulsed underwater corona discharges as a source of strong oxidants: OH and Water Science and Technology*, 2007. **55**(12): p. 7-12.
42. Yamatake, A., et al., *Water treatment by fast oxygen radical flow with DC-driven microhollow cathode discharge*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2006. **34**(4): p. 1375-1381.
43. Okitsu, K., et al., *Formation of colloidal gold nanoparticles in an ultrasonic field: Control of rate of gold(III) reduction and size of formed gold particles*. Langmuir, 2001. **17**(25): p. 7717-7720.
44. Wei, M.-Y., et al., *Rapid and efficient sonochemical formation of gold nanoparticles under ambient conditions using functional alkoxysilane*. Ultrasonics Sonochemistry, 2013. **20**(1): p. 610-617.
45. Roucoux, A., J. Schulz, and H. Patin, *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?* Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3757-3778.
46. Sakamoto, M., M. Fujistuka, and T. Majima, *Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2009. **10**(1): p. 33-56.

-
47. Kumar Ghosh, S., et al., *Studies on the Evolution of Silver Nanoparticles in Micelle by UV-Photoactivation*. Journal of Nanoparticle Research, 2003. **5**(5-6): p. 577-587.
 48. Sato-Berrú, R., et al., *Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2009. **40**(4): p. 376-380.
 49. Burda, C., et al., *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*. Chemical Reviews, 2005. **105**(4): p. 1025-1102.
 50. Boutonnet, M., et al., *The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions*. Colloids and Surfaces, 1982. **5**(3): p. 209-225.
 51. Magura, J., et al., *Thiol-modified gold nanoparticles deposited on silica support using dip coating*. Applied Surface Science, 2014. **315**(0): p. 392-399.
 52. Ivanova, S., *Formation de nanoparticules d'or supportées : de la préparation à la réactivité catalytique*. 2004, Université Louis Pasteur de Strasbourg: Strasbourg.
 53. Choi, S.M., et al., *Synthesis and characterization of graphene-supported metal nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H₂ atmosphere*. Synthetic Metals, 2011. **161**(21-22): p. 2405-2411.
 54. Tsubota, S., et al., *Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO*. Preparation of Catalysts VI, 1995: p. 227-235.
 55. Zanella, R., et al., *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. Journal of Catalysis, 2004. **222**: p. 357 - 367.
 56. Mallick, K. and M.S. Scurrall, *CO oxidation over gold nanoparticles supported on TiO₂ and TiO₂-ZnO: catalytic activity effects due to surface modification of TiO₂ with ZnO*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 527-536.
 57. Chytil, S., et al., *Platinum nanoparticles incorporated in mesoporous silica SBA-15 by the deposition-precipitation method*. Studies in Surface Science and Catalysis, 2006. **Volume 162**: p. 513-520.
 58. Tremont, R.J., G. Cruz, and C.R. Cabrera, *Pt electrodeposition on a copper surface modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 1-propanethiol*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **558**(0): p. 65-74.
 59. Abdelmoti, L.G. and F.P. Zamborini, *Potential-Controlled Electrochemical Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods Directly on Electrode Surfaces*. Langmuir, 2010. **26**(16): p. 13511-13521.
 60. Rodríguez-Sánchez, L., M.C. Blanco, and M.A. López-Quintela, *Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(41): p. 9683-9688.
 61. Ortega, J.M., *Electrodeposition of copper on Poly(o-aminophenol) modified platinum electrode*. Thin Solid Films, 2000. **360**(1-2): p. 159-165.
 62. Khoudiakov, M., M.C. Gupta, and S. Deevi, *Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation techniques*. Applied Catalysis A: General, 2005. **291**(1-2): p. 151-161.
 63. Mackenzie, J.D. and E.P. Bescher, *Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process*. Accounts of Chemical Research, 2007. **40**(9): p. 810-818.
 64. Mutin, P.H. and A. Vioux, *Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(4): p. 582-596.
 65. Audebert, P. and F. Miomandre, *Procédé sol-gel de polymérisation*. Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, 2005. **base documentaire : TIB329DUO**(ref. article : j5820).
 66. Seker, E. and E. Gulari, *Single step sol-gel made gold on alumina catalyst for selective reduction of NO_x under oxidizing conditions: effect of gold precursor and reaction conditions*. Applied Catalysis A: General, 2002. **232**(1-2): p. 203-217.
-

-
67. Seker, E., et al., *Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver-gold/alumina catalysts: Effect of preparation methods*. Applied Catalysis A: General, 1999. **183**(1): p. 121-134.
 68. Seker, E. and E. Gulari, *Improved N₂ selectivity for platinum on alumina prepared by sol-gel technique in the reduction of NO_x by propene*. Journal of Catalysis, 1998. **179**(2): p. 339-342.
 69. Peterson, M.L., G.E. Brown Jr, and G.A. Parks, *Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **107**(0): p. 77-88.
 70. Jönsson, J. and D.M. Sherman, *Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters*. Chemical Geology, 2008. **255**(1-2): p. 173-181.
 71. White, A.F. and M.L. Peterson, *Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II) -containing oxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(20): p. 3799-3814.
 72. Mycroft, J.R., et al., *Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au (III) and Au (I) chlorides. Part I: A surface study* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. **59**: p. 3351-3365.
 73. Legrand, L., et al., *Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies*. Environmental Science and Technology, 2004. **38**: p. 4587-4595.
 74. Markl, G. and K. Bucher, *Reduction of Cu²⁺ in mine waters by hydrolysis of ferrous sheet silicates*. European Journal of Mineralogy, 1997. **9**(6): p. 1227-1235.
 75. Ilton, E.S., et al., *Reaction of some trioctahedral micas with copper sulfate solutions at 25°C and 1 atmosphere: an electron microprobe and transmission electron microscopy investigation*. Economic Geology, 1992. **87**(7): p. 1813-1829.
 76. Maddox, L.M., et al., *Invisible gold Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite*. American Mineralogist, 1998. **83**: p. 1240-1245.
 77. Scaini, M.J., G.M. Bancroft, and S.W. Knipe, *An XPS, AES, and SEM study of the interactions of gold and silver chloride species with PbS and FeS 2: Comparison to natural samples*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(6): p. 1223-1231.
 78. Heasman, D.M., D.M. Sherman, and K.V. Ragnarsdottir, *The reduction of aqueous Au³⁺ by sulfide minerals and green rust phases*. American Mineralogist, 2003. **88**: p. 725-739.
 79. Greffié, C., et al., *Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996. **60**(9): p. 1531-1542.
 80. O'Loughlin, E., K. Kemner, and D. Burris, *Effects of Ag(I), Au(III), and Cu(II) on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by green rust*. Environmental Science and Technology, 2003. **37**: p. 2905-2912.
 81. Choi, J. and W. Lee, *Enhanced degradation of tetrachloroethylene by green rusts with platinum*. Environmental Science and Technology, 2008. **42**: p. 3356-3362.
 82. Choi, J., et al., *Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals*. Chemosphere, 2012. **86**(8): p. 860-865.
 83. Ruby, C., et al., *Aluminium substitution in iron(II-III)-layered double hydroxides: Formation and cationic order*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(9): p. 2285-2291.
 84. Schikorr, G., *Über das System Eisen-Wasser*. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1929. **35**(2): p. 62-65.
 85. Rémazeilles, C. and P. Refait, *Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides*. Corrosion Science, 2008. **50**(3): p. 856-864.
 86. Nemer, M.B., et al., *Solubility of Fe₂(OH)₃Cl (pure-iron end-member of hibbingite) in NaCl and Na₂SO₄ brines*. Chemical Geology, 2011. **280**(1-2): p. 26-32.
 87. Stampfl, P.P., *Ein basisches eisen-II-III-karbonat in rost*. Corrosion Science, 1969. **9**(3): p. 185-187.
-

-
88. Kone, T., et al., *Reductive transformation and mineralization of an azo dye by hydroxysulphate green rust preceding oxidation using H₂O₂ at neutral pH*. Chemosphere, 2009. **75**(2): p. 212-219.
 89. Trolard, F., et al., *Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(5): p. 1107-1111.
 90. Bernal, J.D., D.R. Dasgupta, and A.L. Mackay, *The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships*. Clay Minerals, 1959. **4**: p. 15-30.
 91. Trolard, F. and G. Bourrié, *Structure of fougérite and green rusts and a thermodynamic model for their stabilities*. Journal of Geochemical Exploration, 2006. **88**(1-3): p. 249-251.
 92. Genin, J., C. Ruby, and C. Upadhyay, *Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougérite mineral*. Solid State Sciences, 2006. **8**: p. 1330-1343.
 93. Hansen, H.C.B., *Composition, stabilization, and light absorption of Fe(II)Fe(III) hydroxycarbonate ('green rust')*. Clay Minerals, 1989. **24**(4): p. 663-669.
 94. Drissi, S.H., et al., *The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media*. Corrosion Science, 1995. **37**(12): p. 2025-2041.
 95. Legrand, L., L. Mazerolles, and A. Chaussé, *The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. **68**(17): p. 3497-3507.
 96. Refait, P., et al., *Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel*. Corrosion Science, 2003. **45**(4): p. 833-845.
 97. Antony, H., et al., *Study of FeII/FeIII ratio in thin films of carbonate or sulphate green rusts obtained by potentiostatic electrosynthesis*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(24): p. 7173-7181.
 98. Hansen, H.C.B., O.K. Borggaard, and J. Sørensen, *Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(12): p. 2599-2608.
 99. Simon, L. and M. François, *Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis*. Solid State Sciences, 2003. **5**: p. 327-334.
 100. Génin, J.M.R. and C. Ruby, *Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate, ...); the "fougérite" mineral*. Solid State Sciences, 2004. **6**(7): p. 705-718.
 101. Legrand, L., et al., *A Raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way*. Corrosion Science, 2001. **43**(9): p. 1739-1749.
 102. O'Loughlin, E., et al., *Reduction of AgI, AuIII, CuII, and HgII by FeII/FeIII hydroxysulfate green rust*. Chemosphere, 2003. **53**: p. 437 - 446.
 103. Arden, T.V., *The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides*. Journal of the Chemical Society 1950: p. 882-885.
 104. Ruby, C., et al., *Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass-balance diagram*. Comptes Rendus Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 420-432.
 105. Taylor, R.M., *Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation*. Clay Minerals, 1980. **15**: p. 369-382.
 106. Abdelmoula, M., et al., *Conversion electron Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in NaHCO₃ solutions*. Corrosion Science, 1996. **38**: p. 623-633.
 107. Benali, O., et al., *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001. **65**(11): p. 1715-1726.
 108. Lair, V., et al., *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron*. Corrosion Science, 2006. **48**: p. 2050 - 2063.
-

109. Génin, J.M.R., et al., *Mössbauerite, Fe₆O₄(OH)₈[CO₃].3H₂O, the fully oxidized 'green rust' mineral from Mont Saint-Michel Bay, France*. Mineralogical Magazine, 2014. **78**(2): p. 447-465.
110. Antony, H., L. Legrand, and A. Chaussé, *Carbonate and sulphate green rusts - mechanisms of oxidation and reduction*. Electrochimica Acta, 2008. **53**: p. 7146-7156.
111. Legrand, L., et al., *Electroanalytical and kinetic investigations on the carbonate green rust-Fe(III) redox system*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**: p. B45-B51.
112. Lee, W. and B. Batchelor, *Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(24): p. 5348-5354.
113. Hanna, K., T. Kone, and C. Ruby, *Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)–Fe(III) green rusts*. Environmental Science and Pollution Research, 2010. **17**(1): p. 124-134.
114. Matta, R., K. Hanna, and S. Chiron, *Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH*. Separation and Purification Technology, 2008. **61**(3): p. 442-446.
115. Hansen, H.C.B., et al., *Kinetics of nitrate reduction by green rusts—effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio*. Applied Clay Science, 2001. **18**(1–2): p. 81-91.
116. Loyaux-Lawniczak, S., et al., *The reduction of chromate ions by Fe(II) layered hydroxides*. Hydrol. Earth Syst. Sci., 1999. **3**(4): p. 593-599.
117. Myneni, S.C.B., T.K. Tokunaga, and G.E. Brown, *Abiotic Selenium Redox Transformations in the Presence of Fe(II,III) Oxides*. Science, 1997. **278**(5340): p. 1106-1109.
118. Refait, P., L. Simon, and J.-M.R. Génin, *Reduction of SeO₄²⁻ Anions and Anoxic Formation of Iron(II)–Iron(III) Hydroxy-Selenate Green Rust*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(5): p. 819-825.
119. O'Loughlin, E.J., et al., *Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(4): p. 721-727.
120. Erdös, E. and H. Altorfer, *Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl*. Materials and Corrosion, 1976. **27**(5): p. 304-312.
121. Rémazeilles, C. and P. Refait, *Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Polyhedron, 2009. **28**(4): p. 749-756.
122. Lovley, D.R., et al., *Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism*. Nature, 1987. **330**: p. 252-254.
123. Pekov, I., et al., *Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₂, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino*. European Journal of Mineralogy, 2007. **19**: p. 891-898.
124. Antony, H., *Etude électrochimique des composés du fer- Apport à la compréhension des processus environnementaux*. 2006, Université d'Evry Val d'Essone: Evry.
125. Savoye, S., et al., *Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C*. Corrosion Science, 2001. **43**(11): p. 2049-2064.
126. Legrand, L., et al., *Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate*. Electrochimica Acta, 2000. **46**(1): p. 111-117.
127. Azoulay, I., C. Rémazeilles, and P. Refait, *Corrosion of steel in carbonated media: The oxidation processes of chukanovite (Fe₂(OH)₂CO₃)*. Corrosion Science, 2014. **85**(0): p. 101-108.
128. Salimi, A., et al., *Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles*. Analytica Chimica Acta, 2007. **594**(1): p. 24-31.
129. Gouda, M.D., et al., *Enhancement of operational stability of an enzyme biosensor for glucose and sucrose using protein based stabilizing agents*. Biosensors and Bioelectronics, 2002. **17**(6–7): p. 503-507.

-
130. Tanner, P.A. and A.Y.S. Wong, *Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **370**(2–3): p. 279-287.
 131. Sakuragawa, A., T. Taniai, and T. Okutani, *Fluorometric determination of microamounts of hydrogen peroxide with an immobilized enzyme prepared by coupling horseradish peroxidase to chitosan beads*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **374**(2–3): p. 191-200.
 132. Effkemann, S., U. Pinkernell, and U. Karst, *Peroxide analysis in laundry detergents using liquid chromatography*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **363**(1): p. 97-103.
 133. Raoof, J.B., et al., *Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H₂O₂*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(7): p. 2788-2795.
 134. Wu, S., et al., *Electrodeposition of silver–DNA hybrid nanoparticles for electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose*. *Electrochemistry Communications*, 2006. **8**(8): p. 1197-1203.
 135. Guascito, M.R., et al., *A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008. **24**(4): p. 1057-1063.
 136. Lin, D.-H., et al., *Silver Nanoparticles Confined in SBA-15 Mesoporous Silica and the Application as a Sensor for Detecting Hydrogen Peroxide*. *Journal of Nanomaterials*, 2008. **2008**: p. 10.
 137. Qin, X., et al., *One-step synthesis of Ag nanoparticles-decorated reduced graphene oxide and their application for H₂O₂ detection*. *Electrochimica Acta*, 2012. **79**(0): p. 46-51.
 138. Chakraborty, S. and C. Retna Raj, *Pt nanoparticle-based highly sensitive platform for the enzyme-free amperometric sensing of H₂O₂*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009. **24**(11): p. 3264-3268.
 139. Karam, P. and L.I. Halaoui, *Sensing of H₂O₂ at Low Surface Density Assemblies of Pt Nanoparticles in Polyelectrolyte*. *Analytical Chemistry*, 2008. **80**(14): p. 5441-5448.
 140. Hrapovic, S., et al., *Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**(4): p. 1083-1088.
 141. You, T., et al., *Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(9): p. 2080-2085.
 142. Marais, E. and T. Nyokong, *Adsorption of 4-nitrophenol onto Amberlite® IRA-900 modified with metallophthalocyanines*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **152**(1): p. 293-301.
 143. Sreenivasulu, C., et al., *Degradation of p-nitrophenol by immobilized cells of Bacillus spp. isolated from soil*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2012. **68**(0): p. 24-27.
 144. Hernández-Gordillo, A., et al., *Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **144**(0): p. 507-513.
 145. Zhou, L., et al., *Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **233**(0): p. 185-192.
 146. Modirshahla, N., M.A. Behnajady, and S. Mohammadi-Aghdam, *Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **154**(1–3): p. 778-786.
 147. Shi, Q., M. Chen, and G. Diao, *Electrocatalytical reduction of m-nitrophenol on reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode*. *Electrochimica Acta*, 2013. **114**(0): p. 693-699.
 148. Saha, S., et al., *Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction*. *Langmuir*, 2010. **26**(4): p. 2885-2893.
 149. Falcone, G., O. Giuffrè, and S. Sammartano, *Acid–base and UV properties of some aminophenol ligands and their complexing ability towards Zn²⁺ in aqueous solution*. *Journal of Molecular Liquids*, 2011. **159**(2): p. 146-151.
-

-
150. Woo, H. and K.H. Park, *Hybrid Au nanoparticles on Fe₃O₄@polymer as efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol*. Catalysis Communications, 2014. **46**(0): p. 133-137.
 151. Nongwe, I., et al., *Synthesis of gold encapsulated in spherical carbon capsules with a mesoporous shell structure. A robust catalyst in a nanoreactor*. Catalysis Communications, 2014. **53**: p. 77-82.
 152. Lin, F.-h. and R.-a. Doong, *Highly efficient reduction of 4-nitrophenol by heterostructured gold-magnetite nanocatalysts*. Applied Catalysis A: General, 2014. **486**(0): p. 32-41.
 153. Naik, B., V.S. Prasad, and N.N. Ghosh, *Preparation of Ag nanoparticle loaded mesoporous γ -alumina catalyst and its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol*. Powder Technology, 2012. **232**(0): p. 1-6.
 154. Du, X., et al., *Ag-deposited silica-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles catalyzed reduction of p-nitrophenol*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 2717-2723.
 155. Chiou, J.-R., et al., *One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **248–249**(0): p. 394-400.
 156. Chi, Y., et al., *Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂-Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **383**(1): p. 96-102.
 157. Ai, L. and J. Jiang, *Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel*. Bioresource Technology, 2013. **132**(0): p. 374-377.
 158. Pandey, S. and S.B. Mishra, *Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum*. Carbohydrate Polymers, 2014. **113**(0): p. 525-531.
 159. Xue, Y., et al., *Facile synthesis of highly dispersed palladium/polypyrrole nanocapsules for catalytic reduction of p-nitrophenol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **379**(1): p. 89-93.
 160. Tang, S., S. Vongehr, and X. Meng, *Controllable incorporation of Ag and Ag-Au nanoparticles in carbon spheres for tunable optical and catalytic properties*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(26): p. 5436-5445.
 161. Zhang, Z., et al., *Tubular nanocomposite catalysts based on size-controlled and highly dispersed silver nanoparticles assembled on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(4): p. 1387-1395.
 162. Wunder, S., et al., *Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(19): p. 8814-8820.
 163. Bingwa, N. and R. Meijboom, *Kinetic Evaluation of Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles in the 4-Nitrophenol Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(34): p. 19849-19858.
 164. Wu, Y., et al., *Reductive transformation of p-nitrophenol by Fe(II) species: The effect of anionic media*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **263, Part 2**(0): p. 556-561.
 165. Chang, Y.-C. and D.-H. Chen, *Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1–3): p. 664-669.
-

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation des Nanohybrides

II. CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOHYBRIDES	65
1. INTRODUCTION	69
2. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS FERREUX/FERREUX-FERRIQUES.....	70
2.1. Synthèse de la rouille verte carbonatée	70
2.2. Synthèse de la rouille verte sulfatée.....	71
2.3. Synthèse de la chukanovite	74
2.4. Caractérisation des précurseurs inorganiques	75
2.4.1. Caractérisation par FTIR.....	75
2.4.2. Aspect et masse	78
3. SYNTHÈSE DES NANOHYBRIDES	79
3.1. Etude des nanohybrides Au-exRVC, Ag-exRVC et Pt-exRVC.....	80
3.1.1. Suivi potentiométrique.....	80
3.1.2. Caractérisation par DRX.....	82
3.1.3. Caractérisation par FTIR.....	85
3.1.4. Evolution de la masse	86
3.1.5. Caractérisation par MEB	88
3.1.6. Caractérisation par MET	94
3.1.7. Modèles théoriques.....	95
3.1.7.1. Nanohybrides Au-exRVC et Ag-exRVC.....	96
3.1.7.2. Nanohybrides Pt-exRVC.....	97
3.2. Etude des nanohybrides Au- exRVs, Ag- exRVs et Pt- exRVs	100
3.2.1. Suivi potentiométrique.....	100
3.2.2. Caractérisation par DRX.....	102
3.2.3. Caractérisation par FTIR.....	103
3.2.4. Evolution de la masse	105
3.2.5. Caractérisation par MEB	106
3.2.6. Caractérisation par MET	110
3.3. Etude des nanohybrides Au-exChu, Ag-exChu et Pt-exChu	112
3.3.1. Caractérisation par DRX.....	113
3.3.2. Caractérisation par FTIR.....	113
3.3.3. Evolution de la masse	115
3.3.4. Caractérisation par MEB	117
3.3.5. Caractérisation par MET	121
4. MECANISME D'INTERACTION ENTRE MATRICE INORGANIQUE ET SEL METALLIQUE.....	124
5. CONCLUSION	126
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire les méthodes de synthèse des nanohybrides et de les caractériser.

Pour ces méthodes de synthèse, nous avons privilégié :

- la simplicité en utilisant peu de réactifs, des températures peu élevées, peu d'étapes réactionnelles dans un même réacteur, une récupération facile,
- l'aspect environnement en écartant les produits ayant un impact négatif (hormis les sels de métaux nobles), solvants organiques, stabilisants, additifs, et en générant des déchets faciles à gérer, les filtrats étant des solutions aqueuses de sels communs bicarbonate, sulfate, ammonium, ...
- la rapidité avec des durées de synthèse de quelques dizaines de minutes en général.

La synthèse de nos nanohybrides se fait en deux étapes : la première consiste à synthétiser la matrice inorganique et la seconde, à la faire réagir avec les sels métalliques.

L'objectif principal de ces synthèses est d'obtenir des matériaux hybrides possédant une réactivité intéressante dans les systèmes dans lesquels ils seront appliqués. Cette réactivité suppose des caractéristiques géométriques particulières, notamment en ce qui concerne la taille, la forme et la dispersion qui vont dépendre intimement de la matrice inorganique de départ. Sur cette base, nous avons fait le choix de travailler avec les 3 précurseurs inorganiques suivants :

- la rouille verte carbonatée $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O ou } 3 \text{H}_2\text{O})$ notée RVc,
- la rouille verte sulfatée $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{O})$ notée RVs,
- la chukanovite ou hydroxycarbonate ferreux $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ notée Chu.

Ce chapitre s'articule sur deux grandes parties : dans la première, nous présenterons la synthèse des matrices inorganiques et leur caractérisation. Dans la deuxième partie, nous détaillerons la méthode de synthèse des nanohybrides et nous nous intéresserons à leur caractérisation par DRX, IR, MEB et MET. A partir de ces résultats, nous avons également essayé de comprendre les mécanismes réactionnels de l'interaction entre les précurseurs inorganiques et les sels métalliques.

2. Synthèse des précurseurs Ferreux/Ferreux-ferriques

2.1. Synthèse de la rouille verte carbonatée

Le protocole opératoire que nous avons retenu pour la synthèse d'une suspension de rouille verte carbonatée a été mis au point dans l'équipe au cours de travaux antérieurs. Il consiste à oxyder partiellement un précurseur ferreux en présence d'ions bicarbonate [1, 2].

50 ml d'une solution de NaHCO_3 ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) sont introduits dans une cellule électrochimique à 5 ouvertures (Annexe A). La solution est thermostatée à 25°C et mise en agitation (300 rpm) sous argon pendant une dizaine de minutes afin d'évacuer l'oxygène. Ensuite, le pH est ajusté à la valeur 9,5 à l'aide d'une solution de NaOH (5 mol.L^{-1}). On ajoute $0,5 \text{ ml}$ d'une solution de Fe^{II} (FeCl_2 ou FeSO_4) 1 mol.L^{-1} , une suspension légèrement verdâtre se forme. Le bullage d'argon est alors arrêté et deux orifices sont ouverts à l'air. L'agitation de la solution au contact de l'air (aération) permet un apport continu d'oxygène provoquant l'oxydation.

Le processus est suivi par potentiométrie (Figure II-1.a). Compte tenu du pouvoir tampon de la solution bicarbonate/carbonate ($\text{pK}_a = 10,3$ et concentration = $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$), le pH reste toujours proche de 9,5 (variations inférieures à 0,05).

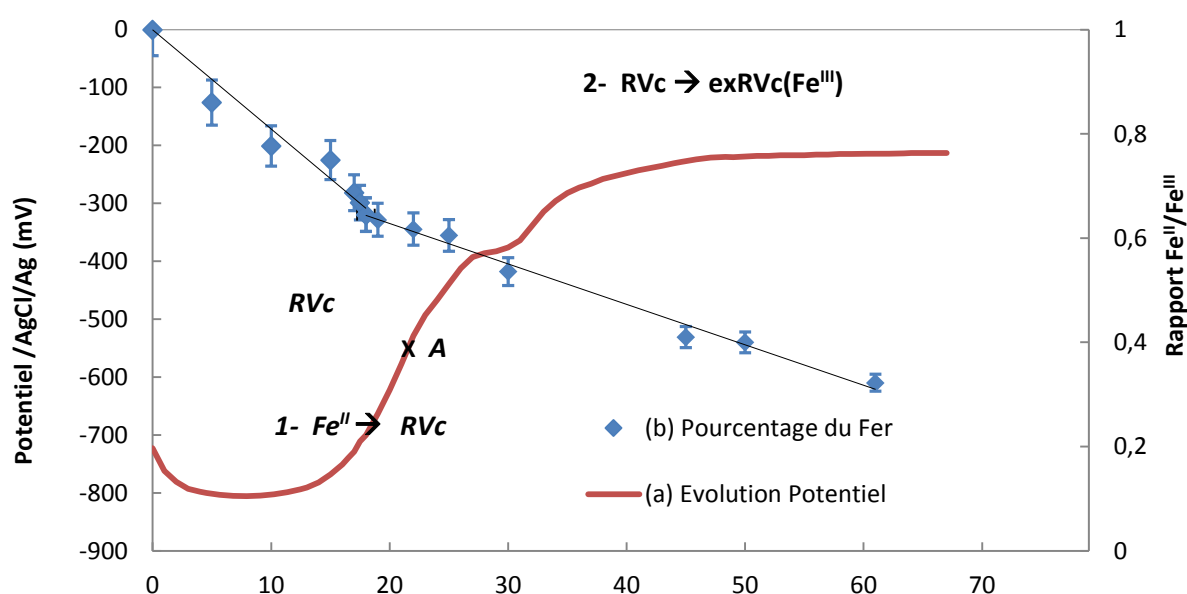


Figure II-1 : (a) Suivi potentiométrique de la synthèse de la rouille verte carbonatée et de son oxydation par aération ; (b) Evolution du pourcentage de fer II.

Le temps $t=0$ correspond au début d'aération de la solution. Le potentiel diminue légèrement pour atteindre une valeur de $-800 \text{ mV}/(\text{AgCl}/\text{Ag})$. Cette valeur très basse est cohérente avec le caractère réducteur du Fe^{II} . La couleur verte s'intensifie au fur et à mesure de l'avancement de la réaction

d'oxydation. Cette première partie de la courbe pendant laquelle le potentiel évolue peu, correspond à la transformation du Fe^{II} en rouille verte carbonatée ; la fin de cette transformation est marquée par un saut de potentiel [2]. Nous sommes alors en présence d'une suspension constituée exclusivement de rouille verte carbonatée.

Si l'oxydation à l'air est poursuivie au-delà, le potentiel continue d'augmenter jusqu'à atteindre un palier et nous observons un changement de couleur progressif de vert à brun clair. La réaction correspond à l'oxydation de la rouille verte carbonatée en composé ferrique exRVc. Cette oxydation se fait à l'état solide et met en jeu l'oxydation du Fe^{II} structural de la rouille verte en Fe^{III} structural et la perte de protons de la structure solide [2]. Nous notons la présence d'un petit phénomène transitoire autour de 25 mn.

Le temps de formation de la suspension de rouille verte ne peut être qu'estimé à partir du suivi potentiométrique, entre 15 et 20 mn. Afin d'obtenir une valeur précise, nous avons réalisé des dosages de Fe^{II} par manganimétrie à partir de plusieurs synthèses arrêtées à des temps de réaction différents (Annexe B).

La Figure II-1.b présente l'évolution du nombre de moles de Fe^{II} restant en fonction du temps de réaction. Deux parties linéaires sont observées et indiquent deux vitesses différentes pour les réactions d'oxydation mises en jeu : la première correspond à l'oxydation du Fe^{II} en rouille verte carbonatée, et la deuxième correspond à l'oxydation de la rouille verte carbonatée en exRVc(Fe^{III}). La rupture de pente intervient à une valeur de Fe^{II} restant égale à 67% par rapport à la quantité introduite au départ ($333 \mu\text{mol} / 500 \mu\text{mol}$). Cette valeur est cohérente avec la formule générale de la rouille verte carbonatée ($[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3, 2 \text{H}_2\text{O})]$) où on trouve 4 Fe^{II} pour 2 Fe^{III} . Le temps correspondant à la rupture de pente et à 67% de Fe^{II} est égal à $18 \text{ mn} \pm 1 \text{ mn}$. Le potentiel correspondant à ce temps est $-600 \pm 50 \text{ mV}$.

Nous avons vérifié que l'ensemble du Fe^{II} dosé provenait bien de la suspension de rouille verte carbonatée. Pour cela, nous avons stoppé la réaction à $t = 18 \text{ mn}$ et filtré la suspension. Le filtrat récupéré a été rapidement acidifié puis dosé par KMnO_4 . Le solide a également été dosé, après solubilisation dans l'acide. Nous trouvons $333 \mu\text{mol}$ de Fe^{II} dans la partie solide et $0 \mu\text{mol}$ dans le filtrat. Ce résultat montre que la quantité de Fe^{II} soluble est négligeable et que la totalité du fer ($333 \mu\text{moles Fe}^{\text{II}} + 167 \mu\text{moles Fe}^{\text{III}}$) se trouve dans la rouille verte carbonatée.

2.2. Synthèse de la rouille verte sulfatée

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse de la rouille verte sulfatée est similaire à celui présenté pour la synthèse de la rouille verte carbonatée.

Cependant, nous notons que cette synthèse est plus délicate à réaliser ; en effet, le choix du pH du départ est très important car le milieu sulfate n'est pas tamponné naturellement et le pH évolue au cours de la réaction. La difficulté ici est de choisir un pH initial qui nous permette de former uniquement la suspension de rouille verte sulfatée au moment du saut de potentiel, sans autre composé solide et avec une quantité négligeable de Fe^{II} restant en solution.

Une étude du pH initial a donc été réalisée afin de délimiter la zone de pH pour laquelle, au moment du saut de potentiel, la totalité du fer est présente dans une suspension de rouille verte sulfatée uniquement.

Pour cela, on réalise plusieurs synthèses pour lesquelles on fixe le pH initial de la solution à différentes valeurs : 8,5, 9,5 et 10,8 avec un suivi potentiométrique et pH-métrique (Figure II-2).

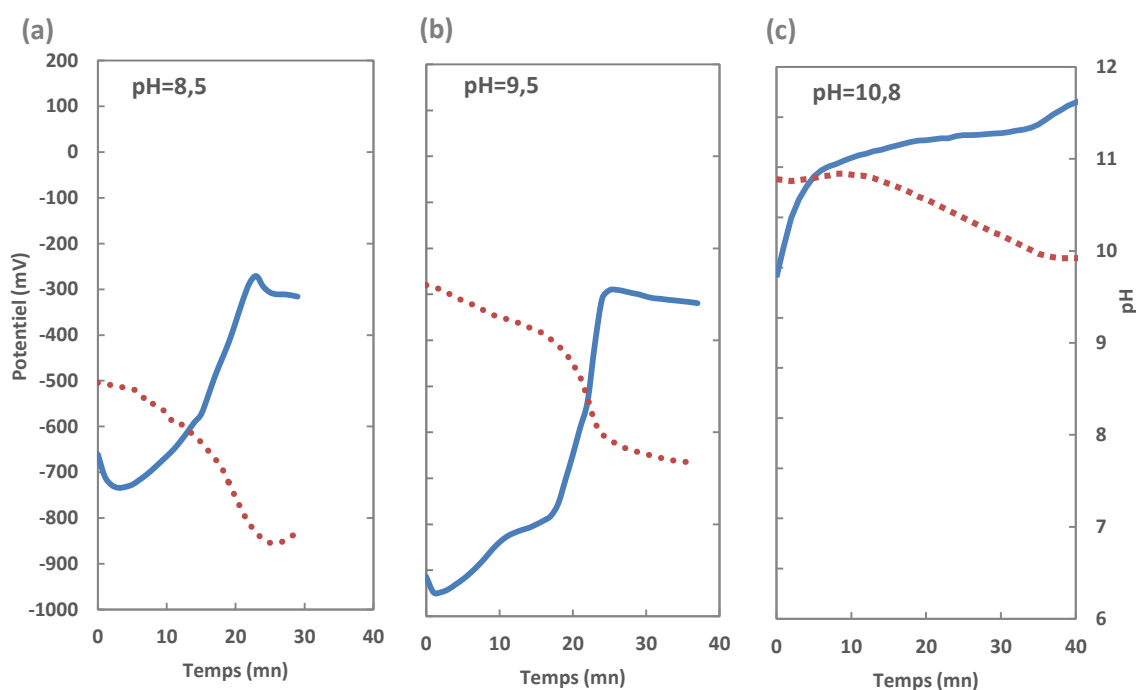


Figure II-2 : Suivis potentiométriques et pH-métriques des synthèses de rouille verte sulfatée pour des pH initiaux (a) 8,5, (b) 9,5 et (c) 10,8. (Le potentiel est représenté en bleu et le pH est représenté en rouge pointillé).

Les courbes (a) et (b) présentent des évolutions de potentiel similaires avec une petite diminution du potentiel au départ, puis une augmentation progressive et ensuite un saut de potentiel aux environs de 20 mn. Le pH diminue constamment, d'abord lentement, puis un saut de pH est observé avant stabilisation vers pH 7-8. Le composé solide formé au niveau des sauts de potentiel ou pH, présente une couleur verte caractéristique de la rouille verte.

En revanche, la courbe (c) présente une allure différente ; le potentiel augmente rapidement dès les premières minutes puis tend vers un pseudo-plateau autour de -0,05V, suivi d'un saut de potentiel à

t = 38 mn. Le pH augmente au cours des premières minutes puis diminue et se stabilise vers pH=9,8. La suspension présente au bout d'une vingtaine de minutes est noire ; cette couleur témoigne de la formation de magnétite Fe_3O_4 .

Pour les synthèses réalisées avec un pH initial autour de 10,5, nous avons obtenu ce type d'allure, en particulier l'augmentation de pH au début de la réaction, et constaté une coloration plutôt noire. Par conséquent, nous avons choisi de travailler avec des valeurs de pH initial < 10 afin d'éviter la formation de magnétite.

Si nous nous intéressons aux deux premières courbes, nous notons que contrairement à la synthèse de la RVC, le pH diminue au cours de la réaction. Le saut de potentiel indiquant la formation de la rouille verte sulfatée est accompagné d'un saut de pH, dont la position se situe à un peu plus d'une unité en dessous du pH initial, 7,5 et 8,4 pour les courbes (a) et (b), respectivement.

Comme le pH diminue au cours de la synthèse, il était nécessaire de vérifier pour chaque synthèse l'effet de cette diminution sur la quantité du Fe^{II} présente dans la phase solide. Nous avons effectué deux nouvelles synthèses avec des pH initiaux de 8,5 et 9,5, qui ont été arrêtées au saut de potentiel. Immédiatement après, les quantités de Fe^{II} et de Fe^{III} dans la phase solide et dans le filtrat sont déterminées par dosage (Annexe C). Les résultats sont reportés dans le Tableau II-1.

pH initial	pH au saut du potentiel	Fe^{II} solide	Fe^{II} (filtrat)	Fe^{II} total %	Fe^{III} (solide)	Fe^{III} (filtrat)	Fe^{III} (total%)	Couleur
8,5	7,5	165	208	62%	101	0	38%	Vert foncé
9,5	8,4	296	40	68%	150	0	32%	Vert foncé

Tableau II-1 : Quantités en μmoles de Fe^{II} et Fe^{III} dans la suspension solide et le filtrat pour les synthèses réalisées à pH initiaux de 8,5 et 9,5.

D'après le bilan de matières, les 2 composés solides formés correspondent bien à la rouille verte sulfatée (% Fe^{II} ~66%). Lorsque le pH initial passe de 8,5 à 9,5, la quantité de Fe^{II} soluble diminue fortement pour ne représenter que quelques pourcents de la quantité initiale.

Nous avons choisi de travailler avec une valeur initiale de 9,5 qui présente un bon compromis : la quantité de Fe^{II} soluble est négligeable ($\leq 8\%$) et en même temps, elle nous permet d'obtenir la rouille verte sulfatée sans prendre le risque d'avoir l'autre phase, la magnétite.

Au final, le protocole opératoire retenu est le suivant : 50 ml d'une solution de Na_2SO_4 ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) sont introduits dans une cellule électrochimique thermostatée à 25°C et mise sous argon pendant une dizaine de minutes. Ensuite, le pH est ajusté à 9,5 avec 0,17 ml d'une solution de NaOH 5 mol.L^{-1} . L'argon est arrêté et deux orifices sont ouverts à l'air immédiatement après avoir rajouté 0,5 ml d'une solution de Fe^{II} (FeCl_2 ou FeSO_4) 1 mol.L^{-1} .

Ces conditions correspondent à la courbe (b) de la Figure II-2. La rouille verte sulfatée est obtenue à 22 ± 1 mn et le potentiel correspondant est de $-550 \text{ mV} \pm 50 \text{ mV}$.

2.3. Synthèse de la chukanovite

La procédure de synthèse que nous avons choisie pour obtenir la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) a été mise au point au sein de l'équipe [2, 3]. Elle consiste à introduire 50 ml d'une solution de NaHCO_3 ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une cellule électrochimique thermostatée à 25°C et mise sous argon pendant une dizaine de minutes, avant d'ajuster le pH à 9. Ensuite, 0,5 ml d'une solution de Fe^{II} (FeSO_4 ou FeCl_2) sont ajoutés à la solution. La solution est maintenue sous argon pendant deux heures à 25°C ou 70°C . La synthèse peut être suivie par potentiométrie (Figure II-3). , mais ce n'est pas une obligation (pas de saut caractéristique).

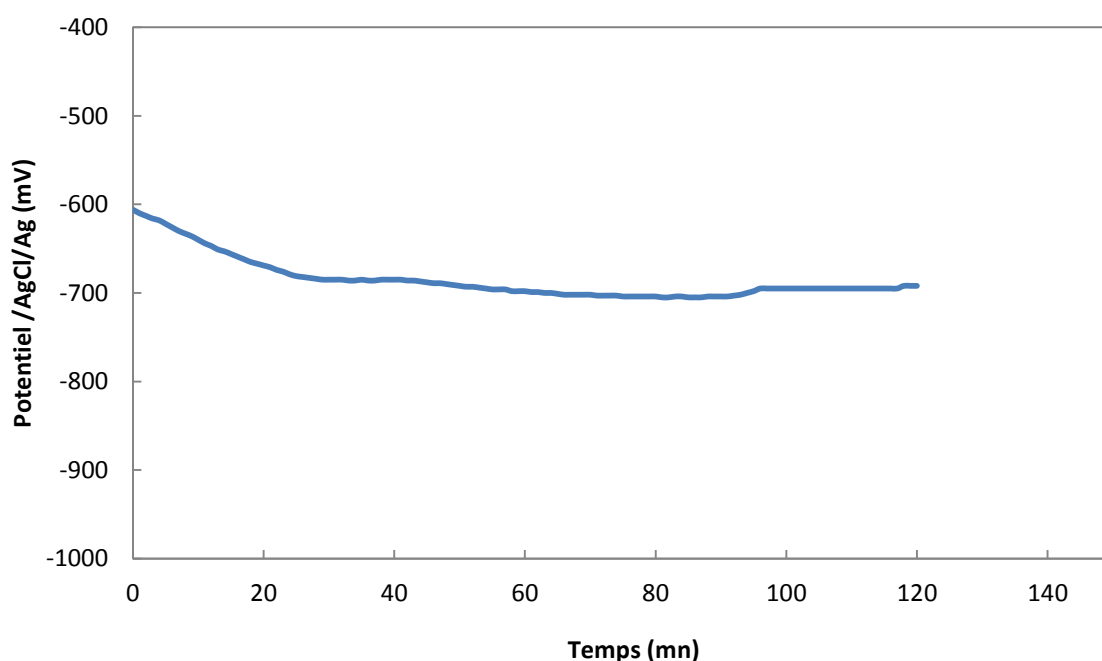


Figure II-3 : Evolution du potentiel lors de la synthèse de la chukanovite.

Dès l'ajout du Fe^{II} , un précipité de couleur vert très clair commence à se former. Le potentiel évolue peu et se stabilise au bout d'une vingtaine de minutes. Cette stabilisation est en accord avec l'absence de réaction rédox.

Nous avons choisi une durée de synthèse de deux heures qui nous permet d'obtenir des particules suffisamment développées pour les filtrer facilement.

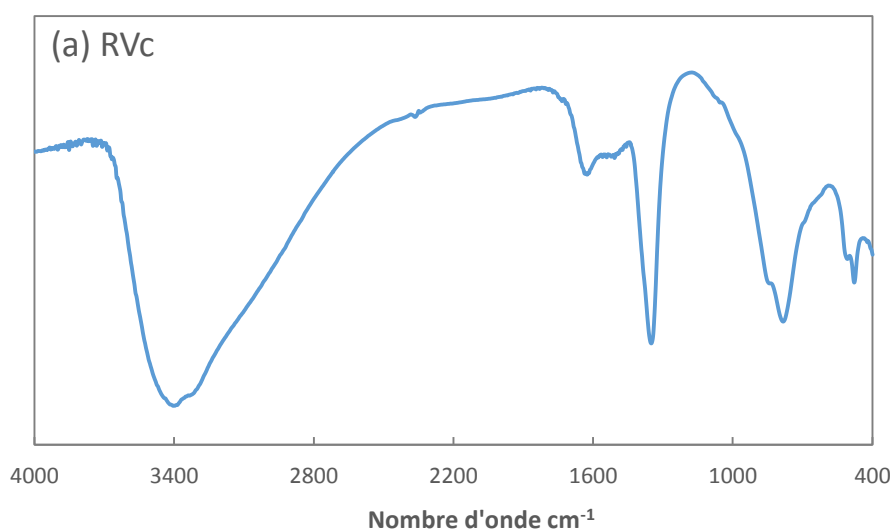
La suspension est acidifiée et dosée par KMnO_4 après deux heures afin de vérifier la quantité de Fe^{II} ; celle-ci reste proche de 100%.

2.4. Caractérisation des précurseurs inorganiques

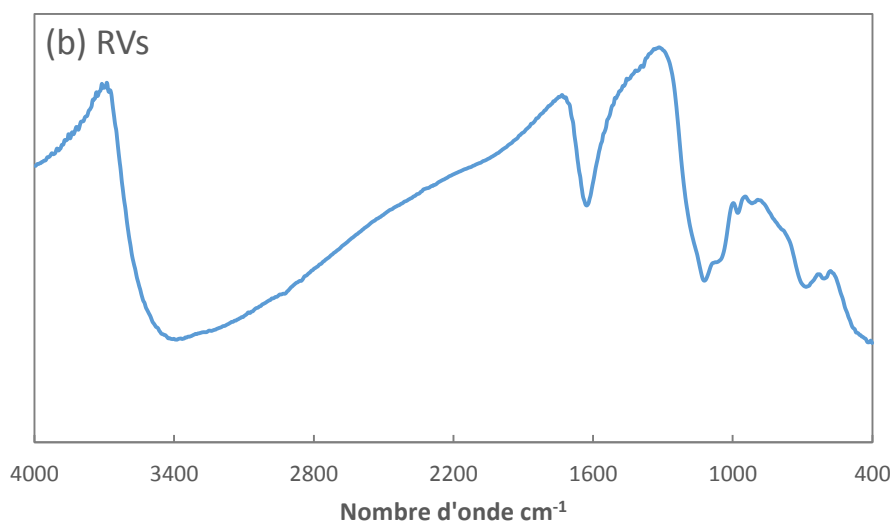
2.4.1. Caractérisation par FTIR

Les précurseurs inorganiques ont été caractérisés principalement par spectroscopie Infra-Rouge. Tous ces composés contiennent du Fe^{II} qui est susceptible de s'oxyder. Il faut prendre des précautions particulières en les manipulant : la filtration et le séchage se font sous argon et les pastilles de KBr doivent être préparées rapidement (durée inférieure à 1 minute) afin de limiter l'oxydation du composé par l'air. Une fois pastillé, le composé est protégé.

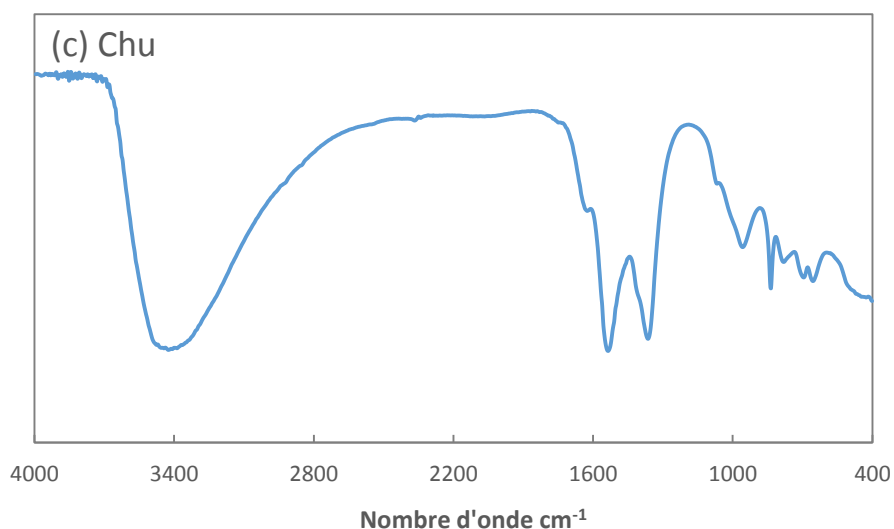
La Figure II-4 présente les spectres des 3 précurseurs inorganiques : rouille verte carbonatée, rouille verte sulfatée et chukanovite.



Bandes trouvées	Antony et coll.[1]	Attributions
450	476	Mode de déformation Fe-OH
490	508	
780	767	Mode de vibration $\nu_4(\text{CO}_3)$
850	853	Mode de vibration $\nu_2(\text{CO}_3)$
1350	1355	Mode de vibration $\nu_3(\text{CO}_3)$
1480	1470	
1640	1643	Mode de déformation OH $\delta(\text{H}_2\text{O})$
3420 large	2937 3131 3307 3414 3492	Mode de vibration $\nu\text{-OH}$



Bandes trouvées	Antony et coll. [1]	Attributions
480	477	Mode de vibration ν_2 (SO_4)
510	515	Mode de déformation Fe-OH
610	606	Mode de vibration ν_4 (SO_4)
700	700	
770	773	Mode de déformation Fe-OH
900	897	
1080	1102	Mode de vibration ν_3 (SO_4)
1130	1144	
1640	1644	Mode de déformation OH $\delta(\text{H}_2\text{O})$
3410 large	3263 3390 3469 3484	Mode de vibration ν -OH



Bandes trouvées	Erdoş et coll. [4]	Attributions
655	-	Mode de vibration ν_4 (CO_3)
695	690	
720	715	
-	760	
780	780	
840	840	Mode de vibration ν_2 (CO_3)
955	955	Mode de déformation δ -OH
1065	1066	Mode de vibration ν_1 (CO_3)
1365	1355	Mode de vibration ν_3 (CO_3)
1405	1400	
1540	1530	
1640	-	Mode de déformation OH $\delta(\text{H}_2\text{O})$
3430 large	3310 3450	Mode de vibration ν -OH

Figure II-4 : Spectres FTIR et tableaux des nombres d'onde des bandes de (a) la rouille verte carbonatée, (b) la rouille verte carbonatée et (c) la chukanovite.

Nous avons reporté dans les tableaux les bandes observées sur les spectres de la rouille verte carbonatée et sulfatée et nous les avons comparées aux bandes reportées par Legrand et coll. [1].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bandes caractéristiques relatives au groupement carbonate et sulfate. La position de ces bandes est retrouvée à $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Nous notons l'absence de bandes d'autres composés ferreux ou ferriques, ce qui confirme que la technique de synthèse utilisée nous permet d'obtenir des suspensions pures de rouille verte (carbonatée ou sulfatée).

Les bandes trouvées dans le spectre de la chukanovite correspondent à celles proposées par Erdos et coll. et Rémazeilles et coll., sauf la bande à 760 cm^{-1} [4, 5]. Il se peut que nous n'arrivions pas à la voir car elle est confondue avec la bande à la position 780 cm^{-1} .

Nous retrouvons bien les spectres caractéristiques des deux rouilles vertes et de la chukanovite ; ces méthodes de synthèse donnent donc les composés visés, avec de plus, des particules de tailles adaptées pour permettre une filtration aisée et envisager une bonne interaction avec les sels métalliques.

2.4.2. Aspect et masse

Les rouilles vertes et la chukanovite ont une couleur vert foncé après filtration. Durant le séchage à l'air, ils changent de couleur, le vert vire à l'orange.

Les 3 composés ont été pesés après filtration et séchage. Les masses expérimentales trouvées sont proches des masses théoriques comme le montre le Tableau II-2:

Composés	Formules chimiques	Masse Molaire	Masse théorique (mg)	Masse expérimentale (mg)
Rouille verte carbonatée	$[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O})]$	635 [2] , [1]	52,9	52 ± 2
Rouille verte sulfatée	$[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{O})]$	779 [6], [7]	64,9	62 ± 2
Chukanovite	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	207 [5]	51,7	50 ± 2

Tableau II-2 : Masses théoriques et expérimentales des précurseurs inorganiques.

La masse molaire de la rouille verte carbonatée varie selon les hypothèses, de 635 g.mol^{-1} si on considère la formule avec 2 molécules d'eau, à 653 g.mol^{-1} [8] si on considère qu'il y en a 3. En se basant sur les études effectuées au laboratoire, les résultats trouvés valideraient plutôt la première hypothèse. La masse molaire de 635 g.mol^{-1} a été prise pour les calculs suivants.

Les mesures de masse montrent que nos conditions de synthèse nous permettent d'obtenir la quasi-totalité du fer dans les composés visés et ainsi de limiter la présence de fer à l'état soluble.

3. Synthèse des nanohybrides

La synthèse des nanohybrides est obtenue en faisant réagir les suspensions de précurseurs inorganiques avec un volume d'une solution contenant le sel métallique afin de former des nanoparticules métalliques.

Pour cela, on commence tout d'abord par synthétiser le précurseur inorganique comme expliqué précédemment. Ensuite, sans changer de montage, la quantité souhaitée du précurseur métallique est ajoutée à la suspension :

- après le saut de potentiel observé généralement vers -550 mV/AgCl/Ag pour les rouilles vertes,
- après deux heures de vieillissement dans le cas de la chukanovite.

La cellule est maintenue sous argon pour ne voir en potentiométrie que l'effet du sel métallique sur l'oxydation du Fe^{II}. Après une vingtaine de minutes d'interaction, la suspension est filtrée. La poudre obtenue est foncée : allant du vert foncé pour les échantillons (RVc+ métal) jusqu'au noir pour les échantillons (RVs + Argent) par exemple.

L'interaction entre le Fe^{II} de la RVc, RVs ou chukanovite et le sel métallique se fait selon les réactions d'oxydoréduction schématiques suivantes :



Le sel métallique est ajouté avec différents ratios d'oxydation. Ce ratio sera inférieur, supérieur ou égal à la quantité stœchiométrique calculée à partir de la quantité de Fe^{II} disponible : 333 µmol de Fe^{II} pour les rouilles vertes (étant donné que 1/3 de la quantité initiale de Fe^{II} a été oxydé) et 500 µmol pour la chukanovite.

Le Tableau II-3 présente les solutions, volumes et ratios molaires utilisés :

Espèce	Sel (concentration mol.L ⁻¹)	Volume	Ratio
Or^{III}	KAuCl ₄ (0,05 mol.L ⁻¹)	[110µl, 4445µl]	$R_{\text{Au}} = \frac{3n(\text{Au}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = [0,05 - 2]$
Platine^{IV}	H ₂ PtCl ₆ (0,025 mol.L ⁻¹)	[166µl, 6666µl]	$R_{\text{Pt}} = \frac{4n(\text{Pt}^{\text{IV}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = [0,05 - 2]$
Argent^I	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (0,1 mol.L ⁻¹) + NH ₃ 0,5 mol.L ⁻¹	[166µl, 6666µl]	$R_{\text{Ag}} = \frac{n(\text{Ag}^{\text{I}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = [0,05 - 2]$

Tableau II-3 : Solutions, volumes et ratios molaires utilisés pour les synthèses de nanohybrides.

Le sel ferreux utilisé pour toutes les interactions avec l'argent est le sulfate de fer (FeSO_4) et non le chlorure de fer (FeCl_2), afin d'éviter la précipitation de AgCl (s).

Pour les interactions mettant en jeu l'argent avec le précurseur inorganique, l'espèce soluble contenant l'argent au degré d'oxydation +I est le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Ce complexe étant plus stable en milieu moyennement alcalin, évite la précipitation de AgOH (s), Ag_2CO_3 (s) ou Ag_2SO_4 (s).

3.1. Etude des nanohybrides Au-exRVc, Ag-exRVc et Pt-exRVc

3.1.1. Suivi potentiométrique

Dans cette partie, nous présentons les nanohybrides obtenus à partir de la rouille verte carbonatée. La Figure II-5 montre les courbes de suivi potentiométrique de l'interaction de la rouille verte carbonatée avec les sels d'or, d'argent et de platine pour des ratios en défaut ($R < 1$) et en excès ($R > 1$). La mesure des potentiels est prise toutes les minutes. L'instant $t=0$ correspond au moment où on ajoute le sel métallique à la suspension de rouille verte.

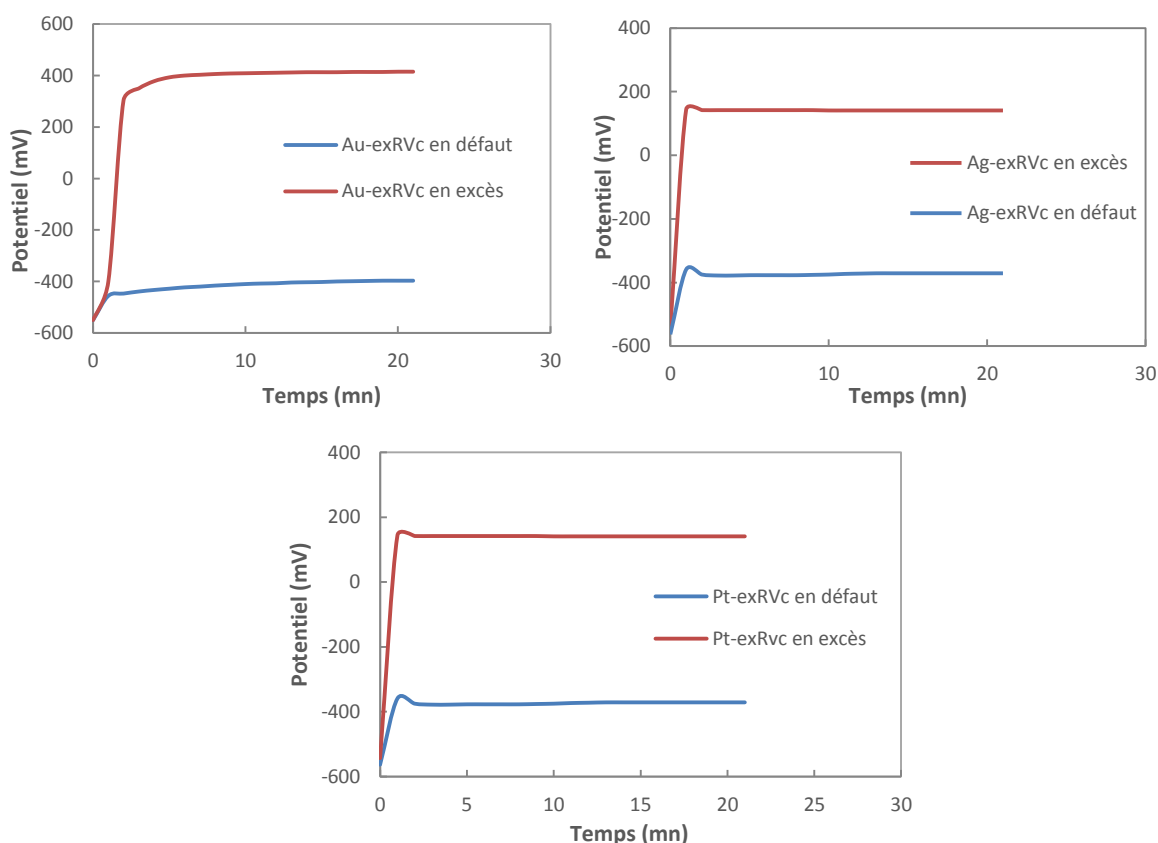


Figure II-5 : Suivis potentiométriques après interaction de la RVc avec les complexes (a) d'or, (b) d'argent et (c) de platine.

Les interactions mettant en jeu un ratio d'oxydation inférieur à 1 pour les 3 métaux, présentent une petite augmentation du potentiel, suite à l'ajout du sel, puis un palier de potentiel qui demeure

réducteur, aux environs de -400 mV. Cette valeur basse est cohérente avec les espèces présentes dans le milieu ; elle témoigne d'équilibres impliquant du Fe^{II} et du Fe^{III} .

Pour les courbes représentant un ratio >1 , le potentiel augmente très rapidement pour atteindre un palier dès la première minute, ce qui suggère que la réaction est quasi instantanée. Le dosage du Fe^{II} immédiatement après l'introduction du sel métallique (l'acidification dure 30 secondes) valide la rapidité de la réaction. Le volume équivalent est égal à 0 indiquant qu'au bout d'une minute, la réaction est bien terminée.

Pour les interactions mettant en jeu des rapports d'oxydation ($R_{\text{métal}} > 1$), la rouille verte est complètement consommée et il ne reste dans la suspension que le sel métallique en équilibre avec les particules métalliques formées. Le Tableau II-4 fait le bilan des réactions et des équations de Nernst correspondantes :

E° mV/(AgCl/Ag)	Réaction	Equations de Nernst	
800	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}^0 + 4\text{Cl}^-$	$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0} = E^0 + \frac{0,06}{3} \log\left(\frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4}\right)$	Eq II-4
150	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 1\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + 2\text{NH}_3$	$E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0} = E^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}\right)$	Eq II-5
520	$\text{PtCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}^0 + 6\text{Cl}^-$	$E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}^0} = E^0 + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{PtCl}_6^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^6}\right)$	Eq II-6

Tableau II-4 : Potentiels standards des couples de sels métalliques et réactions rédox correspondantes.

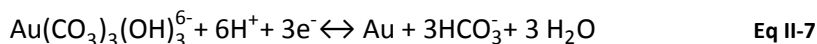
D'après les équations, les potentiels attendus au palier devraient être proches des potentiels standard E^0 des couples.

C'est le cas notamment du Ag-ex-RVc, le potentiel obtenu après interaction (140 mV/AgCl/Ag) est cohérent avec la valeur théorique (150 mV/AgCl/Ag) pour les différentes interactions en excès (non représentées ici).

Par contre, les potentiels finaux après interaction avec l'or (400 mV/AgCl/Ag) ou le platine (140 mV/AgCl/Ag) ne correspondent pas aux valeurs des couples attendus. Cette différence montre que d'autres systèmes rédox sont mis en jeu.

Des études de l'évolution du potentiel d' AuCl_4^- en fonction du pH, en milieu chlorure et carbonate ont été effectuées afin d'identifier les espèces prédominantes en solution (résultats présentés en Annexe D).

Les courbes montrent qu'il y a bien formation de différents complexes dépendant du pH et de la composition de la solution. Ainsi, pour une solution NaHCO_3 ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) à un pH autour de 9,5, l'espèce Au^{III} prédominante pourrait être le complexe $\text{Au}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^{6-}$. En effet, la pente de la droite E-pH, dans le domaine de pH 8,5 à 10,5, est de -0,12V, correspondant à la réaction rédox suivante :



L'équation de Nernst correspondante est :

$$E_{\text{Au}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^{6-}/\text{Au}^0} = E^0 + \frac{0,06}{3} \log\left(\frac{[\text{Au}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^{6-}] \times [\text{H}^+]^6}{[\text{HCO}_3^-]^3}\right) \quad \text{Eq II-8}$$

A partir de cette équation de Nernst et supposant que l'activité des espèces solubles est égale à la concentration, nous proposons une expression du potentiel standard apparent du couple $\text{Au}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^{6-}/\text{Au}$:

$$E'^0 = 1,91 - 0,12 \text{ pH} \quad \Rightarrow \quad E'^0 = 0,77 \text{ V à pH}=9,5. \quad \text{Eq II-9}$$

La formation de complexes autres que PtCl_6^- est également envisageable pour l'espèce Pt^{IV} . Cependant, nous n'avons pas étudié ces espèces car c'est un autre phénomène qui explique la faible valeur du potentiel obtenue à la fin de l'interaction (-200 mV) : bien que le sel métallique soit introduit en excès, il semblerait que la réaction n'avance que partiellement, même après plus d'une heure.

Toutes les interactions sont arrêtées après 20 minutes et les solides sont filtrés, rincés plusieurs fois avec de l'eau permutée, séchés à l'air, pesés et conservés dans un flacon en verre avant caractérisation ou utilisation (Appareillage présenté en Annexes E).

3.1.2. Caractérisation par DRX

Des analyses par diffraction des Rayons X ont été effectuées sur les produits d'interaction de la rouille verte carbonatée avec les sels métalliques afin de confirmer la présence du métal.

La Figure II-6 présente les résultats de ces analyses :

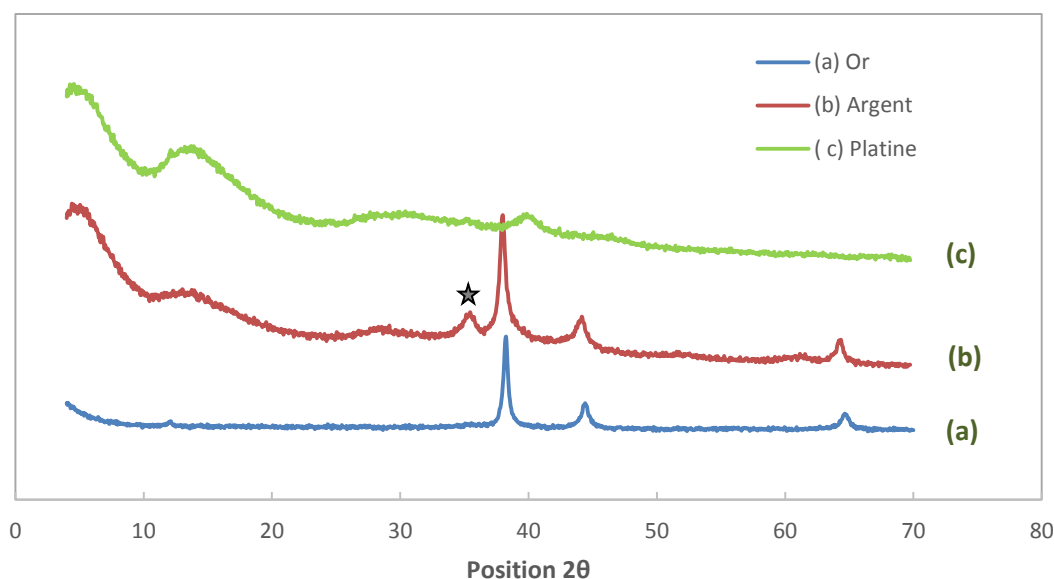


Figure II-6 : Diffractogrammes des produits d'interaction de la RVC avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine (Pas = 0,05°).

La présence du métal dans les 3 nanohybrides est mise en évidence par leurs raies de diffraction caractéristiques. Le Tableau II-5 présente les positions de ces raies et les tailles de cristallites calculées à partir de l'équation de Scherrer (Eq II-10) sur la raie la plus intense (1 1 1) :

$$s = \frac{0,89 \times \lambda}{B \times \cos\theta} \quad \text{Eq II-10}$$

s, taille des particules (nm), λ , longueur d'onde des rayons X (nm), B, largeur à mi-hauteur de la raie (rad) et θ , angle de Bragg.

Métal	Plans de diffractions	Position 2θ (degré °)	Taille des cristallites (nm)
Or	(1 1 1)	38,2	22,5 ± 5 nm
	(2 0 0)	44,4	
Argent	(1 1 1)	38,1	14,8 ± 5 nm
	(2 0 0)	44,2	
Platine	(1 1 1)	39,8	3,4 ± 2 nm
	(2 0 0)	46,2	

Tableau II-5 : Positions 2θ (Cu Kα) des raies correspondant à l'or, l'argent et le platine.

Les raies de l'or et de l'argent sont plus intenses et plus fines que pour le platine, donnant par le calcul, des nanocristallites d'or et d'argent de tailles plus importantes (22,5 ± 5nm et 14,8 ± 5nm respectivement) que les nanoparticules de platine (3,4 ± 2 nm).

Nous notons la présence d'une raie à $2\theta = 35,65^\circ \pm 0,02$ sur le diagramme (Figure II-6.b), qui pourrait correspondre à du NaCl. La présence de cette espèce pourrait résulter d'une contamination lors de la manipulation de l'échantillon au cours du rinçage ou de l'analyse.

Par ailleurs, une raie à $2\theta = 12,05^\circ \pm 0,02$ est observée dans le diagramme (a). Selon la littérature, cette raie est attribuée au produit d'oxydation à l'état solide de la rouille verte carbonatée, exRVc [2, 9]. Elle correspond à la distance interréticulaire entre les plans successifs de cations Fe^{3+} présents dans les feuillets d'octaèdres. L'oxydation à l'état solide provoque un désordre dans la structure et seuls ne subsistent que quelques fragments de plans de diffraction gardant un ordre à courte distance, ce qui explique la très faible intensité. Cette raie n'est pas visible sur les deux diagrammes (b) et (c). Elle est masquée par un artefact aux bas angles, dû à l'appareillage.

Taille des cristallites :

Les diffractogrammes des produits d'interaction de la rouille verte carbonatée avec l'or ont été analysés et la taille des cristallites a été calculée pour différents ratios R_{Au} à partir des deux raies (1 1 1) et (2 0 0), en utilisant la formule simplifiée de Scherrer.

La Figure II-7 présente l'évolution de la taille des cristallites d'or en fonction du ratio R_{Au} .

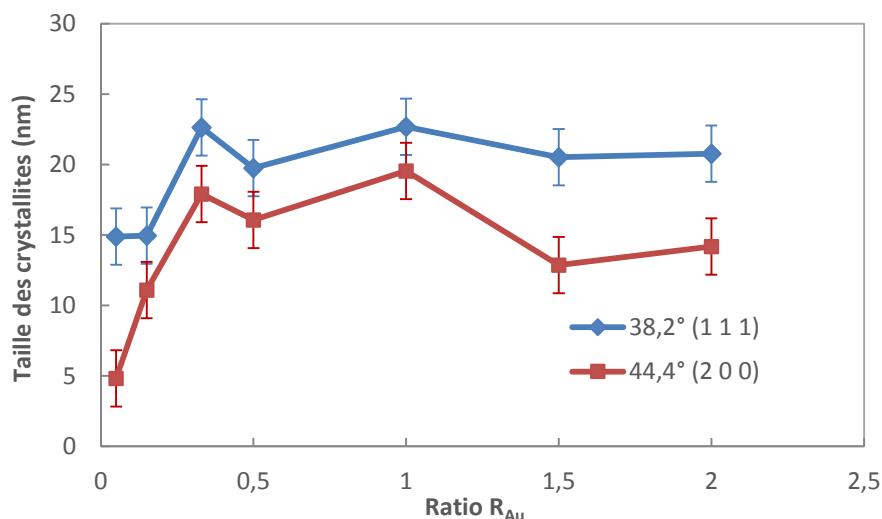


Figure II-7 : Taille des cristallites d'or en fonction de R_{Au}

La taille des cristallites est comprise entre 5 et 23 nm. Son évolution en fonction du ratio est similaire pour les deux raies : la taille augmente jusqu'au ratio 0,25 puis elle semble atteindre un palier. Les valeurs sont plus petites pour la raie (2 0 0), ce qui pourrait indiquer que la croissance des cristallites est favorisée dans la direction (1 1 1).

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les phases cristallisées et de mettre en évidence la présence de nanoparticules d'or, d'argent et de platine.

3.1.3. Caractérisation par FTIR

La partie inorganique étant amorphe ou très peu cristallisée d'après les diffractogrammes, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge afin de l'étudier plus finement. La Figure II-8 présente les spectres FTIR des nanohybrides obtenus. Nous présentons pour chaque type de nanohybride un échantillon en défaut ($R < 1$, puis complément d'oxydation par contact avec l'air) et un échantillon en excès ($R > 1$).

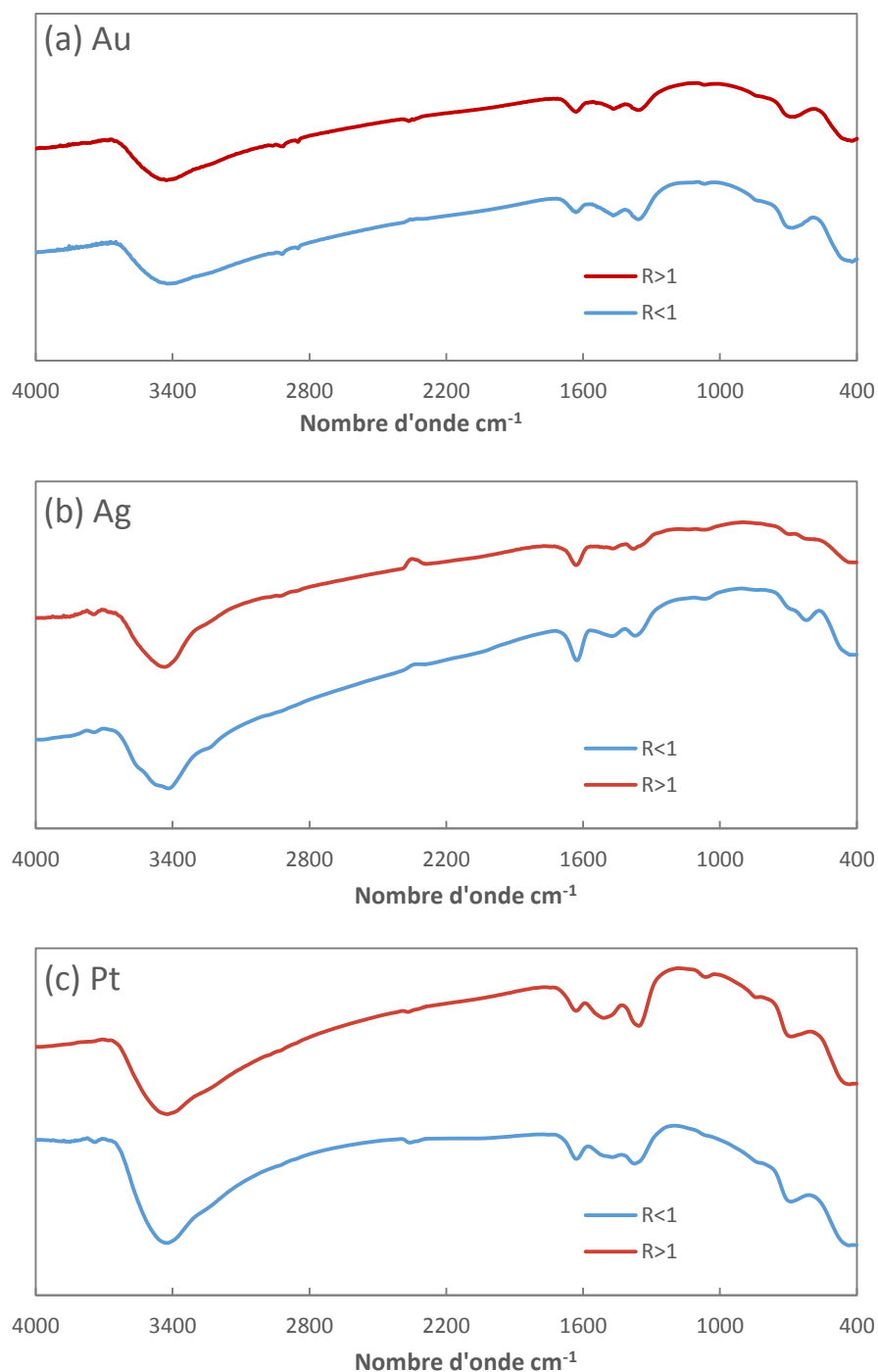
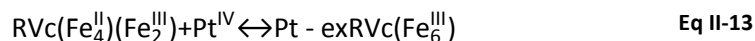
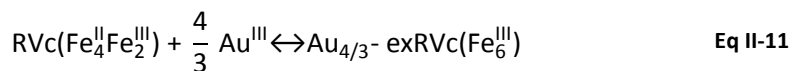


Figure II-8 : Spectres FTIR des produits d'interaction de la RVC avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine.

Tout d'abord, nous constatons que la ligne de base de tous les spectres obtenus est abaissée. Ceci résulte d'une absorption sur l'ensemble du domaine due à la présence des nanoparticules métalliques.

Ces spectres présentent les bandes suivantes : les modes de vibration de la liaison O-H dans le domaine 3000-3500 cm^{-1} , la bande de vibration de l'eau pH_2O à 1650 cm^{-1} , les bandes de vibration des carbonates νCO_3 à 1530, 1485 et 1350 (ν_3), 1065 (ν_1), 850 (ν_2) et 695 (ν_4), et les vibrations de la liaison Fe-O à 400-500 cm^{-1} . Ces bandes correspondent au composé ferrique résultant de l'oxydation de la rouille verte à l'état solide, exRVc [1]. L'interaction de la rouille verte avec les sels métalliques est une oxydation qui se fait donc à l'état solide, c'est-à-dire que la rouille verte se transforme en un composé ferrique sans passage par la solution. Nous notons également l'absence de phases ferriques telles que la lépidocrocite ou la goethite, ce qui écarte donc toute oxydation via la solution, par dissolution de la rouille verte, oxydation puis reprecipitation. En fait, l'oxydation, même si elle n'est pas complète (cas où $R < 1$ ou cas du platine quel que soit R), est suffisamment « violente » et s'oriente exclusivement vers le processus d'oxydation à l'état solide.

A partir de ces résultats, nous pouvons écrire de façon plus précise les réactions de formation des nanohybrides, selon les équations schématisées suivantes :



Pour plus de commodité, les nanohybrides pourront être également notés Au-exRVc, Ag-exRVc et Pt-exRVc.

3.1.4. Evolution de la masse

La partie inorganique et la partie métallique ont été caractérisées ; nous nous intéressons ici à la réaction entre la rouille verte carbonatée et les sels de métaux. Cette réaction est très favorisée d'un point de vue thermodynamique, compte tenu de la différence de potentiel, mais nous souhaitons savoir si au bout d'une vingtaine de minutes (le temps de la réaction), tout le sel métallique se transforme en métal.

Pour ce faire, nous avons pesé les nanohybrides après filtration et séchage. Nous comparons ces valeurs aux masses théoriques qu'on devrait obtenir si on considère que tout le métal formé se trouve dans la phase solide. La valeur (52,6 mg) a été prise pour $R_{\text{Au}} = R_{\text{Ag}} = R_{\text{Pt}} = 0$. Cette valeur correspond à la masse théorique du composé exRVc ($M_{\text{molaire}} = 631 \text{ g.mol}^{-1}$, considérant la formule $\text{Fe}_6^{\text{III}} \text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{CO}_3$). Il est possible de synthétiser ce composé en laissant évoluer à l'air la rouille

verte carbonatée ou en ajoutant un oxydant très soluble tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : la valeur expérimentale obtenue est $52 \pm 0,5$ mg.

Les valeurs de masses théoriques des nanohybrides à un ratio donnée (notées $m_{th}(R_{m\acute{e}tal})$) ont été calculées à partir la valeur théorique (52,6 mg) et en tenant compte du ratio et de la masse molaire du métal.

Le calcul se fait comme suit :

$$\text{Pour } R_{m\acute{e}tal} < 1 \quad m_{th}(R_{m\acute{e}tal}) = 52,6 + R_{m\acute{e}tal} * m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} \quad \text{Eq II-14}$$

$$\text{Pour } R_{m\acute{e}tal} \geq 1 \quad m_{th}(R_{m\acute{e}tal}) = 52,6 + 1 * m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} \quad \text{Eq II-15}$$

La masse théorique maximale (notée $m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}}$) est calculée dans le Tableau II-6 :

Métal	$m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} = n_{(m\acute{e}tal)} * M_{(m\acute{e}tal)}$	Valeur numérique (mg)
Or	$= 111,1 \cdot 10^{-6} \times 197$	21,8
Argent	$= 333,3 \cdot 10^{-6} \times 108$	36,0
Platine	$= 83,3 \cdot 10^{-6} \times 195$	16,2

Tableau II-6 : Calcul des masses théoriques maximales des nanoparticules métalliques.

La Figure II-9 présente les évolutions des masses des nanohybrides (a) Au-exRVc, (b) Ag-exRVc et (c) Pt-exRVc en fonction du ratio stoechiométrique.

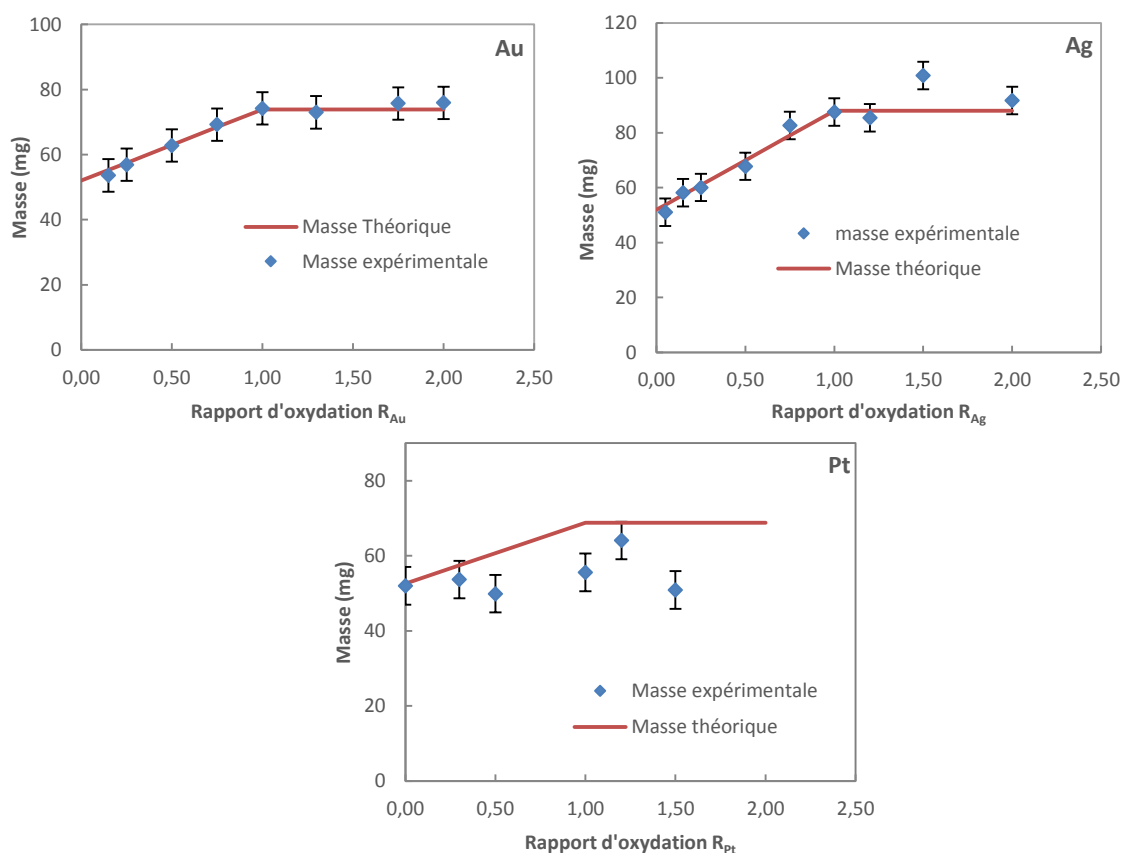


Figure II-9 : Evolution des masses des nanohybrides (a) Au-exRVc, (b) Ag-exRVc et (c) Pt-exRVc.

Les masses des nanohybrides Au-exRVC et Ag-exRVC suivent bien les segments des masses théoriques, ce qui prouve que nous arrivons à récupérer tout le métal dans la partie solide.

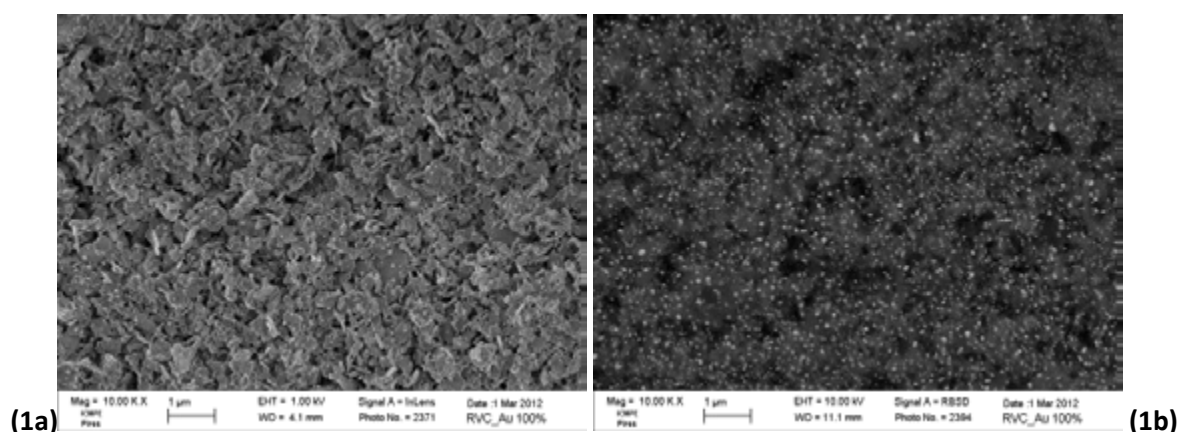
Pour les nanohybrides contenant le platine, nos valeurs sont largement en dessous des valeurs escomptées. Certaines interactions avec un ratio $R_{Pt} < 1$, montrent que la masse obtenue est inférieure à celle de la rouille verte oxydée. Ce constat ne fait que confirmer les conclusions tirées à partir des courbes potentiométriques présentées précédemment. La réactivité du platine IV est très limitée comparée à l'argent et à l'or. Le transfert de 4 électrons pour former les nanoparticules métalliques semble être très difficile. Il se peut qu'il y ait d'autres réactions qui se font en parallèle : la formation de complexes avec les carbonates, ou encore la transformation du Pt^{IV} en Pt^{II} qui pourrait être moins réactif.

Quelques synthèses ont été arrêtées 1 mn après l'ajout du sel métallique. Les masses trouvées après filtration et séchage sont proches des droites théoriques pour l'or et l'argent, ce qui confirme que la réaction est excessivement rapide. Nous n'avons pas cherché à déterminer la valeur exacte de la constante cinétique car ce qui nous intéressait était simplement de valider que la réaction était quasi-complète en quelques minutes. De plus, la réaction étant tellement rapide, il aurait été très difficile de déterminer la constante cinétique, avec une approche expérimentale classique.

3.1.5. Caractérisation par MEB

Plusieurs échantillons ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer la morphologie des nanohybrides et la distribution de tailles des nanoparticules sur l'ensemble de l'échantillon Figure II-10.

Vue d'ensemble à grossissement $\times 10k$:



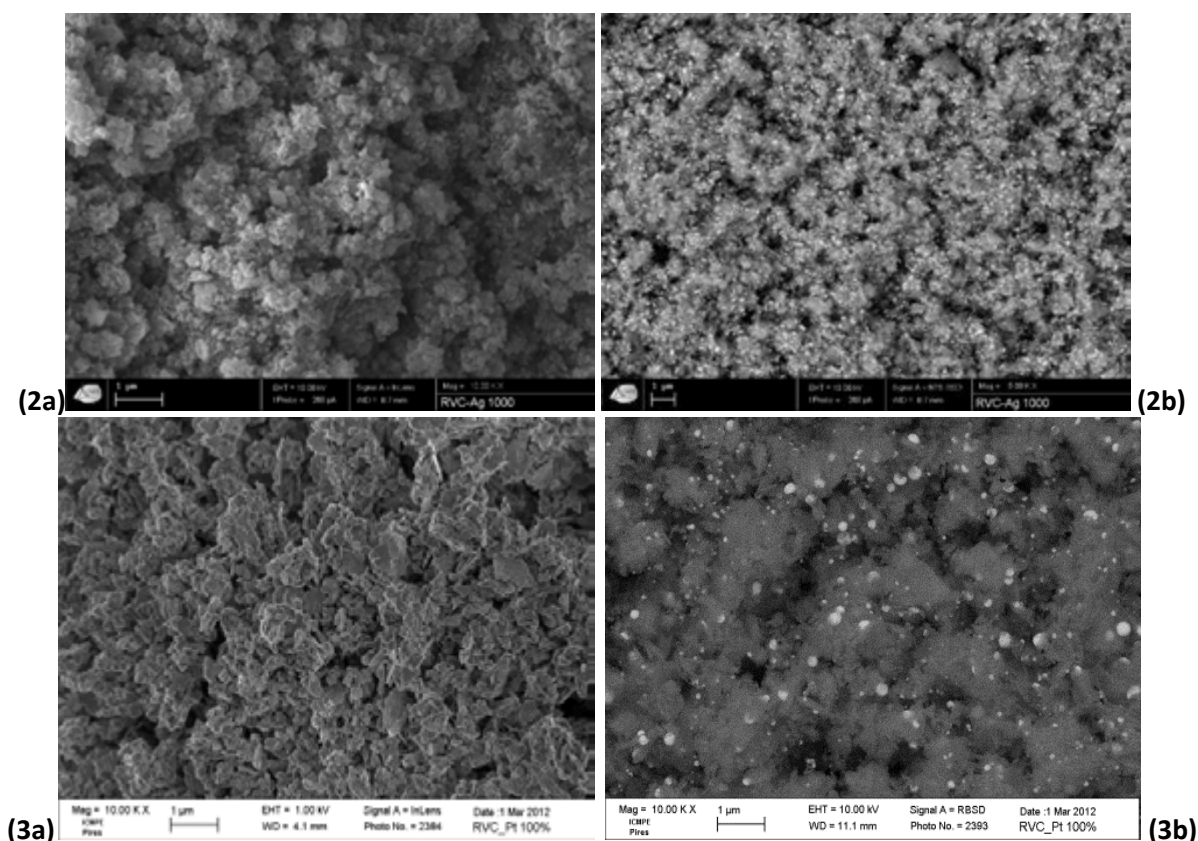


Figure II-10 : Clichés MEB de (1a) Au-exRVC en direct, (1b) Au-exRVC en rétrodiffusé, (2a) Ag-exRVC en direct, (2b) Ag-exRVC en rétrodiffusé, (3a) Pt-exRVC en direct et (3b) Pt-exRVC en rétrodiffusé.

La Figure II-10 présente des clichés MEB à grossissement $\times 10K$ des 3 nanohybrides, Au-exRVC, Ag-exRVC et Pt-exRVC à un ratio stoechiométrique $R_{Au} = R_{Ag} = R_{Pt} = 1$. Chaque nanohybride est pris en mode direct « In-lens » (a) et en mode rétrodiffusé (b).

Les images (1a), (2a) et (3a) nous montrent la morphologie générale des nanohybrides ; nous y voyons des particules plates de forme hexagonale, un peu abîmées sur les côtés à cause de l'agitation de la suspension au cours de la synthèse, de l'oxydation et du broyage. Il s'agit de la partie inorganique du nanohybride (exRVC) qui conserve la même morphologie que la rouille verte (RVC), après l'oxydation à l'état solide [2]. Les nanoparticules formées sur le support inorganique ne sont pas bien discernées des particules inorganiques sur les images topographiques, sauf pour l'or (1a). Le mode rétrodiffusé, nous permet de mieux mettre en évidence les nanoparticules métalliques, par effet de contraste de densité électronique. Les nanoparticules de métaux nobles Au, Ag ou Pt apparaissent ainsi en plus clair, compte tenu de leurs numéros atomiques plus élevés, par rapport à la matrice inorganique constituée de fer, oxygène, carbone et hydrogène. Les clichés (1b), (2b) et (3b) nous permettent d'avoir une idée sur la distribution de ces nanoparticules. Les nanoparticules d'or et d'argent sont beaucoup plus petites et réparties de façon plus homogène que les nanoparticules de platine.

Influence du ratio sur la taille des particules :

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du ratio R sur l'évolution de la taille des nanoparticules. Les figures Figure II-11, Figure II-12 et Figure II-13 présentent les clichés MEB des nanohybrides Au-exRVC, Ag-exRVC et Pt-exRVC à 3 ratios stoechiométriques différents ($R < 1$, $R = 1$ et $R > 1$).

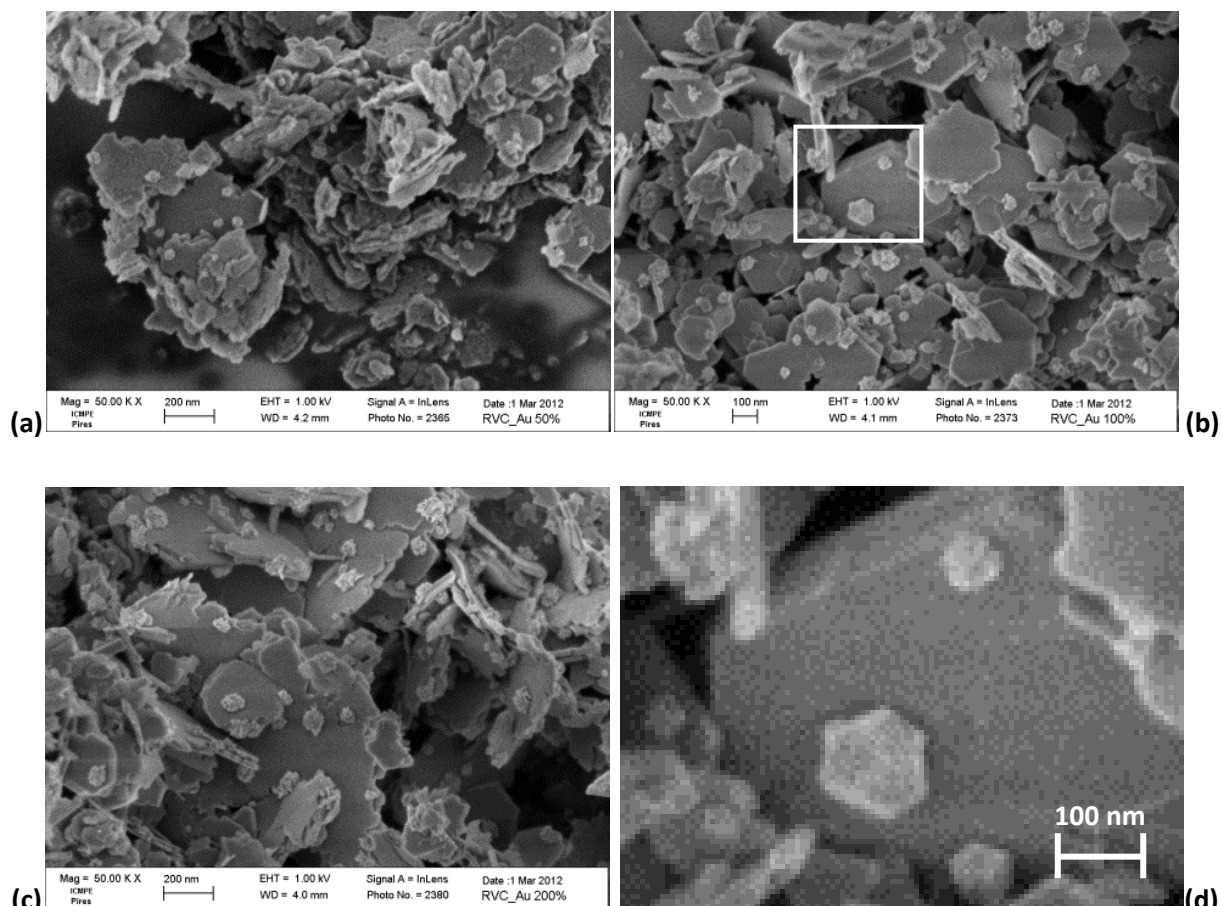


Figure II-11 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVC (a) $R_{Au}=0,5$, (b) $R_{Au} = 1$, (c) $R_{Au} = 2$ et (d) Grossissement du cliché (b)

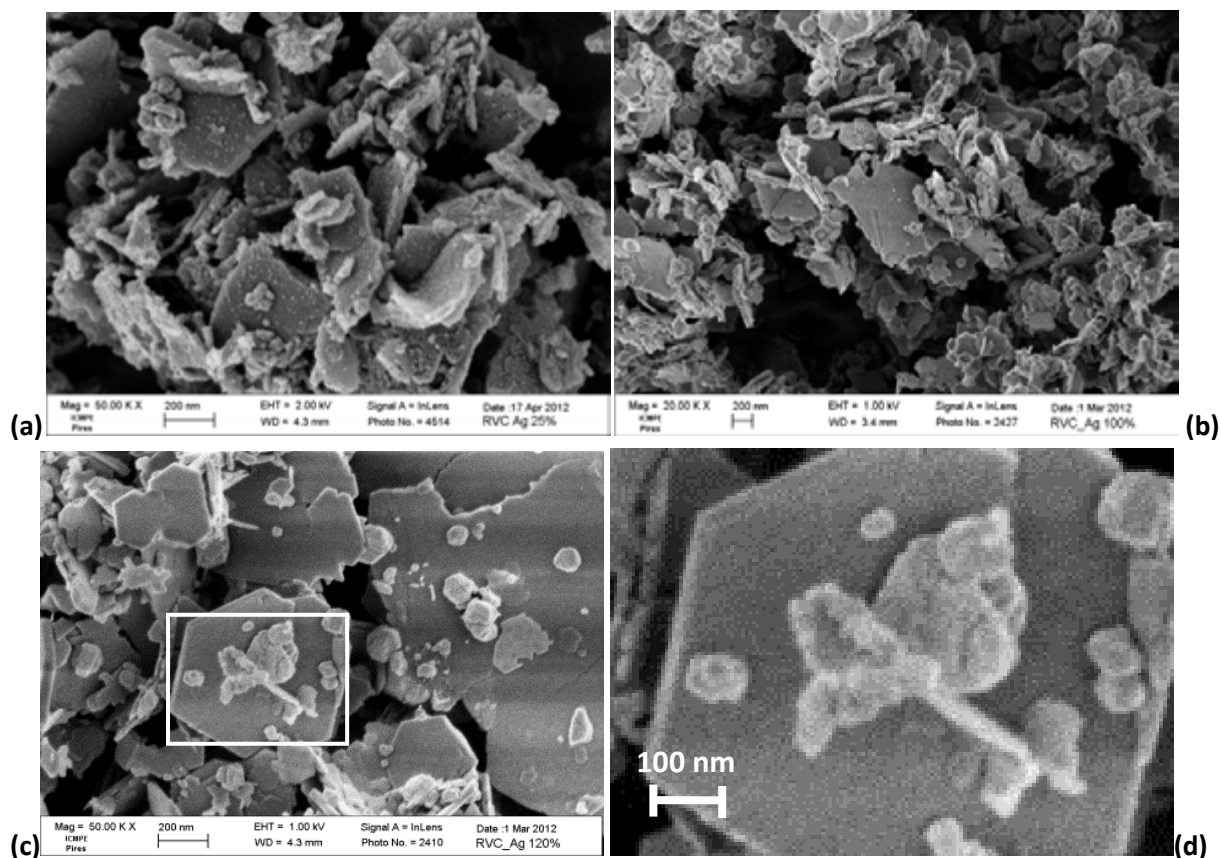


Figure II-12 : Clichés MEB des nanohybrides Ag-exRVC (a) $R_{Ag}=0,25$, (b) $R_{Ag}=1$, (c) $R_{Ag}=1,2$ et (d) Grossissement du cliché (c)

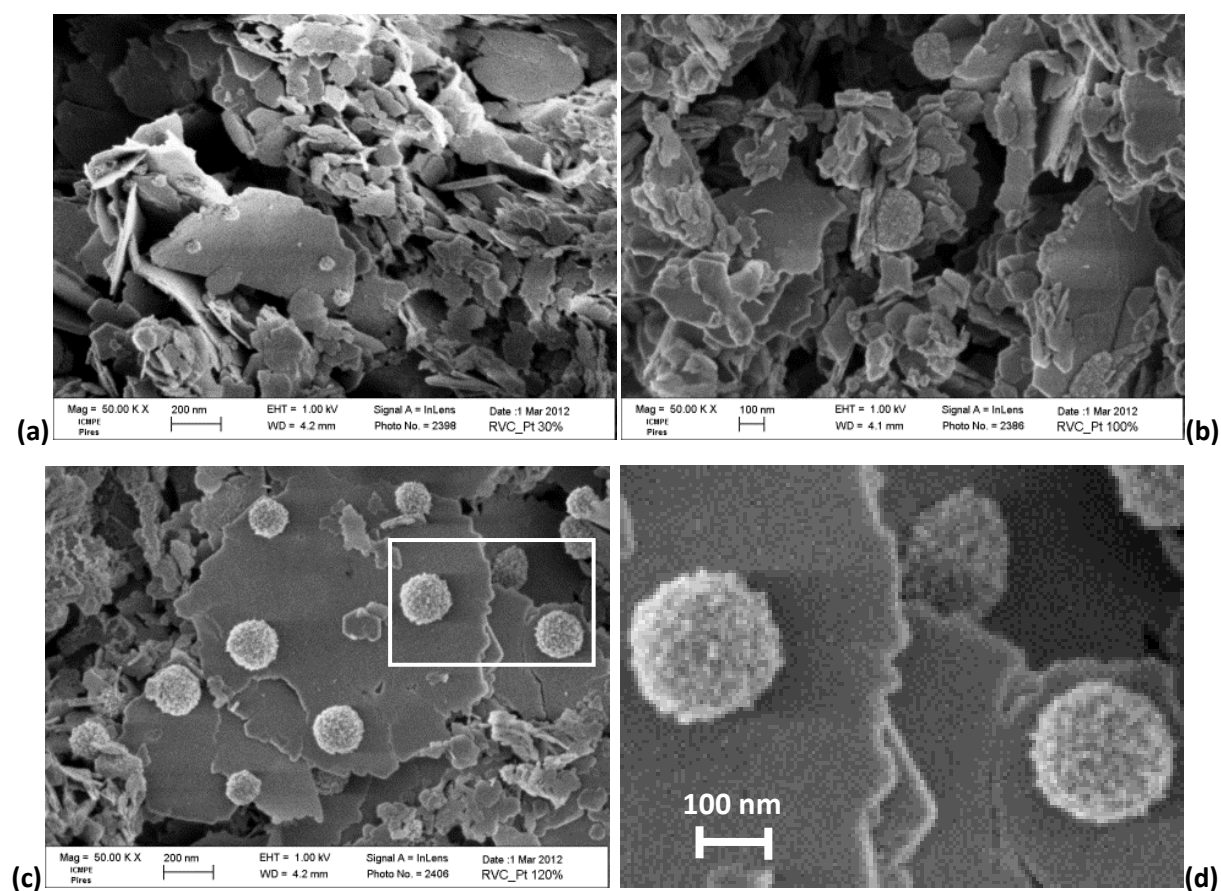


Figure II-13 : Clichés MEB des nanohybrides Pt-exRVC (a) $R_{Pt}=0,3$, (b) $R_{Pt}=1$, (c) $R_{Pt}=1,2$ et (d) Grossissement du cliché (c)

Ces clichés à un grossissement plus important nous permettent d'observer de plus près la morphologie des nanohybrides obtenus. Tout d'abord, la partie inorganique est formée de particules d'exRVc ayant en moyenne une largeur de quelques centaines de nanomètres et une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Les nanoparticules métalliques sont toujours contactées à une particule inorganique, indiquant clairement que la nucléation a bien lieu en surface de la rouille verte, et que c'est à partir de là que se fait la croissance. La forme des nanoparticules métalliques, généralement plutôt ramassée, et leur disposition varient d'un métal à l'autre. Sur les clichés des Au-exRVc, l'or se dépose sous forme d'agglomérats de quelques dizaines de nanomètres, constitués de nano-cristaux ayant des tailles d'environ 20 nm. Ces tailles de cristallites sont en cohérence avec les dimensions trouvées précédemment à partir des largeurs de raies de diffraction (22 nm). Plus la particule inorganique de départ est grande, plus il y a de nanoparticules. Ce résultat pourrait suggérer que la nucléation du métal se fait en respectant une certaine densité surfacique, en lien avec la disponibilité du Fe^{II} .

Sur les clichés de microscopie des nanohybrides d'argent, nous observons la présence de nanoparticules d'argent moins agglomérées que les nanoparticules d'or. Les nanocristallites formant ces agglomérats semblent avoir des tailles d'une dizaine de nanomètres qui sont également en cohérence avec la valeur calculée par la formule de Scherrer (14 nm).

En ce qui concerne les nanohybrides Pt-exRVc, nous avons constaté que la distribution des nanoparticules de platine est moins homogène que dans le cas de l'or et de l'argent. En effet, de nombreuses particules de rouilles vertes ne comportent pas de nanoparticules de platine. Dans certaines zones, on peut observer de gros îlots hémisphériques de 100 à 200 nanomètres composés de nanoparticules beaucoup plus petites en taille (quelques nanomètres). Cette taille est en cohérence avec la valeur calculée par la formule de Scherrer (3,5 nm). La ségrégation observée pourrait s'expliquer par le fait que les particules inorganiques portant ces agrégats de platine ont des masses beaucoup plus élevées que les autres et ont tendance à sédimenter plus rapidement lors de la filtration. Les particules de platine sont beaucoup plus visibles à un ratio élevé ($R_{\text{Pt}} = 1,2$).

Densité de surface et distribution des tailles des nanoparticules :

Afin d'avoir des données plus précises sur l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du ratio, nous avons extrait des répartitions de taille de particules sur $1 \mu\text{m}^2$, seulement à partir des clichés de microscopie des nanohybrides Au-exRVc et Ag-exRVc. (Figure II-14 et Figure II-15) ; ce choix a été motivé par le meilleur rendu visuel par rapport aux autres nanohybrides.

Au-exRVc

A partir de la Figure II-14, nous constatons que la densité surfacique (nombre de particules par μm^2) ne semble pas être très affectée par l'augmentation du ratio. En revanche, la taille moyenne des

particules augmente : elle est de $36 \pm 10 \text{ nm}$ pour $R_{Au} = 0,5$, $55 \pm 10 \text{ nm}$ pour $R_{Au} = 1$, de $67 \pm 10 \text{ nm}$ pour $R_{Au} = 2$ (Figure II-14.b). Ces résultats suggèrent qu'une variation du ratio ne fait pas varier le nombre de nucléis mais influe sur leur croissance.

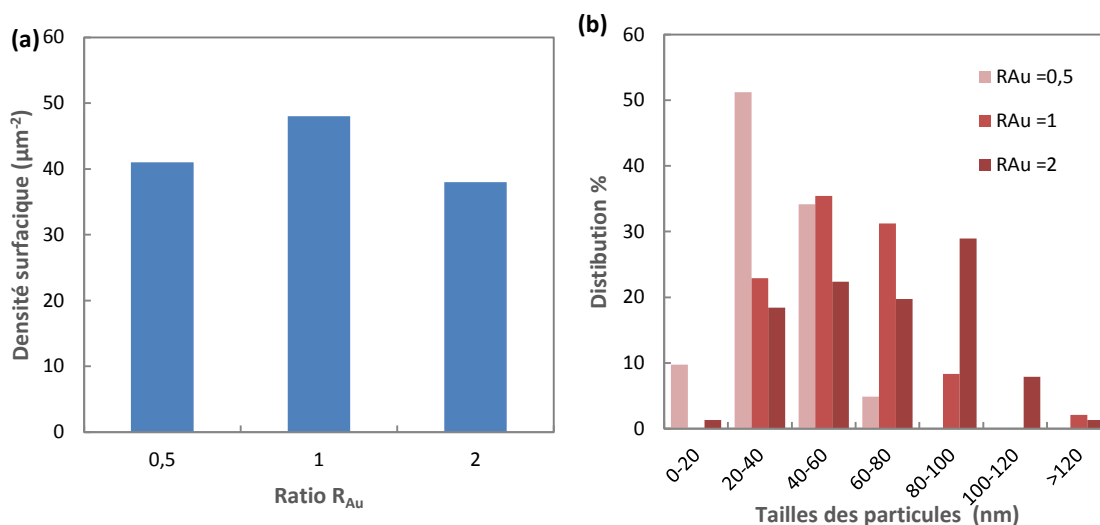


Figure II-14 : (a) Evolution de la densité de surface en μm^{-2} en fonction de R_{Au} , (b) Distribution des tailles des particules d'or en fonction de R_{Au} .

Ag-exRVC

Contrairement aux nanoparticules d'or, l'augmentation du ratio d'oxydation R_{Ag} accroît la densité surfacique de $35 \mu\text{m}^{-2}$ ($R_{Ag}=0,5$) à $46 \mu\text{m}^{-2}$ ($R_{Ag}=1,5$) sans modifier considérablement la taille moyenne des nanoparticules qui reste à $40 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. On note tout de même que la distribution des tailles est légèrement déplacée vers la droite (Figure II-15.b)

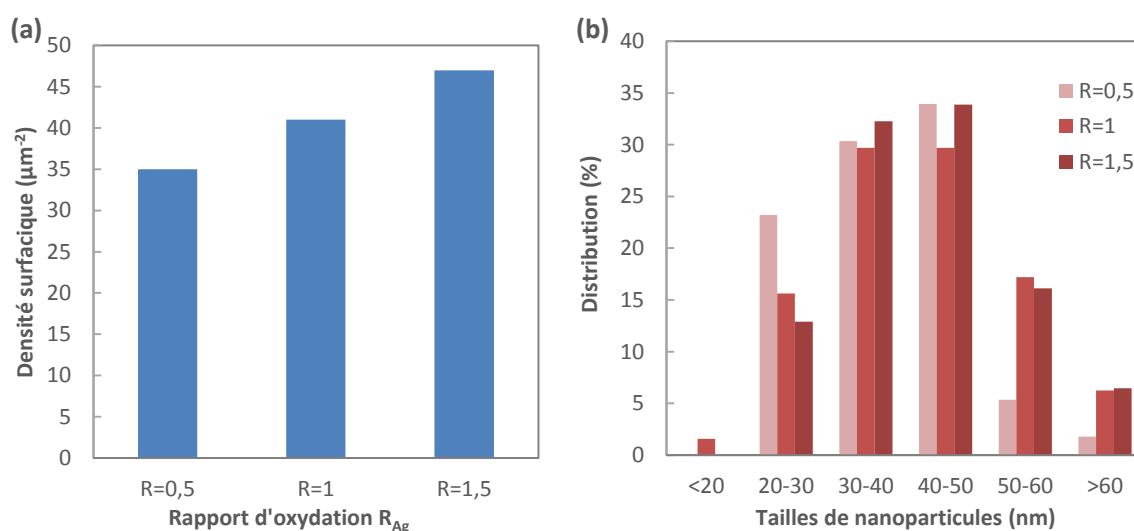


Figure II-15 : (a) Evolution de la densité de surface en μm^{-2} en fonction de R_{Ag} (b) Distribution des tailles des particules d'argent en fonction de R_{Ag} .

En comparant les deux types de nanohybrides, nous constatons que globalement, les particules d'or sont plus nombreuses par μm^{-2} avec une taille moyenne plus importante.

Concernant les tendances observées, on s'attendrait logiquement à ce que l'augmentation de la concentration du sel métallique (R plus élevé) favorise la nucléation aux dépens de la croissance des particules. Seuls les nanohybrides Ag-exRVc suivent cette logique. Dans le cas des nanohybrides Au-exRVc, il est possible que l'échange de 3 électrons (contre un seul électron pour l'argent) soit plus difficile à se faire, ce qui limiterait la nucléation.

D'une façon générale, il est difficile de comparer l'effet de la concentration sur la nucléation aux travaux présentés dans la littérature. En effet, dans notre cas, la nucléation ne se fait pas en solution mais sur la surface de particules solides. De plus, le réducteur Fe^{II} est contenu dans ces particules, ce qui constitue un système d'interaction assez particulier.

Par ailleurs, les distributions de taille présentées sont extraites d'images de microscopie, qui ne sont pas forcément représentatives de l'échantillon dans sa totalité.

3.1.6. Caractérisation par MET

Quelques clichés ponctuels ont été pris en microscopie électronique à transmission (MET) afin d'observer plus finement les nanoparticules métalliques et les particules de rouille verte carbonatée. (Figure II-16).

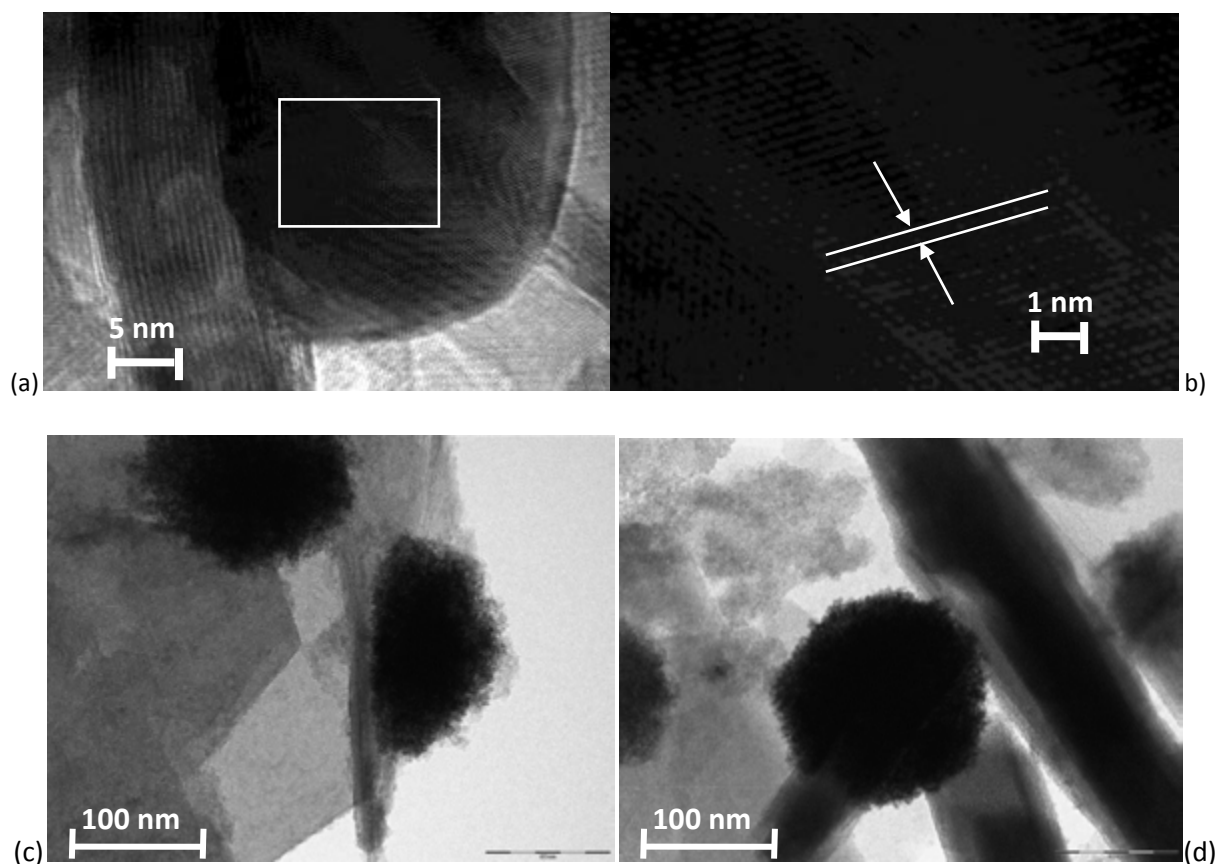


Figure II-16: Clichés MET de (a) et (b) Au-exRVc, (c) et (d) Pt-exRVc.

La Figure II-16.a montre que les plans de diffraction des nanoparticules métalliques ne possèdent pas les mêmes directions d'orientation, ce qui signifie que les agglomérats d'or observés en MEB sont composés en fait de petites particules qui ne sont pas forcément bien séparées les unes des autres. La taille des nanoparticules est de quelques dizaines de nanomètres. Nous avons pu déterminer la distance entre les plans à partir de la Figure II-16.b. Nous trouvons une valeur de 2,48 Å qui correspond au plan de diffraction (1 1 1) de l'or métal (2,35 Å, [10]).

Les îlots hémisphériques observés en MEB pour les nanohybrides Pt-exRVc ont été retrouvés (Figure II-16.c et Figure II-16.d) et nous avons alors pu déterminer approximativement la taille des nanocristallites qui les composaient. Ces nanocristallites semblent avoir une forme sphérique et leur taille est très petite (de 2 à 5 nm). Nous pouvons également constater une faible porosité des agrégats de platine (<50%).

3.1.7. Modèles théoriques

Il est possible d'élaborer des modèles permettant de calculer des dimensions théoriques de nanoparticules métalliques à partir de suppositions sur les dimensions des particules de rouille verte établies à partir des clichés de microscopie. Ces modèles se basent sur la réaction complète du Fe^{II} contenu dans la rouille verte avec les sels métalliques Au^{III} , Ag^{I} et Pt^{IV} (pour $R \geq 1$) selon les équations Eq II-11, Eq II-12 et Eq II-13. Les valeurs des masses molaires et des masses volumiques utilisées sont indiquées dans le Tableau II-7 :

	Or	Argent	Platine	RVc
Masse molaire (g.mol^{-1})	197	108	195	635
Masse volumique (g.cm^{-3})	19,3	10,5	21,45	2,65 [2, 11]

Tableau II-7: Masse molaires et masses volumiques utilisées.

Nous avons constaté précédemment que la formation des nanohybrides Au-exRVc et Ag-exRVc mettaient en jeu des réactivités comparables, conduisant à des similarités au niveau de l'évolution du potentiel, du suivi de la courbe de masse ou de la morphologie. En revanche, pour les nanohybrides Pt-exRVc, des résultats significativement différents ont été obtenus, ce qui nous a contraints à envisager deux modèles différents.

Les approximations faites pour les particules des rouilles vertes sont les mêmes pour les deux modèles : nous avons considéré des particules sous forme de disque ayant des dimensions cohérentes avec ce qui a été observé sur différents clichés MEB de nanohybrides : un diamètre compris entre 100 et 400 nm et une épaisseur comprise entre 10 et 40 nm.

3.1.7.1. Nanohybrides Au-exRVc et Ag-exRVc

Pour ce premier modèle, nous avons considéré que toutes les nanoparticules métalliques (or ou argent) avaient la même taille et la même forme hémisphérique. Nous avons effectué les calculs en supposant que chaque particule de rouille verte interagit individuellement avec le sel métallique soluble et peut supporter 1, 2 ou 4 nanoparticules de métal.

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le Tableau II-8 et le Tableau II-9 :

Dimension de la particule de rouille verte (nm)		Diamètre moyen d'une nanoparticule d'or de forme hémisphérique		
Diamètre	Epaisseur	1 particule	2 particules	4 particules
100	10	26	20	16
200	10	41	33	26
200	20	51	41	32
300	15	61	49	39
300	20	67	54	42
400	20	82	65	51
400	40	103	82	65

Tableau II-8 : Diamètres calculés des nanoparticules d'or dans les nanohybrides Au-exRVc.

Dimension de la particule de rouille verte (nm)		Diamètre moyen d'une nanoparticule d'argent de forme hémisphérique		
Diamètre	Epaisseur	1 particule	2 particules	4 particules
100	10	39	31	24
200	10	61	49	39
200	20	77	61	49
300	10	80	64	51
300	15	92	73	58
400	20	122	97	77
400	40	154	122	97

Tableau II-9: Diamètres calculés des nanoparticules d'argent dans les nanohybrides Ag-exRVc.

Les tailles retrouvées par le calcul se situent dans l'intervalle [16, 103 nm] pour Au-exRVc et [24, 154 nm] pour Ag-exRVc, ce qui est cohérent avec les diamètres moyens observés en microscopie.

La Figure II-17 illustre le mécanisme de formation des nanoparticules d'or à partir de particules de rouille verte de diamètre 300 nm et d'épaisseur 15 nm et pour la formation de 1, 2 ou 4 agrégats de nanoparticules d'or de même taille. La particule de RVc ou de exRVc est représentée épaisseur apparente ou face apparente. En comparant à même échelle (voir les deux barres à 100 nm), nous observons une bonne concordance des tailles de nanoparticules d'or, théoriques et expérimentales.

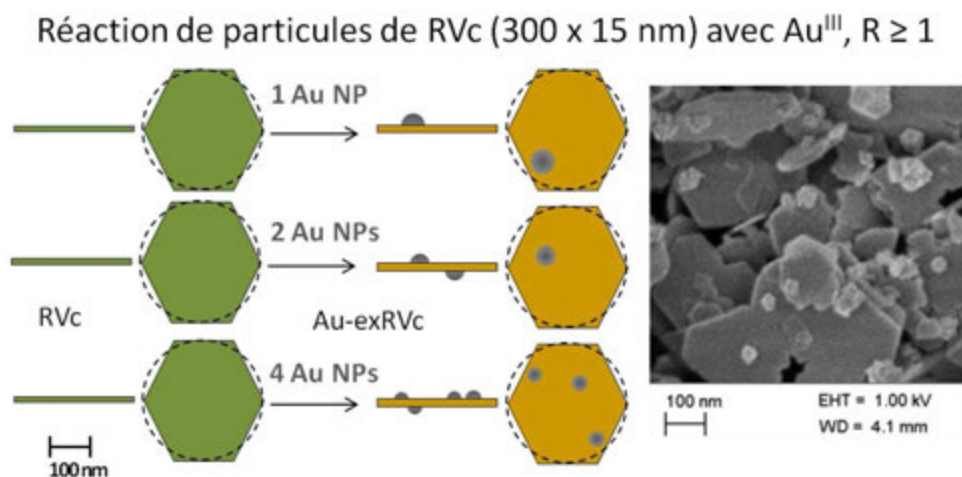


Figure II-17: Représentation schématique de la formation des nanohybrides Au-exRVc.

Par analogie, il est possible de proposer un schéma de réactivité des particules de rouilles vertes de diamètre 200 nm et d'épaisseur 10 nm pour former 1 ou 2 nanoparticules d'argent (Figure II-18).

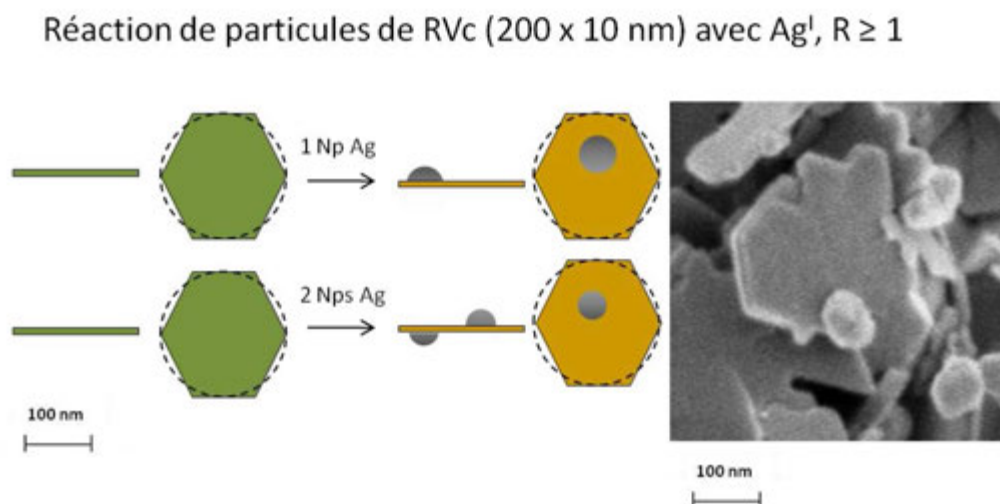


Figure II-18 : Représentation schématique de la formation des nanohybrides Ag-exRVc.

3.1.7.2. Nanohybrides Pt-exRVc

Le modèle précédent ne s'applique pas aux nanohybrides Pt-exRVc. En effet, la taille des agrégats observés est de quelques centaines de nanomètres, ce qui est très élevé par rapport aux tailles calculées selon le premier modèle, même en considérant une certaine porosité.

Afin de confirmer cette différence, nous avons sélectionné un cliché microscopique où nous observons une particule de rouille verte ayant les dimensions suivantes : 1200 nm de diamètre et 50 nm d'épaisseur. Sur cette particule, il y a 5 nanoparticules de platine avec une taille moyenne de 190 nm. La valeur théorique de la taille d'une particule de platine selon le modèle précédent (pour lequel on considère que chaque particule réagit indépendamment) est de 118 nm (Figure II-19.a). Cette valeur est inférieure aux valeurs observées en microscopie. D'après le Tableau II-10, si l'on souhaite

former 5 nanoparticules de platine sur une seule particule de rouille verte, il faudrait que celle-ci ait un volume 4 à 5 fois plus élevé que celle que nous avons considérée (Tableau II-10).

Nb de particules de RVc	Dimension de la particule de rouille verte (nm)		Diamètre moyen d'une nanoparticule de platine de forme hémisphérique		
	Diamètre	Epaisseur	1 NP	2 NPs	4 NPs
1	200	20	51	41	32
1	300	15	61	48	39
1	300	20	67	53	42
	Diamètre	Epaisseur	2 NPs	5 NPs	10 NPs
1	1200	50	160	118	94
2	1200	50	202	149	118
3	1200	50	231	170	135
4	1200	50	254	187	149
5	1200	50	274	202	160
7	1200	50	306	226	179

Tableau II-10: Diamètres calculés des nanoparticules de platine dans les nanohybrides Pt-exRVc.

Le modèle précédent n'est donc pas valable pour Pt-exRVc. Nous avons proposé un autre modèle, qui met en jeu des particules de rouille verte carbonatée de même taille (1200 nm de diamètre et 50 nm d'épaisseur). Ces particules agissent en tant que donneurs d'électrons en s'oxydant en même temps et tous leurs électrons vont être transférés vers une seule particule qui servira de support des agrégats de platine. (Figure II-19.b)

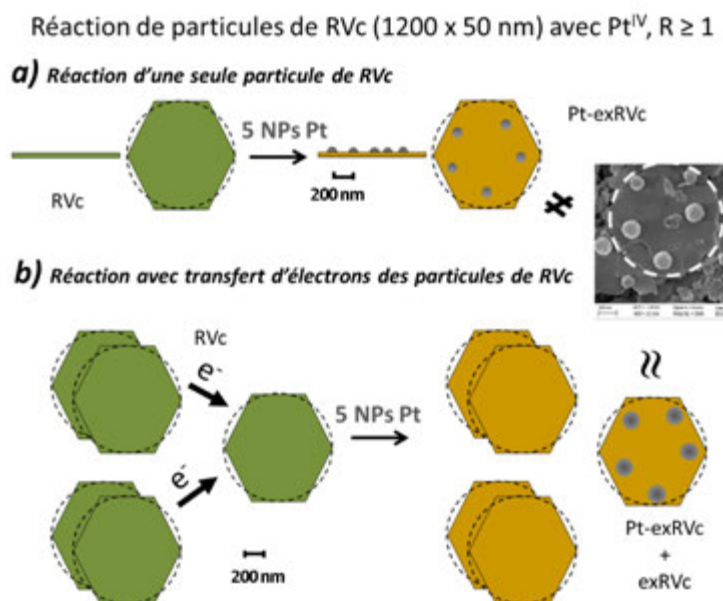


Figure II-19 : Représentation schématique de la formation des nanohybrides Pt-exRVc.

Avec ce modèle, la valeur théorique obtenue est de 187 nm ; elle est proche de celle observée en microscopie (190 nm). Les résultats présentés ci-dessus, nous ont permis d'expliquer la réactivité limitée du platine comparé à l'or et à l'argent. Il semblerait que l'étape de nucléation se fait principalement au moment de l'ajout du sel et elle se trouve ensuite bloquée ; peut-être à cause d'une passivation de la surface de la matrice inorganique induite par l'oxydation à l'état solide. Les processus prédominants au cours de la réaction seraient donc le transfert d'électrons entre les particules inorganiques et la croissance du platine. Au fur et à mesure que le temps passe, les particules de rouille verte deviennent de moins en moins réactives ce qui explique les réactions incomplètes.

3.2. Etude des nanohybrides Au- exRVs, Ag- exRVs et Pt- exRVs

Nous nous intéressons dans cette partie aux nanohybrides résultant de l'interaction de la rouille verte sulfatée avec les 3 sels métalliques utilisés auparavant.

En ce qui concerne la synthèse de ces nanohybrides, nous commençons par synthétiser la rouille verte sulfatée comme indiquée dans la partie 2.2, puis le sel métallique est ajouté selon le ratio stœchiométrique au saut de potentiel.

Les synthèses des nanohybrides ont été contrôlées par potentiométrie mais aussi par pH-métrie, car contrairement au milieu carbonate, le milieu sulfate n'est pas tamponné et le pH peut évoluer de façon importante, comme nous l'avons expliqué dans la première partie (2.2.).

3.2.1. Suivi potentiométrique

La mesure des potentiels est prise toutes les minutes ($t=0$ correspond au moment où le sel métallique est ajouté à la suspension de rouille verte).

La Figure II-20 montre les courbes de suivi potentiométrique et pH-métrique de l'interaction de la rouille verte sulfatée avec les sels métalliques pour $R < 1$ et $R > 1$.

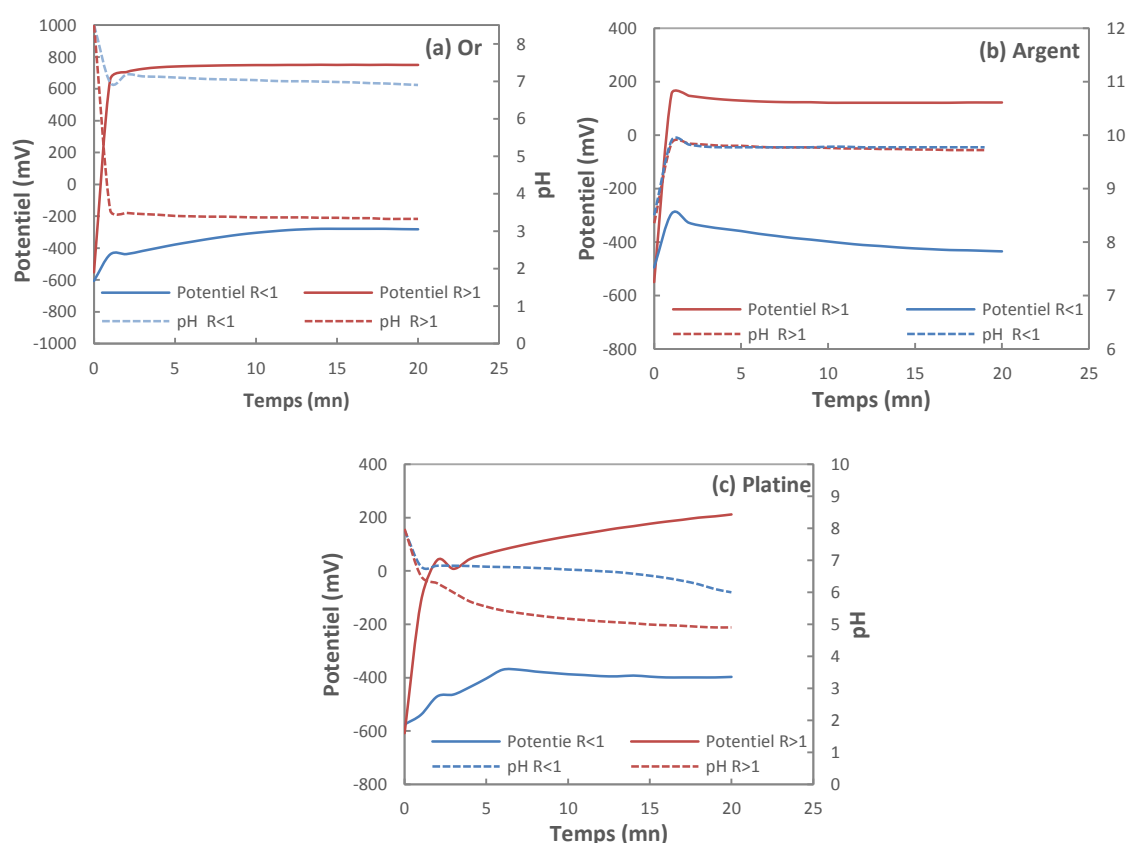


Figure II-20: Evolution des potentiels et des pHs après interaction de la RVs avec (a) Or, (b) Argent et (c) Platine.

Pour les interactions en défaut ($R_{\text{métal}} < 1$), le potentiel se stabilise au bout de quelques minutes à -400 mV. Le milieu est toujours réducteur puisque le Fe^{II} est en excès par rapport au sel métallique. La stabilisation est plus rapide pour l'or et l'argent que pour le platine. Nous observons que suite à l'ajout des sels métalliques, le pH diminue de $8 \pm 0,5$ à $6,5 \pm 0,5$ pour les interactions avec l'or et le platine et augmente jusqu'à $9,5 \pm 0,5$ pour l'interaction avec l'argent.

Pour les interactions avec le sel métallique en excès ($R_{\text{métal}} > 1$), le potentiel final des suspensions des nanohybrides Au-exRVs et Ag-exRVs se stabilise très rapidement à des valeurs proches de celles attendues, compte tenu que le milieu sulfaté n'est pas très complexant : cette valeur est de 800 mV pour l'or ($E^\circ \text{AuCl}_4^-/\text{Au} = 800 \text{ mV}/\text{AgCl}/\text{Ag}$), et de 140 mV pour l'argent ($E^\circ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag} = 150 \text{ mV}/\text{AgCl}/\text{Ag}$).

En revanche, le potentiel de l'interaction avec le platine, bien qu'augmentant de façon brutale, ne se stabilise pas vraiment et continue d'augmenter progressivement. Au bout d'une vingtaine de minutes, la valeur atteinte est toujours inférieure à la valeur attendue (200 mV au lieu des 520 mV attendus pour le couple $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$). Nous espérons avoir une réactivité plus importante avec le platine étant donné que les particules de rouille verte sulfatée ont des tailles plus petites que celles de la rouille verte carbonatée mais le problème est visiblement relié au platine lui-même.

Par ailleurs, l'ajout des sels métalliques à la suspension de rouille verte sulfatée à $R_{\text{métal}} > 1$ s'accompagne d'une diminution de pH plus importante que pour les interactions avec $R_{\text{métal}} < 1$. La valeur se stabilise rapidement à 3,5 pour l'or et à 6,5 pour le platine.

Le milieu sulfaté n'étant pas tamponné et les sels métalliques d'or et de platine ayant un caractère acide, le pH évolue en fonction de la quantité du sel ajouté, ce qui explique la différence des valeurs finales du pH entre les interactions mettant en jeu des ratios stœchiométriques inférieurs ou supérieurs à 1.

Le cas de l'argent est un peu plus particulier puisqu'il est ajouté sous forme de complexe à base d'ammoniaque, la quantité d'ammoniaque étant en large excès, elle est dans tous les cas (quel que soit R_{Ag}) suffisante pour tamponner le pH de la solution vers 9,5.

Les interactions sont arrêtées au bout d'une vingtaine de minutes et les suspensions sont ensuite filtrées et séchées à l'air puis caractérisées.

3.2.2. Caractérisation par DRX

Les produits d'interaction de la rouille verte sulfatée avec les sels métalliques ont été caractérisés par diffraction RX.

La Figure II-21 présente les diffractogrammes obtenus.

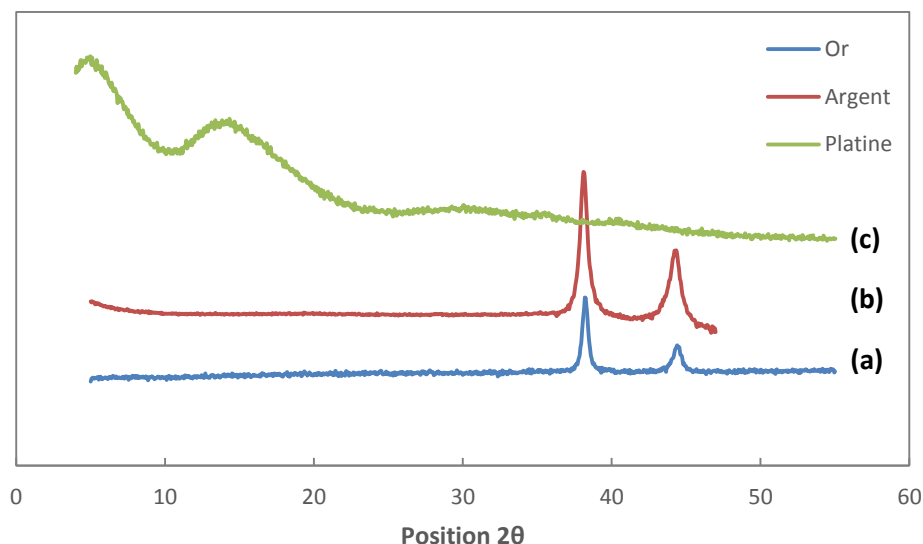


Figure II-21 : Diffractogrammes des produits d'interaction de la rouille verte sulfatée avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine (Pas=0,05°).

Nous retrouvons les raies (1 1 1) et (2 0 0) correspondant à l'or et les raies (1 1 1) et (2 0 0) correspondant à l'argent. Les tailles de cristallites avec la formule de Scherrer sur la raie la plus intense sont 18 ± 2 nm pour l'or et $13,5 \pm 2$ nm pour l'argent. En revanche, les raies caractéristiques du platine ne sont pas clairement observées. La réduction du sel de platine par la rouille verte sulfatée apparaît beaucoup plus difficile qu'avec les sels d'or et d'argent.

Contrairement à la rouille verte carbonatée, il n'y a pas de raie observée pour la partie inorganique. En effet, les particules de rouille verte sulfatée possèdent une épaisseur beaucoup plus fine que celles de la rouille verte carbonatée et une distance inter-réticulaire plus importante que la rouille verte carbonatée, et elles sont donc plus sensibles à l'oxydation à l'état solide qui est assez violente. Nous ne gardons pas d'ordre cristallin même à une courte distance et nous n'observons pas la raie à $12,05^\circ$, qui avait pu être observée, mais sur une couche électrodéposée [1].

Par ailleurs, nous pouvons souligner l'absence de la magnétite et de la lépidocrocite, contrairement aux échantillons présentés par Heasman et coll. ou Choi et coll. [12, 13].

3.2.3. Caractérisation par FTIR

Les nanohybrides obtenus sont caractérisés par spectroscopie IR afin d'avoir des informations sur la partie inorganique.

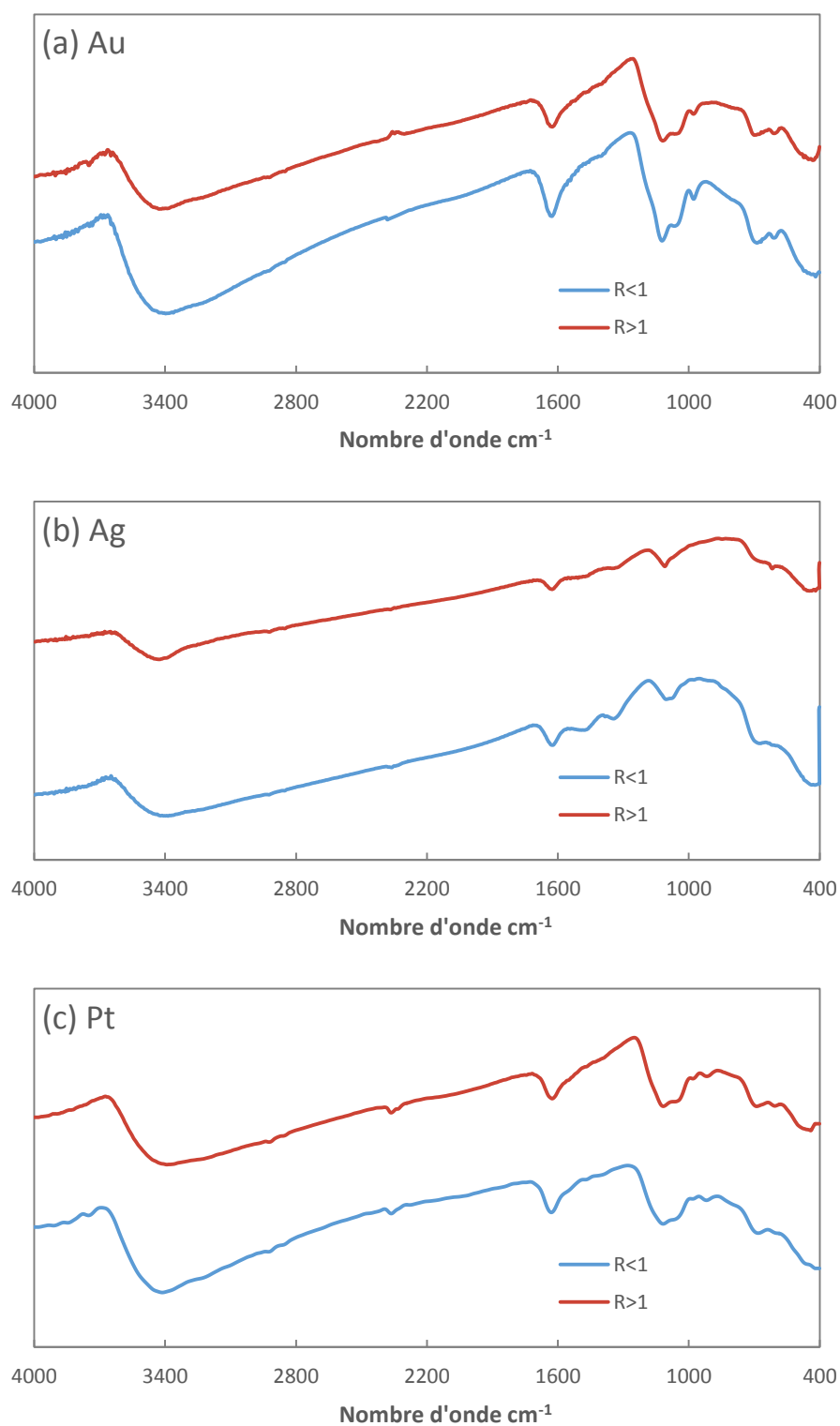


Figure II-22 : Spectres FTIR des produits d'interaction de la RVs avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine.

La Figure II-22 présente les spectres FTIR des nanohybrides résultant de l'interaction entre la rouille verte sulfatée et les sels métalliques.

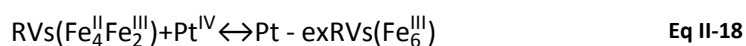
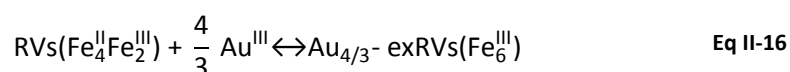
Les spectres des produits d'interaction de la rouille verte sulfatée avec l'or et le platine présentent les bandes suivantes : les modes de vibration de la liaison O-H dans le domaine $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, la bande de vibration de l'eau $\rho\text{H}_2\text{O}$ à 1640 cm^{-1} et les bandes de vibration des sulfates νSO_4 à $450\text{ (}\nu_2\text{)}$, 610 et $695\text{ (}\nu_4\text{)}$, $985\text{ (}\nu_1\text{)}$ et 1050 , 1100 et $1195\text{ (}\nu_3\text{)}$. Selon la littérature, ces bandes correspondent au composé ferrique résultant de l'oxydation de la rouille verte à l'état solide, exRVs [1].

Les nanohybrides avec l'argent présentent globalement ces mêmes bandes caractéristiques. Cependant nous notons quelques différences avec les autres spectres : d'une part, les bandes correspondantes aux sulfates ne sont pas aussi bien définies que pour les autres nanohybrides et d'autre part, la présence de bandes à 1350 et 1550 cm^{-1} que nous attribuons aux carbonates. Nous pouvons expliquer ces spectres par l'utilisation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. En effet, l'excès d'ammoniaque présent en solution après l'interaction pourrait modifier les fonctions de surface du nanohybride qui capterait alors les carbonates à partir du CO_2 atmosphérique durant le séchage et l'exposition à l'air.

Il n'y a pas de bandes caractéristiques d'une autre phase ferrique, qu'elle soit amorphe ou cristallisée, dans les spectres présentés.

Les résultats combinés de la diffraction RX et de la spectroscopie IR nous permettent de conclure que l'interaction entre la rouille verte sulfatée et les sels métalliques est une réaction d'oxydo-réduction à l'état solide. Les nanohybrides obtenus ne contiennent que le produit d'oxydation à l'état solide de la rouille verte sulfatée et le métal correspondant. Nos observations ne sont pas en accord avec une étude antérieure dans laquelle la magnétite avait été présentée comme produit d'oxydation de la rouille verte sulfatée par des sels métalliques [14].

Nous pouvons écrire les équations schématisées suivantes :



Nous utiliserons par la suite les notations suivantes pour désigner les nanohybrides : Au-exRVs, Ag-exRVs et Pt-exRVs.

3.2.4. Evolution de la masse

Comme précédemment, nous nous sommes intéressés à la masse des nanohybrides. Après séchage à l'air, les nanohybrides ont été pesés et les valeurs de masse sont comparées aux valeurs théoriques. La valeur théorique de masse à $R_{Au}=R_{Ag}=R_{Pt}=0$ a été prise à 64,5 mg. Cette valeur correspond au composé oxydé de la rouille verte sulfatée noté exRVs de formule $Fe^{III}_6O_4(OH)_8SO_4(H_2O)_8$ ($M_{molaire} = 775 \text{ g.mol}^{-1}$).

L'ensemble des valeurs théoriques de masse des nanohybrides (notées $m_{th}(R_{m\acute{e}tal})$) a été calculé à partir de cette valeur et en tenant compte du ratio et de la masse molaire du métal comme suit :

$$\text{Pour } R_{m\acute{e}tal} < 1 \quad m_{th}(R_{m\acute{e}tal}) = 64,5 + R_{m\acute{e}tal} * m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} \quad \text{Eq II-19}$$

$$\text{Pour } R_{m\acute{e}tal} \geq 1 \quad m_{th}(R_{m\acute{e}tal}) = 64,5 + 1 * m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} \quad \text{Eq II-20}$$

La quantité de Fe^{II} mise en jeu étant la même pour la rouille verte sulfatée et la rouille verte carbonatée, les masses théoriques maximales ($m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}}$) du métal calculées précédemment ne changent pas (voir Tableau II-6).

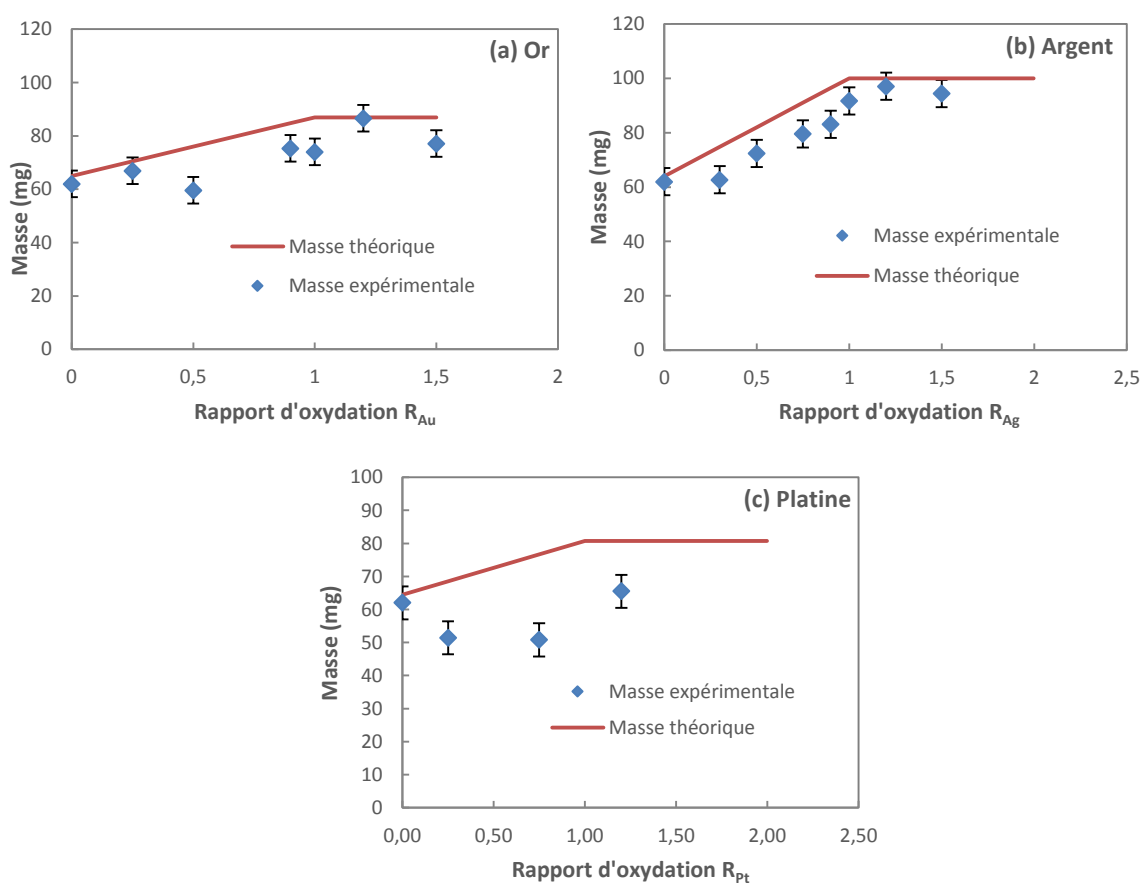


Figure II-23 : Evolution des masses des nanohybrides (a) Au-exRVs, (b) Ag-exRVs et (c) Pt-exRVs.

La Figure II-23 présente l'évolution des masses des nanohybrides à base de rouille verte sulfatée en fonction du ratio en comparaison avec les masses théoriques attendues.

Les masses des nanohybrides Au-exRVs et Ag-exRVs suivent bien la tendance donnée par les segments de masses théoriques mais les valeurs expérimentales sont en dessous de ce qui est attendu. Cet écart est lié à une solubilisation partielle du nanohybride (effet de pH ou de NH_3) ou par la perte sur les parois des dispositifs (cellule, électrodes, filtre, porte-filtre).

Les valeurs de masse du nanohybride Pt-exRVs sont en dessous de la masse du composé exRVs. Ce système est moins réactif et la rouille verte sulfatée ne réagissant que lentement se trouve au contact de la solution rendue plus acide suite à l'ajout du sel de Pt^{IV} , et subit alors un phénomène de solubilisation partielle. Cette perte par solubilisation et la plus faible réactivité expliquent les écarts importants entre masses expérimentales et théoriques.

Les résultats de masse confirment les observations faites à partir des suivis potentiométriques : d'une part, la réactivité importante de la rouille verte sulfatée vis-à-vis de l'or et l'argent, et d'autre part, le comportement différent du sel de platine.

3.2.5. Caractérisation par MEB

Les particules de rouille verte sulfatée sont beaucoup plus petites et plus fines que celles de rouille verte carbonatée. Le mode « In-Lens » de la microscopie électronique à balayage ne nous permet pas de bien distinguer les limites des particules de rouille verte sulfatée et les nanoparticules ne sont pas très visibles comme nous pouvons le constater sur la Figure II-24.

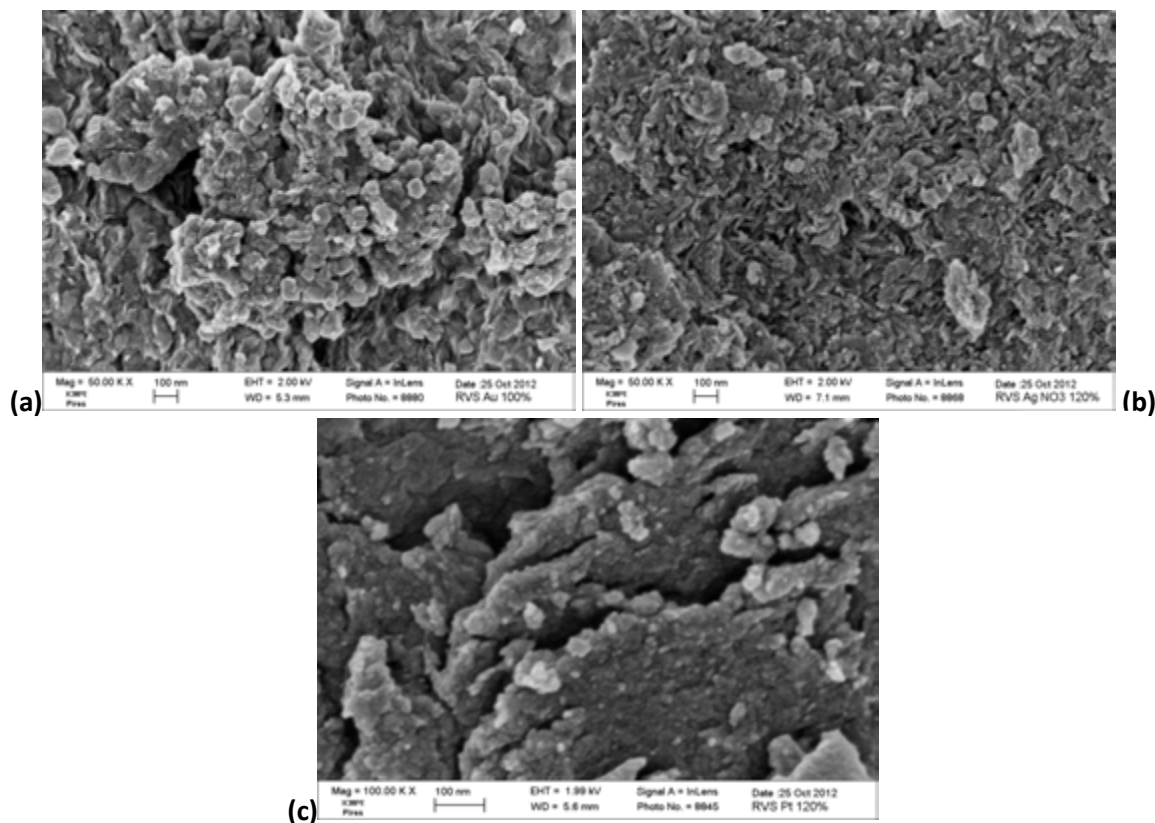


Figure II-24 : Clichés MEB en mode InLens (a) Au-exRVs, (b) Ag-exRVs et (c) Pt-exRVs.

Nous avons alors choisi de faire des clichés en mode rétrodiffusé qui semble plus adapté pour ce type d'échantillons.

Les Figure II-25, Figure II-26 et Figure II-27 présentent les clichés de microscopie en mode rétrodiffusé des nanohybrides Au-exRVs, Ag-exRVs et Pt-exRVs avec deux ratios ($R < 1$ et $R \geq 1$) à deux grossissements.

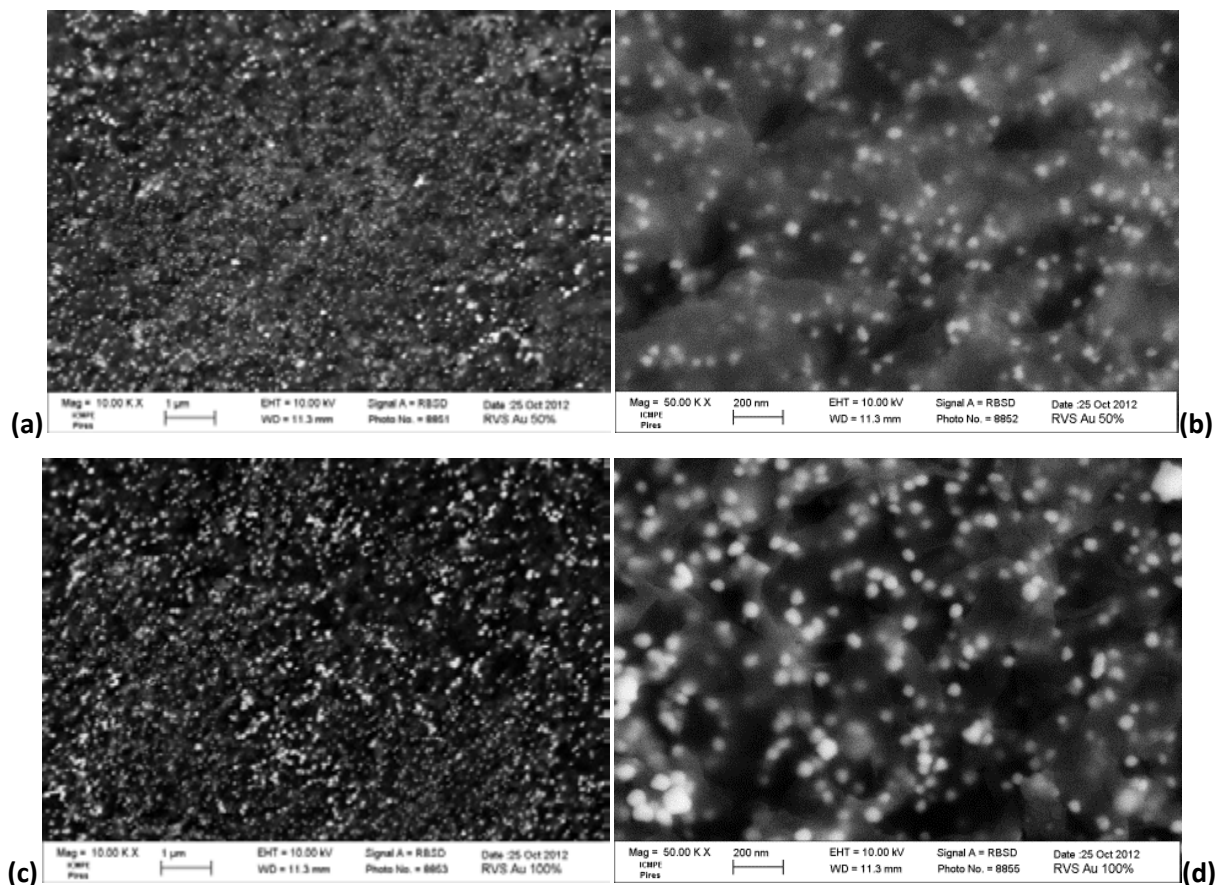


Figure II-25 : Clichés de microscopie des nanohybrides Au-exRVs (a) et (b) $R_{Au}=0,5$; (c) et (d) $R_{Au}=1$.

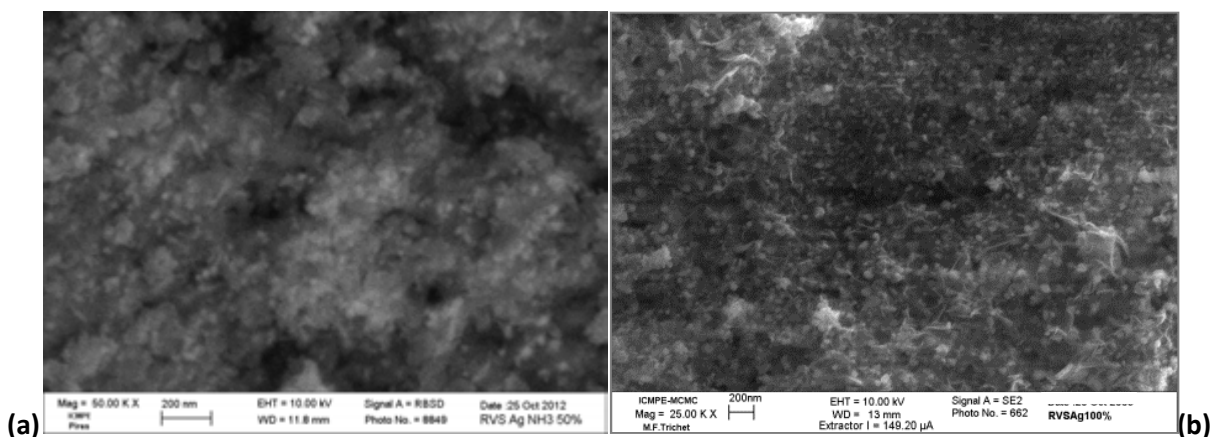


Figure II-26 : Clichés de microscopie des nanohybrides Ag-exRVs (a) $R_{Ag}=0,5$ et (b) $R_{Ag}=1$.

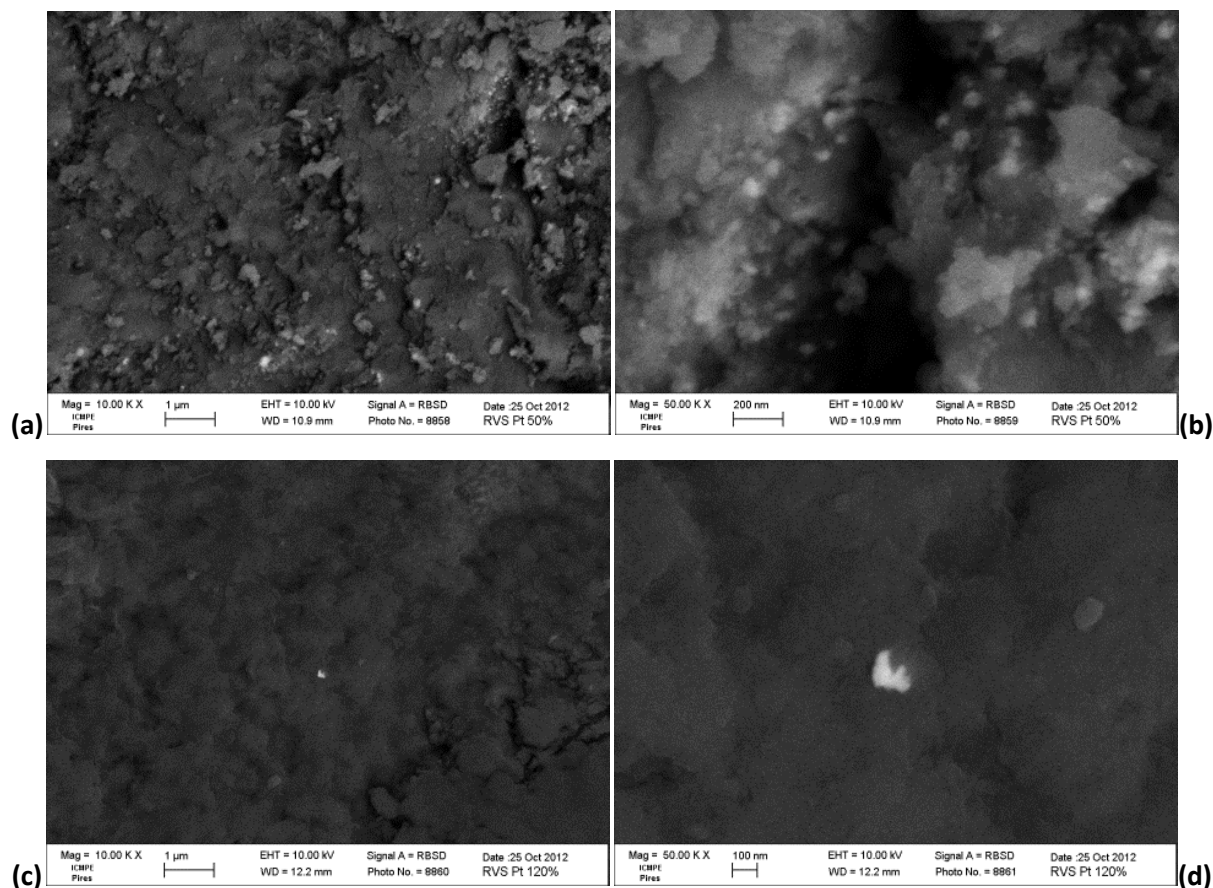


Figure II-27 : Clichés de microscopie des nanohybrides Pt-exRVs (a) et (b) $R_{Pt}=0,5$; (c) et (d) $R_{Pt}=1,2$.

La distribution des nanoparticules est homogène sur l'ensemble des échantillons Au-exRVs. Les particules de RVs sont très fines et nous arrivons à voir les nanoparticules métalliques déposées derrière la particule ; elles sont moins contrastées que celles déposées devant. Les nanoparticules d'or semblent avoir une forme sphérique et quelques dizaines de nanomètres de diamètre.

Les clichés des nanohybrides Ag-exRVs ne sont pas aussi nets que ceux des Au-exRVs, car la différence de masse molaire entre l'argent et le fer est beaucoup moins importante qu'entre l'or et le fer. En agrandissant les images et en les observant attentivement, nous pouvons tout de même constater que la distribution des nanoparticules d'argent sur les particules d'exRVs est également homogène. Néanmoins, la taille des nanoparticules et son évolution en fonction du ratio restent difficiles à estimer sans calculer des distributions de taille.

En ce qui concerne les nanohybrides Pt-exRVs, nous n'avons pas réussi à observer beaucoup de nanoparticules de platine, ce qui expliquerait la faible masse obtenue pour ces échantillons. Il se peut que ces nanoparticules soient agglomérées par endroits. Les quelques nanoparticules ou agglomérats observés ont une taille d'une centaine de nanomètres.

Densité surfacique et distribution des tailles de nanoparticules

Nous avons essayé d'extraire, à partir de différents clichés, des distributions de taille des nanoparticules métalliques sur $1 \mu\text{m}^2$ pour Au-exRVs et Ag-exRVs. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure II-28 et la Figure II-29.

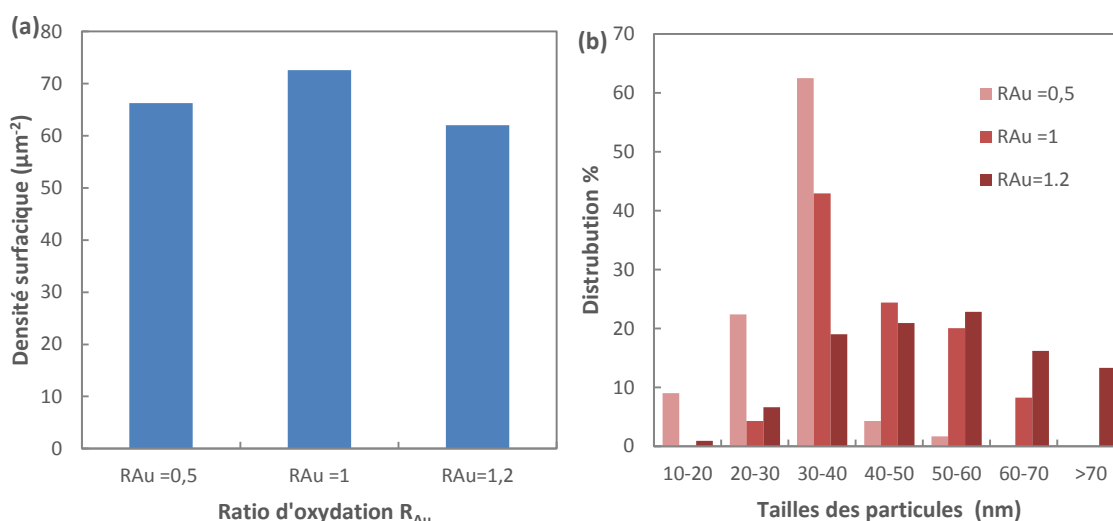
Au-exRVs

Figure II-28: (a) Densité de surface (μm^{-2}) (b) Evolution de la taille des nanoparticules d'or en fonction des ratios.

La densité de surface pour les nanohybrides Au-exRVs a été déterminée pour 3 ratios différents. Elle ne varie pas beaucoup ($68 \pm 5 \mu\text{m}^{-2}$). Par ailleurs, la taille moyenne des nanoparticules augmente de $32 \pm 5 \text{ nm}$ pour $R_{Au}=0,5$ jusqu'à $52 \pm 5 \text{ nm}$ pour $R_{Au}=1,2$. La distribution des tailles est également différente : 90% des nanoparticules ont une taille entre 10 et 40 nm pour $R_{Au}=0,5$ contre 50% pour $R_{Au}=1$ et seulement 25% pour $R_{Au}=1,2$ (Figure II-28.b). Nous pouvons expliquer ces résultats par une nucléation similaire quel que soit le ratio, mais en revanche, la taille des particules est régie par la croissance des nucléis qui est impactée par la quantité d'or soluble disponible et donc par le ratio. Nous notons qu'entre les ratios $R_{Au}=1$ et $R_{Au}=1,2$ la densité des nanoparticules diminue et la taille des particules augmente. Ce résultat nous semble cohérent, car le volume d'or mis en jeu est le même pour les deux ratios puisque les masses obtenues ne changent pas en travaillant à $R > 1$.

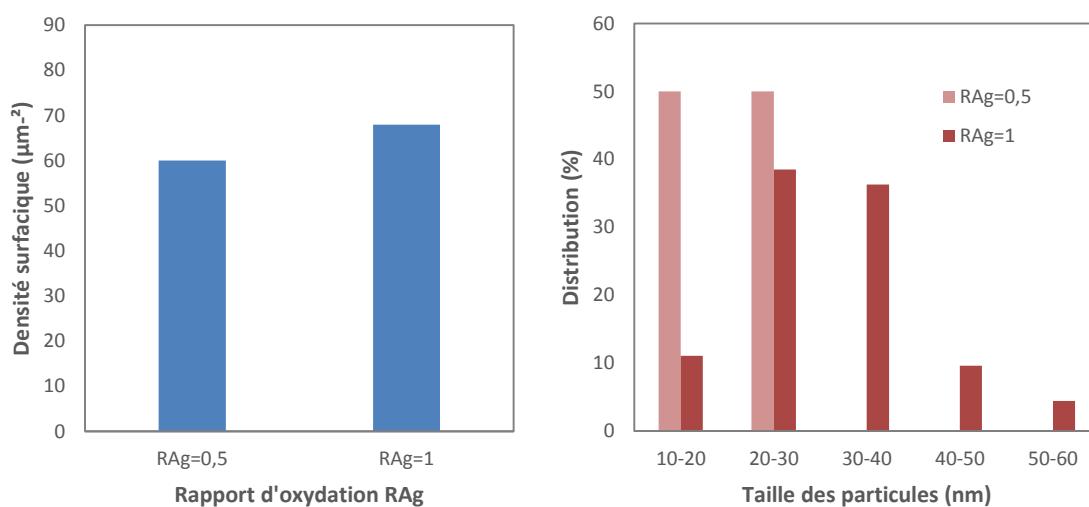
Ag-exRVs

Figure II-29 : (a) Densité de surface (μm^{-2}) (b) Evolution de la taille des nanoparticules d'argent en fonction du ratio.

En ce qui concerne les nanohybrides Ag-exRVs, l'augmentation du ratio a peu d'effet sur la densité surfacique (de 60 μm^{-2} à 68 μm^{-2}) mais change considérablement la distribution des tailles des nanoparticules, en particulier la taille moyenne qui augmente de 20 nm à 30 nm.

En comparant les deux types de nanohybrides, nous pouvons conclure que les densités surfaciques sont similaires et que la taille moyenne des nanoparticules d'argent est plus petite (entre 20 et 30 nm) que celle des nanoparticules d'or (entre 32 et 52 nm).

3.2.6. Caractérisation par MET

Sur ce type d'échantillons, quelques observations en microscopie électronique à transmission ont été réalisées afin d'acquérir des informations complémentaires par rapport au MEB (Figure II-30).

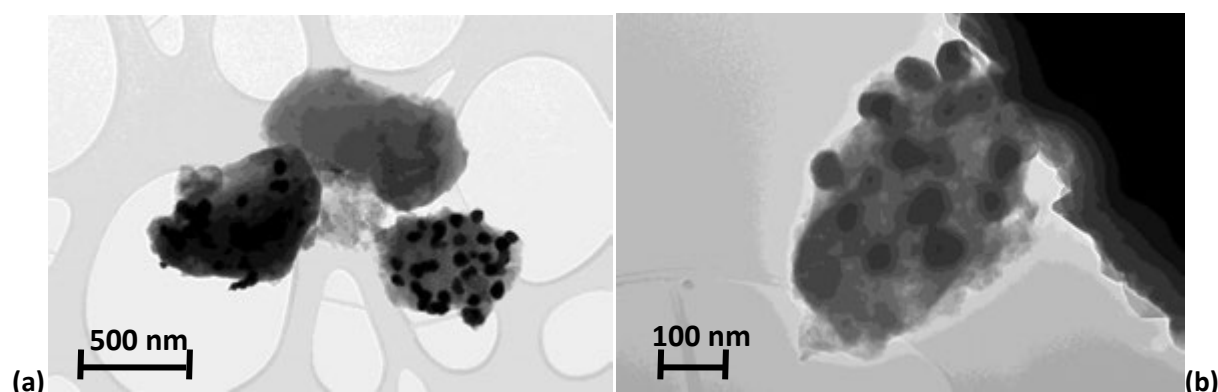


Figure II-30 : Clichés de microscopie MET des nanohybrides Au-exRVs $R_{Au} = 1,2$.

Sur la Figure II-30.b, nous observons ce qui ressemblerait à une superpositions de plusieurs particules de rouilles verte sulfatée qu'on pourrait assimiler à une grosse particule de 460 nm de diamètre et

quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sur laquelle nous comptons 16 nanoparticules d'or d'une taille moyenne de 52,7 nm. Cette valeur est très proche de celle trouvée en MEB pour ce même ratio (52 ± 5 nm).

Comme pour les nanohybrides précédents, nous avons effectué des calculs de taille de nanoparticules en nous basant sur les observations en microscopie. Les calculs se font comme précédemment. La masse volumique de la RVs est de $2,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les valeurs théoriques estimées sont présentées dans le Tableau II-11:

Diamètre (nm)	Epaisseur (nm)	Taille des nanoparticules (nm)
460	40	44
460	60	50
460	80	55

Tableau II-11 : Valeurs théoriques calculées des nanoparticules d'or pour $R_{Au} \geq 1$ en considérant une seule particule d'épaisseur élevée.

Les valeurs théoriques trouvées varient entre 44 et 55 nm, ce qui est cohérent avec les tailles observées. Comme nous l'avons souligné, il est possible que la particule observée corresponde à une superposition de plusieurs particules de RVs. Nous pouvons supposer qu'il s'agirait de 4 particules ayant chacune le même diamètre mais avec une épaisseur 4 fois moins élevée (entre 10 et 15 nm au lieu de 60 nm). Si nous supposons qu'il y a 3, 4 ou 5 nanoparticules sur chacune des particules de RVs, nous retrouvons le même ordre de grandeur des tailles observées (Tableau II-12).

Dimensions particules de RVs		Nombre de particules de RVs		
diamètre (nm)	Epaisseur (nm)	3	4	5
460	10	48	44	40
460	15	55	50	46
460	20	60	55	51

Tableau II-12 : Valeurs théoriques calculées des nanoparticules d'or pour $R_{Au} \geq 1$ en considérant 4 particules de RVs avec une épaisseur faible.

En supposant une seule particule avec une épaisseur importante ou plusieurs particules de RVs avec une épaisseur plus fine, les tailles trouvées par les calculs sont en bonne concordance avec les valeurs observées sur les clichés MET.

3.3. Etude des nanohybrides Au-exChu, Ag-exChu et Pt-exChu

Les nanohybrides sont obtenus par interaction de la chukanovite avec les sels métalliques. La chukanovite est synthétisée dans une première étape qui dure 2 heures, puis le sel métallique est ajouté.

Avec l'or et l'argent, les nanohybrides obtenus sont conformes à nos attentes. Avec le sel de platine à température ambiante, des résultats préliminaires ont montré, encore une fois, une réactivité très limitée. Nous avons alors réalisé les interactions à une température plus élevée de 70°C. La synthèse de la chukanovite dans ce cas se fait également à 70°C, sans autre précaution particulière.

Afin d'éviter l'entrée d'air et donc l'oxydation non souhaitée de la chukanovite, nous avons effectué ces synthèses dans des erlenmeyers fermés, avec une seule entrée/sortie d'argon. Nous avons alors choisi de ne pas effectuer de suivi potentiométrique ou pH-métrie tout au long de la synthèse mais de vérifier simplement les valeurs obtenues à la fin de l'interaction (Tableau II-13).

	Ratio	Température	pH final	Potentiel final (mV)
Au-exChu	$R_{Au}<1$	25°C	~9	-500
	$R_{Au}>1$	25°C	~9	+400
Ag-exChu	$R_{Ag}<1$	25°C	~9,2	-525
	$R_{Ag}>1$	25°C	~9,2	100
Pt-exChu	$R_{Pt}<1$	70°C	~9	-450
	$R_{Pt}>1$	70°C	~9	200

Tableau II-13 : Valeurs de pH et de potentiel en fin d'interaction de la chukanovite avec les sels métalliques.

Comme pour la rouille verte carbonatée, la synthèse de la chukanovite se fait dans un milieu tamponné par le couple CO_3^{2-}/HCO_3^- , ce qui explique la stabilité du pH, même après l'ajout des sels métalliques et l'interaction.

Les potentiels obtenus à la fin de l'interaction sont aussi très proches de ceux trouvés pour les nanohybrides Au-exRVc, Ag-exRVc. Pour le platine, le potentiel final est plus élevé que pour Pt-exRVc, ce qui suggérerait une réactivité plus importante à haute température. Il reste tout de même en dessous de la valeur théorique (550 mV/AgCl/Ag). L'hypothèse de formation de complexes de métal avec les carbonates notamment pour l'or et pour le platine est donc toujours d'actualité.

3.3.1. Caractérisation par DRX

Nous avons effectué des analyses par diffractions Rayons X sur les nanohybrides Au-exChu, Ag-exChu et Pt-exChu. La Figure II-31 présente les diffractogrammes obtenus.

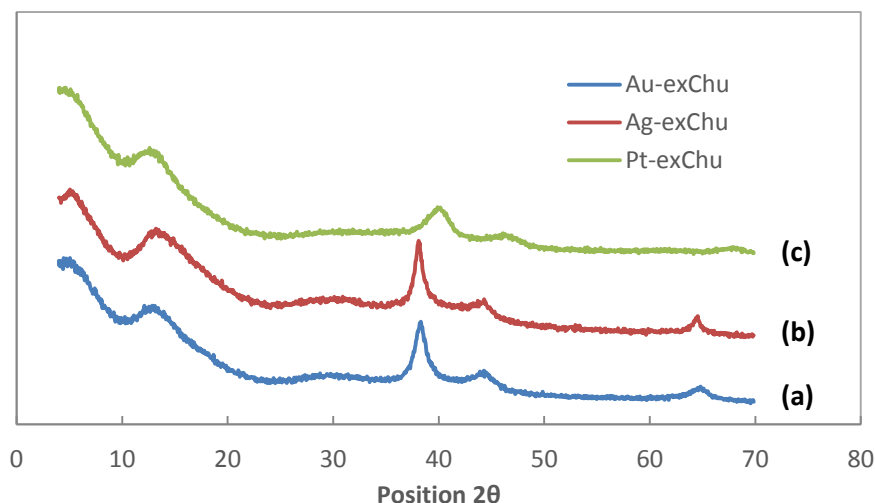


Figure II-31: Diffractogrammes des produits d'interaction de la chukanovite avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine.

Nous confirmons la présence des trois métaux dans les nanohybrides correspondants. Ce résultat prouve que l'interaction de la chukanovite avec les sels de métaux est similaire à l'interaction des rouilles vertes. En revanche, les pics des raies relatives aux métaux semblent avoir une largeur à mi-hauteur plus élevée. Les nanocristallites sont plus petites et il est alors probable d'avoir des nanoparticules métalliques de plus faible taille. Les tailles des cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer sur les raies les plus intenses sont : $6,4 \pm 0,5$ nm pour l'or, $8,9 \pm 0,5$ nm pour l'argent et $3,4 \pm 0,5$ nm pour le platine.

La raie détectée à bas angle est un artefact résultant de l'appareil et non des échantillons. Le produit d'oxydation de la chukanovite est donc amorphe et il est nécessaire de le caractériser par une autre technique.

3.3.2. Caractérisation par FTIR

La Figure II-32 présente les spectres FTIR des nanohybrides Métal-exChu.

Ces spectres présentent les bandes suivantes : les modes de vibration de la liaison O-H dans le domaine $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, la bande de vibration de l'eau pH_2O à 1650 cm^{-1} , les bandes de vibration des carbonates vCO_3 à 1550 et 1380 (v_3), 1080 (v_1), 820 (v_2) et les vibrations de la liaison Fe-O à 660 cm^{-1} . Ces bandes sont en accord avec les bandes présentées par Erdos et coll. pour le composé d'oxydation à l'état solide $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [4]. L'étude réalisée par Erdos et coll. confirme la formation du produit d'oxydation par la disparition de la bande à 955 cm^{-1} attribuée à la liaison δOH dans la chukanovite.

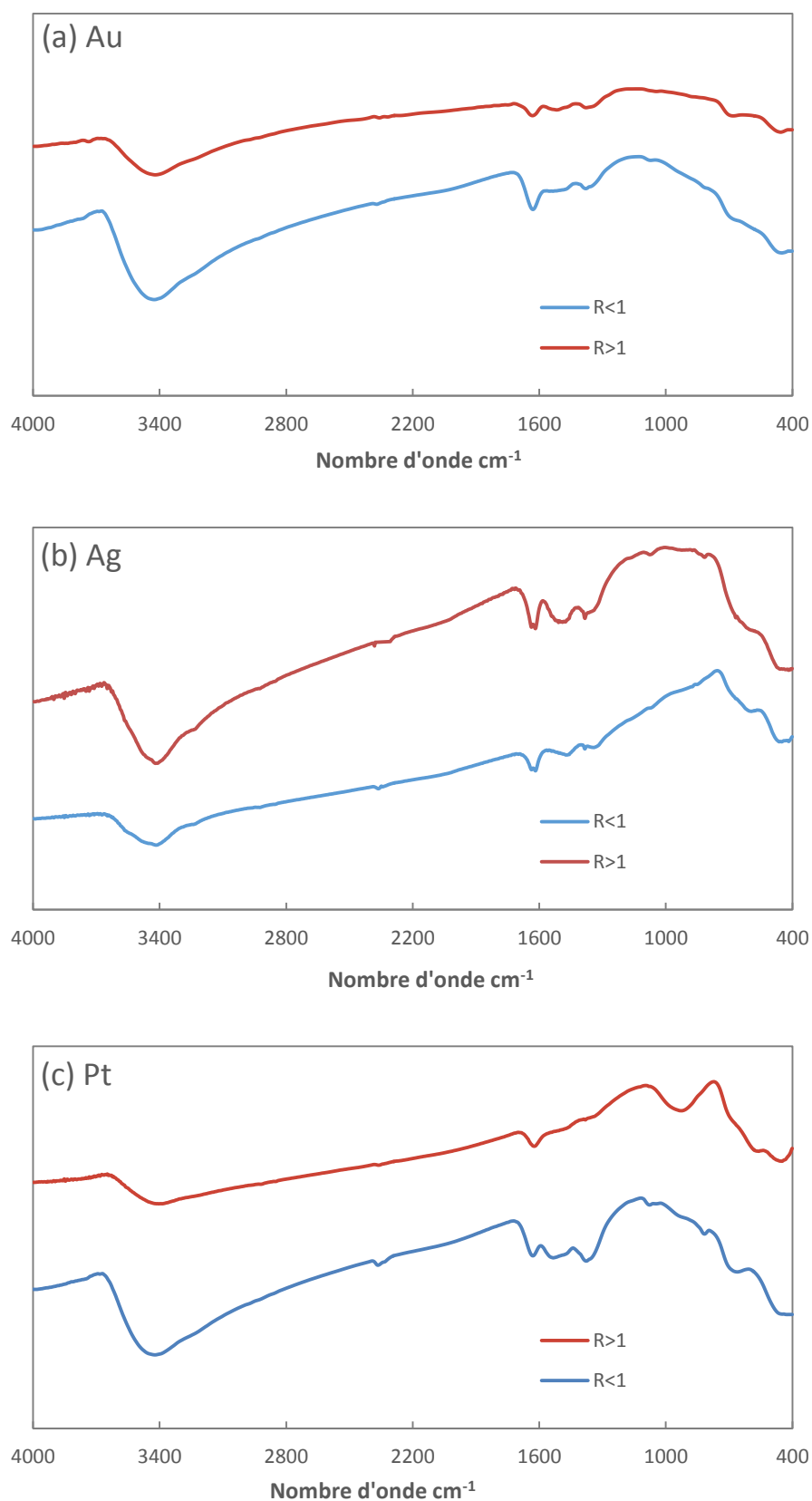


Figure II-32: Spectres IR de l'interaction de la chukanovite avec (a) l'or, (b) l'argent et (c) le platine.

Sur le spectre correspondant au nanohybride Pt-exChu à $R > 1$, nous notons la présence d'une bande large entre 800 et 1000 cm^{-1} , nous l'avons attribuée à des silicates adsorbés provenant du verre dont la présence pourrait être expliquée par la température plus élevée de la synthèse (70°C au lieu de 25°C).

3.3.3. Evolution de la masse

Les nanohybrides métal-exChu ont été filtrés, séchés et pesés. Comme précédemment, nous avons comparés les valeurs de masse expérimentales aux valeurs théoriques pour chaque ratio ($m_{\text{th}}(R_{\text{métal}})$) calculées selon les équations suivantes :

$$\text{Pour } R_{\text{métal}} < 1 \quad m_{\text{th}}(R_{\text{métal}}) = 50,7 + R_{\text{métal}} * m_{\text{th max du métal}} \quad \text{Eq II-21}$$

$$\text{Pour } R_{\text{métal}} \geq 1 \quad m_{\text{th}}(R_{\text{métal}}) = 50,7 + 1 * m_{\text{th max du métal}} \quad \text{Eq II-22}$$

50,7 mg est la masse théorique du composé oxydé de la chukanovite ($M_{\text{molaire}} = 203 \text{ g.mol}^{-1}$) en supposant que cette oxydation se fait à l'état solide et qu'elle est accompagnée d'une déprotonation similaire à l'oxydation de la rouille verte à l'état solide. La formule donnée par Erdos et coll. est $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [4, 15].

La quantité de Fe^{II} mise en jeu est 500 μmol . Les masses théoriques maximales ($m_{\text{th max du métal}}$) du métal sont reportées dans le Tableau II-14:

Métal	$m_{\text{th max du métal}} = n_{(\text{métal})} * M_{(\text{métal})}$	Masses théoriques maximales (mg)
Or	$= 166,6.10^{-6} \times 197$	32,8
Argent	$= 500.10^{-6} \times 108$	54
Platine	$= 125.10^{-6} \times 195$	24,3

Tableau II-14 : Masses théoriques maximales des métaux.

La Figure II-33 présente la comparaison des masses expérimentales aux masses théoriques en fonction du ratio stœchiométrique utilisé.

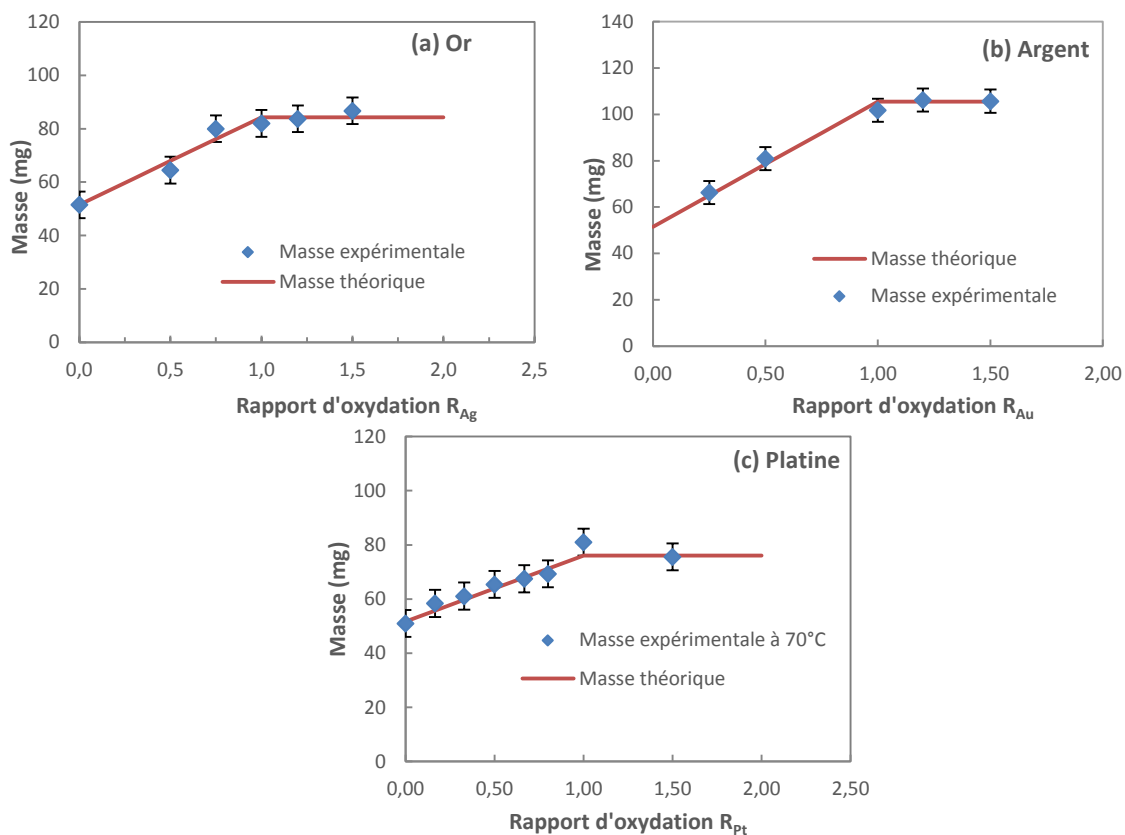


Figure II-33 : Evolution des masses des nanohybrides (a) Au-exChu, (b) Ag-exChu et (c) Pt-exChu à 70°C.

Les évolutions des masses expérimentales sont tout à fait en accord avec les valeurs théoriques attendues pour Au-exChu et Ag-exChu et ce pour tous les ratios (en défaut ou en excès).

Tout le Fe^{II} présent dans la chukanovite réagit donc totalement avec les sels métalliques pour former le métal.

En ce qui concerne les nanohybrides Pt-exChu, les résultats obtenus à 70°C sont très satisfaisants car les masses expérimentales suivent parfaitement les segments des masses théoriques. Cette amélioration indique, d'une part, que la chukanovite est un précurseur ferreux très intéressant et d'autre part, que notre problème cinétique a pu être contourné par une augmentation modérée de la température de travail.

3.3.4. Caractérisation par MEB

Les nanohybrides ont été observés par microscopie MEB. En mode direct, nous n'avons pas pu obtenir des images nettes car les particules de chukanovite sont aussi petites et fines que celles de rouille verte sulfatée. Les Figure II-34, Figure II-35 et Figure II-36 présentent respectivement, les clichés microscopiques des nanohybrides Au-exChu, Ag-exChu et Pt-exChu en mode rétrodiffusé.

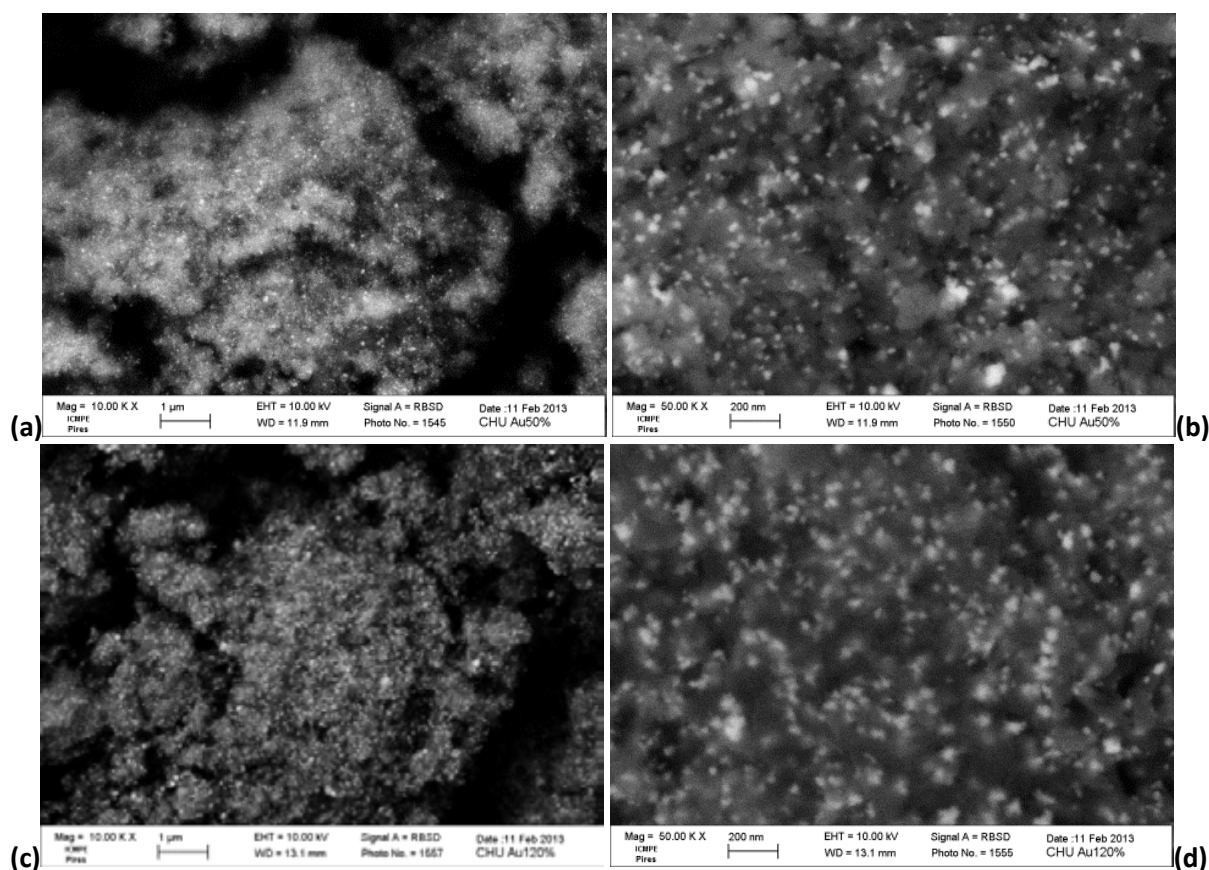


Figure II-34: Clichés de microscopie MEB des nanohybrides Au-exChu (a) et (b) à $R_{Au}=0,5$, (c) et (d) à $R_{Au}=1,2$.

Les clichés à faible grossissement ($\times 10$ K) des nanohybrides Au-exChu (Figure II-34) montrent la présence de nanoparticules sur l'ensemble de l'échantillon à différents ratios. A un grossissement plus fort, les nanoparticules d'or sont davantage visibles et nous pouvons constater que leur taille (une dizaine de nanomètres) est plus petite que les nanoparticules d'or formées sur la rouille verte carbonatée ou même la rouille verte sulfatée.

En revanche, les clichés MEB des nanohybrides Ag-exChu (Figure II-35) ne sont pas très bien résolus : à faible grossissement ($\times 10K$) ou même à grossissement plus élevé (50K), nous observons la présence de nanoparticules mais il est très difficile d'estimer leur taille.

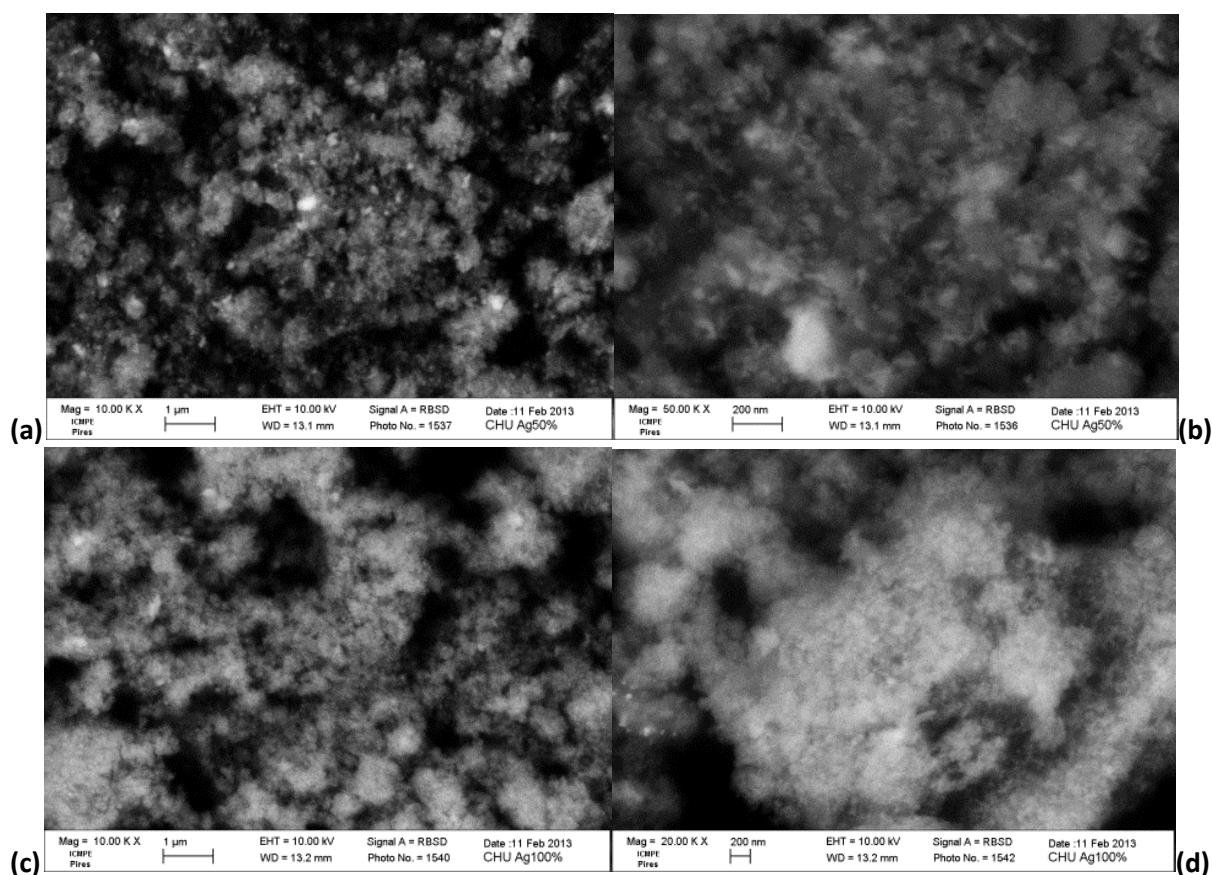


Figure II-35: Clichés de microscopie MEB des nanohybrides Ag-exChu (a) et (b) $R_{Ag}=0,5$, (c) et (d) $R_{Ag}=1$.

Etant donné que les masses expérimentales sont cohérentes avec les masses attendues, nous pensons que les nanoparticules d'argent sont tellement nombreuses et petites en taille, que la résolution du microscope ne permet pas de les distinguer. C'est pour cette raison que nous n'observons que des zones claires et floutées.

Les clichés microscopiques des nanohybrides Pt-exChu (Figure II-36), montrent la présence des nanoparticules de platine sur l'ensemble de l'échantillon contrairement aux nanohybrides Pt-exRVc et Pt-exRVs, qui présentaient au mieux quelques agrégats de nanoparticules isolés.

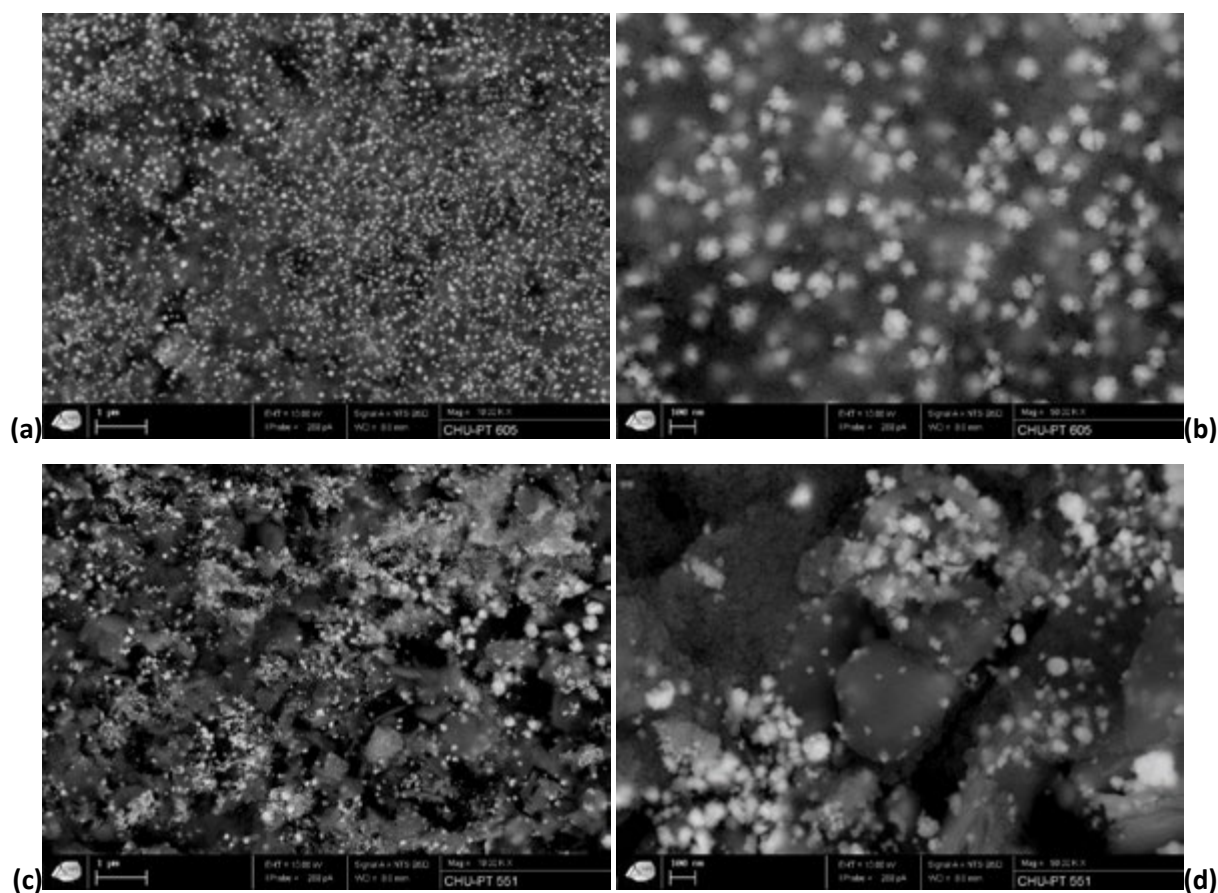
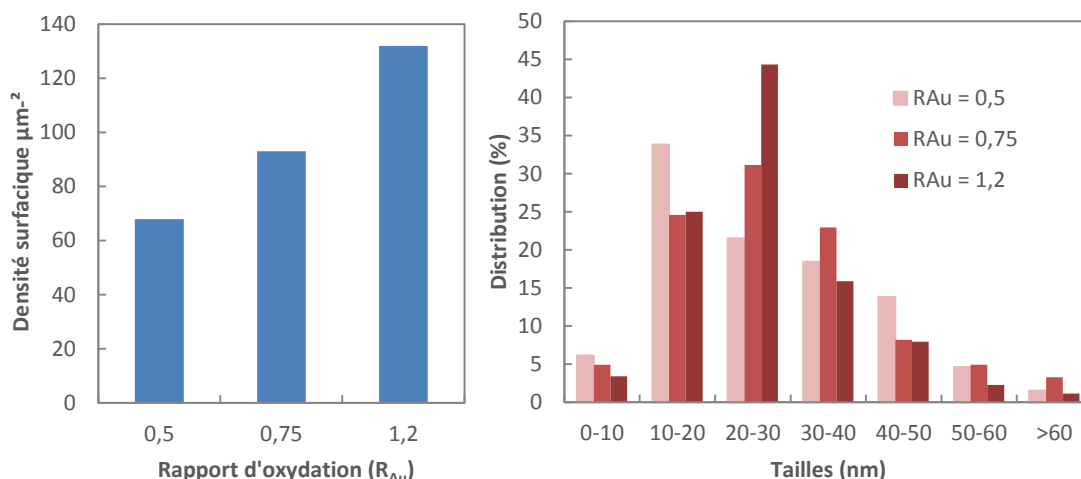


Figure II-36 : Clichés de microscopie MEB des nanohybrides Pt-exChu : (a) et (b) $R_{Pt}=0,5$, (c) et (d) $R_{Pt}=1$.

A faible grossissement (x 10K), la répartition des nanoparticules semble beaucoup plus homogène pour $R_{Pt}=0,5$. A un grossissement plus élevé (x 50k), cette constatation est confirmée et nous pouvons également noter que l'échantillon à $R_{Pt}=0,5$ présente une distribution plus homogène de la taille des nanoparticules. Ce que nous avons considéré comme nanoparticules au départ est en fait un agrégat de petits nanocristallites collées les uns aux autres, qui ressemblent à ce que nous avons obtenu pour les nanohybrides Pt-exRVc.

Densité de surface et distribution de taille :

Nous avons réussi à établir des distributions de taille des nanoparticules d'or (Figure II-37) et de platine (Figure II-38) à différents ratios.

Au-exChu

**Figure II-37: (a) Densité surfacique des nanoparticules d'or
(b) Distribution des tailles des nanoparticules d'or Au-exChu selon le ratio.**

La densité de surface pour les nanohybrides Au-exChu augmente en fonction du ratio : elle varie de 68 particules/μm² pour $R_{Au}=0,5$ jusqu'à 132 particules/μm² pour $R_{Au}=1,2$. La taille moyenne des nanoparticules est quasiment la même pour les 3 ratios : 26 ± 5 nm et la distribution des tailles est similaire : plus que 80% des nanoparticules ont une taille entre 10 et 40 nm pour les différents ratios.

Il semble que quel que soit le ratio utilisé, la taille des nanoparticules se situe dans le même domaine et que seul leur densité surfacique augmente en augmentant le ratio mais nous pensons que cette densité atteint un palier à $R_{Au}=1$ étant donné que la masse des nanohybrides n'évolue plus pour $R>1$. Contrairement aux rouilles vertes, plus nous augmentons le ratio d'oxydation de l'or, plus le nombre de nucléis initialement formés augmente.

Pt-exChu

Les nanohybrides Pt-exChu ne suivent pas cette tendance. En effet, la densité surfacique semble être plus élevée quand le ratio d'oxydation est plus faible. Elle est de 40 à 45 μm^{-2} pour des ratios entre 0,25 et 0,5 puis elle chute à 5 μm^{-2} pour $R_{\text{Pt}}=1$ (Figure II-38.a).

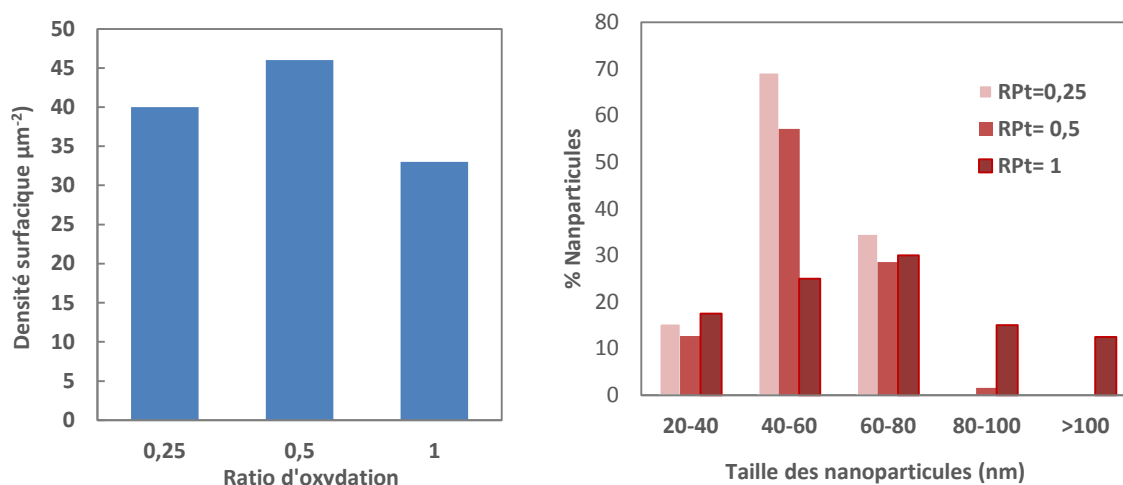


Figure II-38: Evolution de (a) la densité surfacique des nanoparticules de platine, (b) la répartition des nanoparticules de platine.

La taille moyenne est de 35 ± 5 nm ($R_{\text{Pt}}=0,25$), 50 ± 5 nm ($R_{\text{Pt}}=0,5$) et de 67 ± 5 nm pour $R_{\text{Pt}}=1$. (Figure II-38)

Toutes les nanoparticules formant les agrégats semblent avoir des tailles inférieures à 10 nm selon les clichés microscopiques. Nous n'avons pas de compétition nucléation/croissance mais nous pouvons dire que l'ajout du sel de platine à des quantités élevées a tendance à favoriser la formation d'agrégats.

La différence de réactivité entre l'or et le platine n'est pas surprenante vu les résultats précédents mais aussi compte tenu de la température qui est beaucoup plus élevée dans le cas du platine (70°C).

3.3.5. Caractérisation par MET

Les nanohybrides montrant des particules de très petite taille en microscopie MEB, nous avons souhaité les observer plus précisément en MET.

Au-exChu

Pour les nanohybrides Au-exChu, nous observons tout d'abord des particules inorganiques qui semblent être très fines, quasi-transparentes. Les nanoparticules d'or apparaissent bien dispersées (Figure II-39.a). Leur taille varie entre 15 et 25 nm. Nous n'avons pas observé de particules de

diamètre élevé ce qui pourrait vouloir dire que toutes les particules observées en MEB avec des diamètres supérieurs à 30 nm étaient, en réalité, des amas de plusieurs nanoparticules.

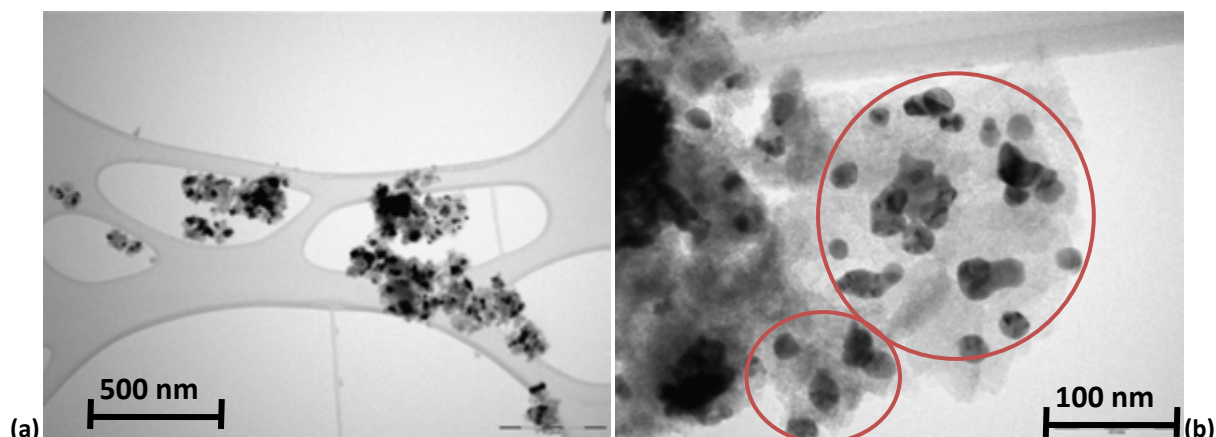


Figure II-39: Clichés de microscopie MET des nanohybrides Au-exChu ($R_{Au}=1,2$).

Nous avons effectué des calculs sur les tailles de nanoparticules qu'on devrait obtenir si l'on considère la quantité de Fe^{II} provenant de la particule de chukanovite. Les calculs sont similaires à ceux effectués précédemment...

La valeur masse volumique de la chukanovite prise est de $3,6 \text{ g.cm}^{-3}$ [16].

En considérant les deux particules de chukanovite encadrées dans la Figure II-39.b, la première est de 100 nm de diamètre sur laquelle nous avons compté 6 nanoparticules d'une taille moyenne de 22 nm et la deuxième est de 250 nm de diamètre avec 26 nanoparticules d'or d'une taille moyenne de 19 nm.

En supposant que les nanoparticules ont une forme hémisphérique et qu'elles possèdent toutes la même taille, nous avons retrouvé les valeurs suivantes (Tableau II-15) :

Diamètre (nm)	Epaisseur (nm)	1	2	4	6	10	20	26
100	20	41,1	32,9	26,1	22,8	19,2	15,3	14,0
100	5	26,1	20,7	16,4	14,4	12,1	9,6	8,8
250	5	48,1	38,1	30,3	26,4	22,3	17,7	16,2
250	10	60,5	48,1	38,1	33,3	28,1	22,3	20,4

Tableau II-15 : Calcul de tailles théoriques des nanoparticules d'or pour les nanohybrides Au-exChu.

Les valeurs théoriques trouvées sont : 22,8 nm contre 22 nm pour la première particule de chukanovite et 20,4 nm contre 19 nm pour la deuxième particule.

Ces valeurs semblent en bon accord avec les valeurs observées, ce qui implique que le premier modèle théorique proposé qui suggère que chaque particule inorganique réagit individuellement, est également valable pour la chukanovite.

Ag-exChu

La Figure II-40 présente deux clichés en MET du nanohybride Ag-exChu (à $R_{Ag}=1$). Les nanoparticules de chukanovite sont de très petite taille, comme celle observée pour les nanohybrides Au-exChu. Nous arrivons à voir par effet de contraste la présence des nanoparticules d'argent, elles sont très proches les unes des autres et présentent des tailles très petites comparées à toutes les nanoparticules métalliques étudiées précédemment.

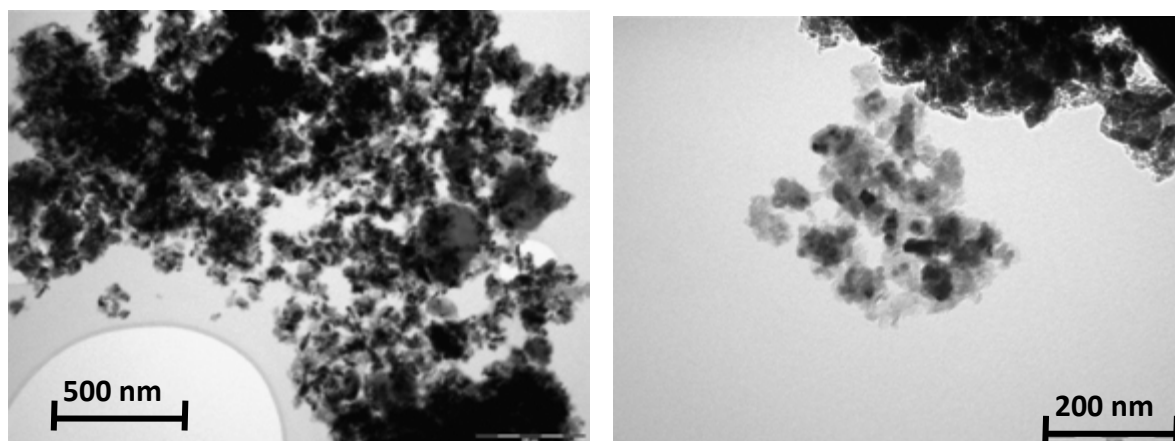


Figure II-40: Clichés de microscopie MET des nanohybrides Ag-exChu ($R_{Ag}=1$).

Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer des observations similaires en MET des nanohybrides Pt-exChu.

4. Mécanisme d'interaction entre matrice inorganique et sel métallique

L'étude précédente nous a permis de montrer que les particules de rouille verte peuvent être utilisées comme des micro-réacteurs pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Les électrons qui sont à l'origine de la réduction du sel métallique soluble proviennent de l'oxydation du Fe^{II} structural en Fe^{III} structural en transformant progressivement les matrices inorganiques RVc, RVs ou Chu en composé oxydé exRVc, exRVs, ou exChu respectivement, sans que la morphologie change.

La quantité et la taille des nanoparticules obtenues dépendent de la quantité d'électrons disponible dans les particules rouilles vertes et donc de leur taille.

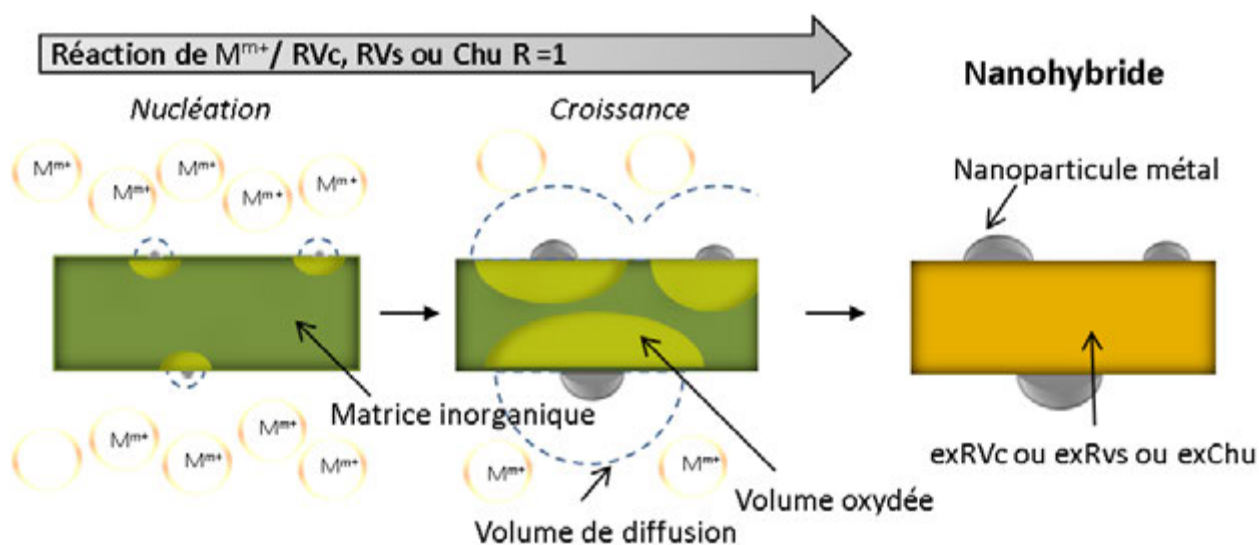


Figure II-41 : Mécanisme d'interaction entre matrice inorganique et sel métallique.

La Figure II-41 représente le mécanisme de réaction durant l'interaction entre les particules du précurseur inorganique et le sel métallique. Après l'étape de nucléation, la croissance des clusters de métal est contrôlée par la diffusion des ions métalliques et le transfert d'électrons provenant de la particule du précurseur inorganique.

Les propriétés des nanoparticules obtenues selon le précurseur inorganique et le sel métallique utilisés sont reportées dans le Tableau II-16.

Nanohybride	Réactivité	Masse	Aspect nanoparticules	Tailles moyennes des NPs	Evolution en fonction du ratio
Au-exRVc	OK	Ok	Homogène Agrégats hémisphériques	35 à 70 nm	Densité de surface similaire Ratio ↗ ⇔ Taille de NPs ↗
Ag-exRVc	OK	Ok	Homogène Polyèdres	40 nm	Ratio ↗ ⇔ Densité de surface ↗ Taille des NPs similaire
Pt-exRVc	Faible	Faible	Quelques agrégats dispersés Ilots hémisphériques	100 à 200 nm	Agrégats de même taille
Au-exRVs	OK	Pertes	Homogène Agrégats hémisphériques	30 à 55 nm	Densité de surface similaire Ratio ↗ ⇔ Taille de NPs ↗
Ag-exRVs	OK	Pertes	Homogène Agrégats hémisphériques	20 à 30 nm	Densité de surface similaire Ratio ↗ ⇔ Taille de NPs ↗
Pt-exRVs	Faible	Très faible	Quelques particules isolées	--	--
Au-exChu	OK	Ok	Homogène Agrégats sphériques	25 à 30 nm	Ratio ↗ ⇔ Densité de surface ↗ Taille des NPs similaire
Ag-exChu	OK	Ok	Homogène Très petites particules	< 20 nm	Difficile à déterminer la tendance
Pt-exChu	OK	Ok	Dépendant du ratio Agrégats sphériques	35 à 140 nm	Densité plus importante à faible ratio Ratio ↗ ⇔ Taille de NPs ↗

Tableau II-16 : Récapitulatif de la synthèse des nanohybrides et de la taille des nanoparticules obtenues.

5. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser des nanoparticules métalliques sur les trois substrats inorganiques sélectionnés : rouilles vertes carbonatée et sulfatée, et chukanovite.

Nous avons montré que l'interaction entre les précurseurs inorganiques et les sels métalliques est une réaction d'oxydoréduction qui se fait à l'état solide. Cette réaction est quasi-totale pour la majorité des interactions hormis RVc+Pt, RVs+Pt et Chu+Pt à 25°C. En effet, le platine semble avoir une réactivité plus limitée avec les précurseurs inorganiques à cette température. Ceci est probablement dû à une passivation rapide de la surface qui limite la nucléation et bloque la réaction. Nous avons réussi à contourner cette difficulté en modifiant la température de synthèse pour les nanohybrides Pt-exChu.

La caractérisation des nanohybrides par la microscopie à balayage et la microscopie à transmission nous a permis de :

- observer la forme des particules et leur densité de surface
- déterminer la distribution des tailles et voir son évolution en fonction du ratio d'oxydation

Ces observations montrent une distribution homogène des nanoparticules obtenues pour la plupart des échantillons. Leur taille varie en fonction du nanohybride et du ratio utilisé. A titre indicatif, nous pouvons avoir des tailles moyennes de 10 à 35 nm (métal-exChu), 30-70 nm (Au/Ag-exRVc, Au/Ag-exRVs) et 100-200 nm (Pt-exRVc et Pt-exChu à ratio élevé).

Nous pouvons noter deux tendances différentes en augmentant le ratio :

- dans les cas des nanohybrides Au-exRVc et Au-exRVs : une densité de surface similaire et un accroissement de la taille des nanoparticules,
- dans le cas des nanohybrides Au-exChu et Ag-exRVc : taille de particules comparable et accroissement de la densité surfacique

Ce travail a apporté des données plus précises sur la relation entre la taille des nanoparticules et les paramètres de synthèse par rapport à ce qui se trouve dans la littérature. En effet, dans les travaux précédents, la formation des nanohybrides à base de nanoparticules métalliques et de rouilles vertes notamment, avait pour objectif de doper les composés inorganiques pour des applications données. Il n'y avait pas d'étude présentée sur l'effet de la variation de paramètres de synthèse (plus particulièrement la quantité du sel métallique) sur la structure des nanohybrides obtenus.

6. Références Bibliographiques

1. Antony, H., L. Legrand, and A. Chaussé, *Carbonate and sulphate green rusts - mechanisms of oxidation and reduction*. Electrochimica Acta, 2008. **53**: p. 7146-7156.
2. Legrand, L., L. Mazerolles, and A. Chaussé, *The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. **68**(17): p. 3497-3507.
3. Antony, H., *Etude électrochimique des composés du fer- Apport à la compréhension des processus environnementaux*. 2006, Université d'Evry Val d'Essone: Evry.
4. Erdös, E. and H. Altorfer, *Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl*. Materials and Corrosion, 1976. **27**(5): p. 304-312.
5. Rémazeilles, C. and P. Refait, *Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Polyhedron, 2009. **28**(4): p. 749-756.
6. Antony, H., et al., *Study of FeII/FeIII ratio in thin films of carbonate or sulphate green rusts obtained by potentiostatic electrosynthesis*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(24): p. 7173-7181.
7. Simon, L. and M. François, *Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis*. Solid State Sciences, 2003. **5**: p. 327-334.
8. Génin, J.M.R. and C. Ruby, *Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate, ...); the "fougerite" mineral*. Solid State Sciences, 2004. **6**(7): p. 705-718.
9. Legrand, L., et al., *Electroanalytical and kinetic investigations on the carbonate green rust-Fe(III) redox system*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**: p. B45-B51.
10. Tong, W., S. Yang, and B. Ding, *UV irradiation induced formation of single-crystal gold nanonetworks with controllable pore distribution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **340**(1-3): p. 131-134.
11. Legrand, L., et al., *Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies*. Environmental Science and Technology, 2004. **38**: p. 4587-4595.
12. Heasman, D.M., D.M. Sherman, and K.V. Ragnarsdottir, *The reduction of aqueous Au³⁺ by sulfide minerals and green rust phases*. American Mineralogist, 2003. **88**: p. 725-739.
13. Choi, J., et al., *Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals*. Chemosphere, 2012. **86**(8): p. 860-865.
14. O'Loughlin, E., et al., *Reduction of AgI, AuIII, CuII, and HgII by FeII/FeIII hydroxysulfate green rust*. Chemosphere, 2003. **53**: p. 437 - 446.
15. Azoulay, I., C. Rémazeilles, and P. Refait, *Corrosion of steel in carbonated media: The oxidation processes of chukanovite (Fe₂(OH)₂CO₃)*. Corrosion Science, 2014. **85**(0): p. 101-108.
16. Pekov, I., et al., *Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₂, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino*. European Journal of Mineralogy, 2007. **19**: p. 891-898.

Chapitre III

Propriétés Electrochimiques et Electrocatalytiques

III. CHAPITRE III : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROCATALYTIQUES	129
1. INTRODUCTION	133
2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	134
2.1. Préparation des électrodes.....	134
2.1.1. Electrode nanohybride graphite	134
2.1.2. Electrode nanohybride encre de carbone	134
2.2. Réponse électrochimique des nanohybrides en milieu phosphate.....	134
2.3. Réponse électrochimiques des nanohybrides argent en milieu halogénure :	137
3. DETECTION DE H_2O_2	141
3.1. Dispositif expérimental.....	141
3.2. Réduction catalytique de H_2O_2 sur les nanohybrides Argent	141
3.2.1. Etude préliminaire en voltamétrie.....	141
3.2.2. Chronoampérométrie.....	143
3.2.2.1. Influence du ratio	146
3.2.2.2. Influence de la masse d'électrode.....	148
3.2.2.3. Influence du pH	148
3.2.2.4. Influence de l'électrolyte	151
3.2.3. Comparaison avec la littérature	152
3.3. Oxydation catalytique de H_2O_2 sur Pt-exChu.....	153
3.3.1. Voltamétrie cyclique.....	153
3.3.2. Chronoampérométrie.....	153
4. CONCLUSION	156
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	157

1. Introduction

Les nanohybrides que nous avons synthétisés contiennent des nanoparticules métalliques (or, argent et platine) et peuvent constituer par conséquent des matériaux d'électrodes potentiellement intéressants pour des applications en électroanalyse ou électrocatalyse. Nous avons consacré ce chapitre à l'étude du comportement électrochimique de nos nanohybrides, seuls ou en présence de l'analyte peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Dans une première partie, nous présentons une étude voltampérométrique des nanohybrides en milieu phosphate. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des nanohybrides d'argent en milieu iodure.

Dans une seconde partie, nous testons les performances catalytiques des nanohybrides, pour la réduction ou l'oxydation électrochimique de H_2O_2 . Cette étude comprend une analyse préliminaire en voltampérométrie cyclique qui nous a permis de sélectionner les nanohybrides les plus efficaces, lesquels sont investigués plus en profondeur en tant que capteurs ampérométriques à H_2O_2 . Les valeurs de sensibilité, de domaine de linéarité et de limite de détection sont étudiées en fonction de paramètres tels que la masse de l'électrode ou le pH, et comparés avec la littérature.

2. Caractérisation électrochimique

Cette partie a pour objectif de caractériser les nanohybrides par électrochimie. Dans un premier temps, nous présentons la réponse électrochimique des nanohybrides en milieu phosphate. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'étude du comportement électrochimique des nanohybrides (Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu) en milieu iodure.

Nous avons utilisé 2 types d'électrodes composites, électrode nanohybride/graphite et électrode nanohybride/encre carbone (Photos en Annexe E).

2.1. Préparation des électrodes

2.1.1. Electrode nanohybride graphite

10 mg du nanohybride ou de la matrice inorganique sont broyés puis mélangés intimement avec du graphite dans les proportions massiques suivantes (nanohybride : graphite = 10 : 90).

Environ 20 mg du mélange sont déposés de part et d'autre d'une grille d'inox circulaire d'un centimètre carré de surface dans un moule à pastiller. Cette grille a été pesée au préalable. Une pression de 5 bars est maintenue pendant une minute, pour compacter le mélange sur la grille.

L'électrode est ensuite secouée pour enlever la poudre qui n'est pas bien accrochée. Elle est pesée afin de déterminer la masse de mélange. Cette masse est généralement comprise entre 5 et 10 mg.

2.1.2. Electrode nanohybride encre de carbone

20 à 30 mg du nanohybride ou de la matrice inorganique sont préalablement broyés dans un mortier. Ensuite, une quantité précise est pesée puis mélangée dans un verre de montre avec de l'encre de carbone en proportions massiques 70%-30%. Des petites quantités d'acétone sont ajoutées ponctuellement afin d'homogénéiser le mélange et d'ajuster sa viscosité. Avec un pinceau, 2 à 3 couches du mélange sont étalées sur un disque d'inox recouvert auparavant d'encre de carbone pure. Entre deux couches, les disques sèchent dans une étuve à 50°C pendant 30 minutes.

2.2. Réponse électrochimique des nanohybrides en milieu phosphate

Le système d'analyse pour cette partie est composé de 3 électrodes : AgCl/Ag comme électrode de référence, une électrode de platine en contre électrode et l'électrode de travail nanohybride/graphite. Nous avons choisi de travailler avec les nanohybrides à un ratio d'oxydation $R_{Au}=R_{Ag}=R_{Pt}=1$ tout en essayant d'avoir des électrodes de masses proches pour pouvoir les comparer plus aisément.

Les électrodes sont plongées dans une cellule en verre à 3 ouvertures en présence d'une solution de phosphate ($C=0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH}=7$). La Figure III-1 présente les courbes obtenues pour le graphite, les matrices inorganiques seules et tous les nanohybrides.

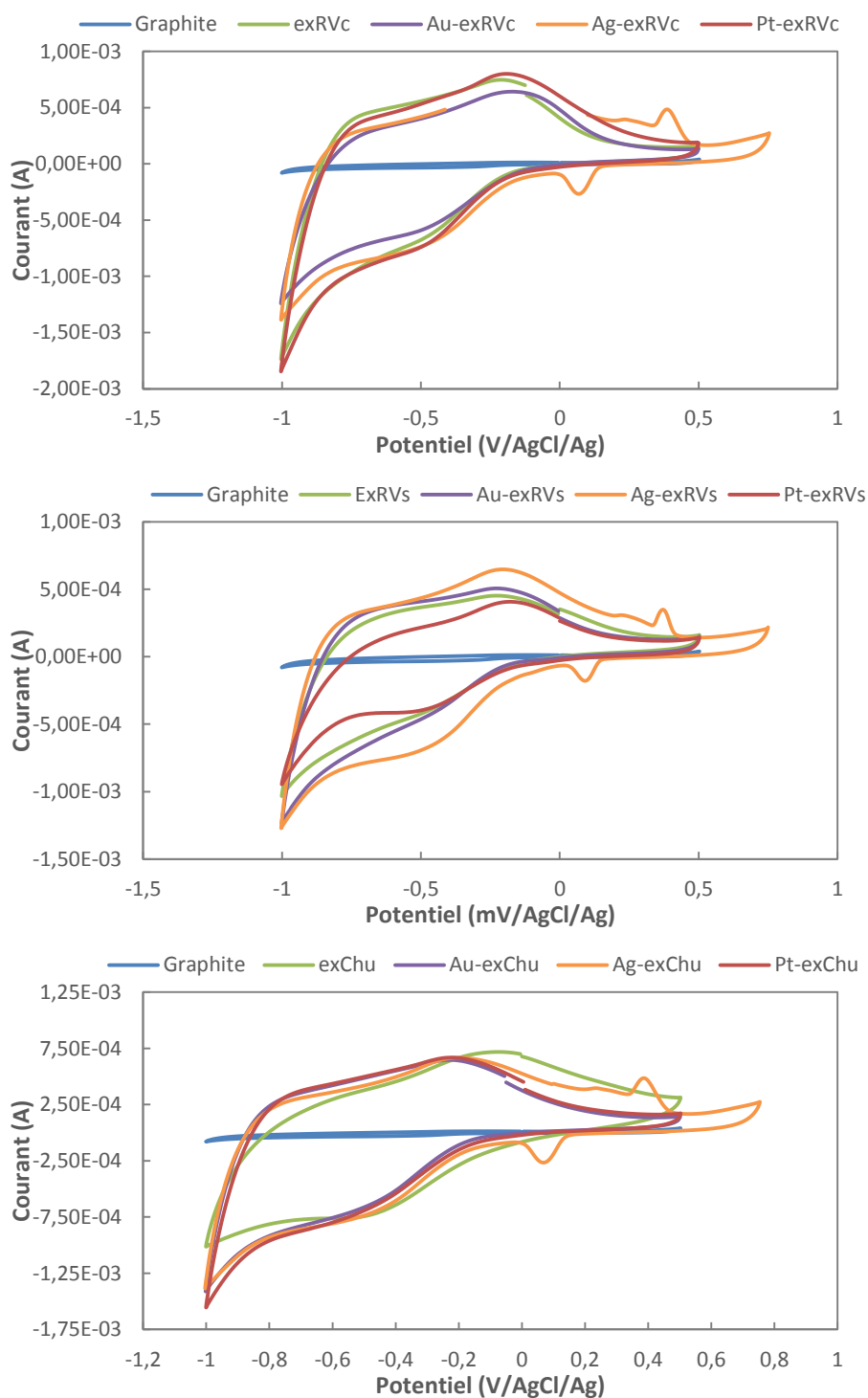


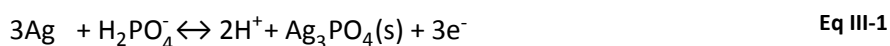
Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques du graphite, des matrices inorganiques seules et des nanohybrides en milieu phosphate $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH}=7$; vitesse de balayage 5 mV.s^{-1} .

Tout d'abord, nous notons que le graphite seul ne donne pas de réponse électrochimique significative dans le domaine de potentiel d'étude. Les courbes des matrices inorganiques seules,

exRVc, exRVs et exChu, présentent un processus de réduction-oxydation centré aux alentours de -0,4 V/AgCl/Ag, correspondant à priori à un système rédox impliquant le Fe^{III} et le Fe^{II}.

Nous retrouvons cette même réponse sur toutes les courbes des nanohybrides, ce qui pourrait suggérer une influence forte des ions phosphate, conduisant au même système rédox Fe^{III}/Fe^{II} dans tous les cas. De plus, les intensités de courant sont sensiblement les mêmes entre nanohybrides et matrices inorganiques seules, indiquant le peu d'effet des nanoparticules métalliques sur la réponse électrochimique Fe^{III}/Fe^{II}.

Sur les courbes des nanohybrides Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu, nous notons en plus de la réponse du fer de la matrice, la présence de deux pics associés, autour de 0,25V/(AgCl/Ag). Ce potentiel pourrait correspondre au couple Ag₃PO₄(s)/Ag(s). Comme on est en milieu phosphate à pH=7, l'espèce prédominante est H₂PO₄⁻. Nous pouvons alors écrire l'équation correspondante (Eq III-1) :



Le potentiel de Nernst correspondant s'écrit selon l'équation Eq III-2 :

$$E = E^\circ(\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}, \text{H}_2\text{PO}_4^-) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{Eq III-2}$$

La valeur de E° a été déterminée à partir des équations Eq III-1 et Eq III-3. Nous avons utilisé les constantes d'acidité des couples H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ et HPO₄²⁻/PO₄³⁻ et la constante de solubilité d'Ag₃PO₄ aux valeurs Ka₂=10^{-7,2}, Ka₃=10^{-12,3} et K_s=10^{-19,9} respectivement.



Nous trouvons au final une valeur de E° égale à 0,72V/ENH. Dans nos conditions, le potentiel de Nernst serait alors égal à **E=0,47V/ENH = 0,26V/AgCl/Ag**.

Effectivement, la valeur repérée sur les courbes voltamétriques correspond bien au potentiel de Nernst du couple Ag₃PO₄(s)/Ag(s).

En outre, nous pouvons dire que les nanoparticules d'argent semblent être bien connectées au collecteur de courant puisque nous arrivons à les détecter électrochimiquement par formation d'Ag₃PO₄(s).

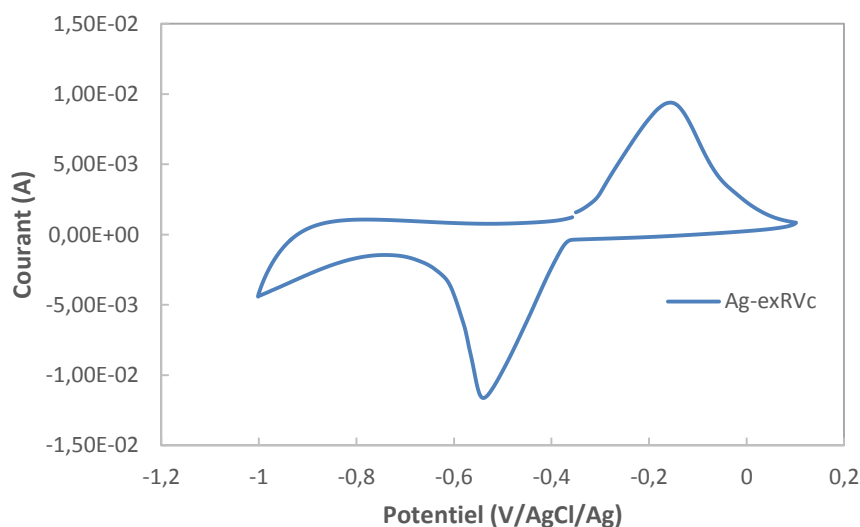
2.3. Réponse électrochimiques des nanohybrides argent en milieu halogénure :

A travers ces analyses par voltampérométrie cyclique, nous cherchons à déterminer les quantités d'argent métal accessible électrochimiquement, et les comparer avec les quantités théoriquement introduites lors de la fabrication de l'électrode. L'électrolyte utilisé est un milieu halogénure, l'iodure de potassium KI 1 mol.L⁻¹. Le système rédox mis en jeu est AgI(s)/Ag. On notera que le milieu chlorure n'a pas été retenu car il intervient à plus haut potentiel, et on s'expose alors à un risque de piqûration du substrat inox, à partir de 0,2V.

Le système d'analyse est composé de 3 électrodes : une électrode de référence AgCl/Ag, une contre-électrode en argent (pour éviter la formation d'I₂) et les électrodes nanohybride/encre de carbone comme électrode de travail. L'analyse se fait par voltamétrie cyclique sur 3 cycles avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Un seul cycle est représenté, le 3^{ème}.

Nous avons choisi d'étudier au moins 2 ratios d'oxydation différents ($R_{Ag} < 1$ et $R_{Ag} \geq 1$) pour chaque type de nanohybride Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu dans l'espoir d'avoir une tendance générale caractéristique à chaque type de nanohybride ou à chaque ratio.

La Figure III-2 présente les voltammogrammes obtenus pour des électrodes incorporant Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu à $R_{Ag} = 1$. Les autres courbes, montrant le même type de réponse ne sont pas présentées.



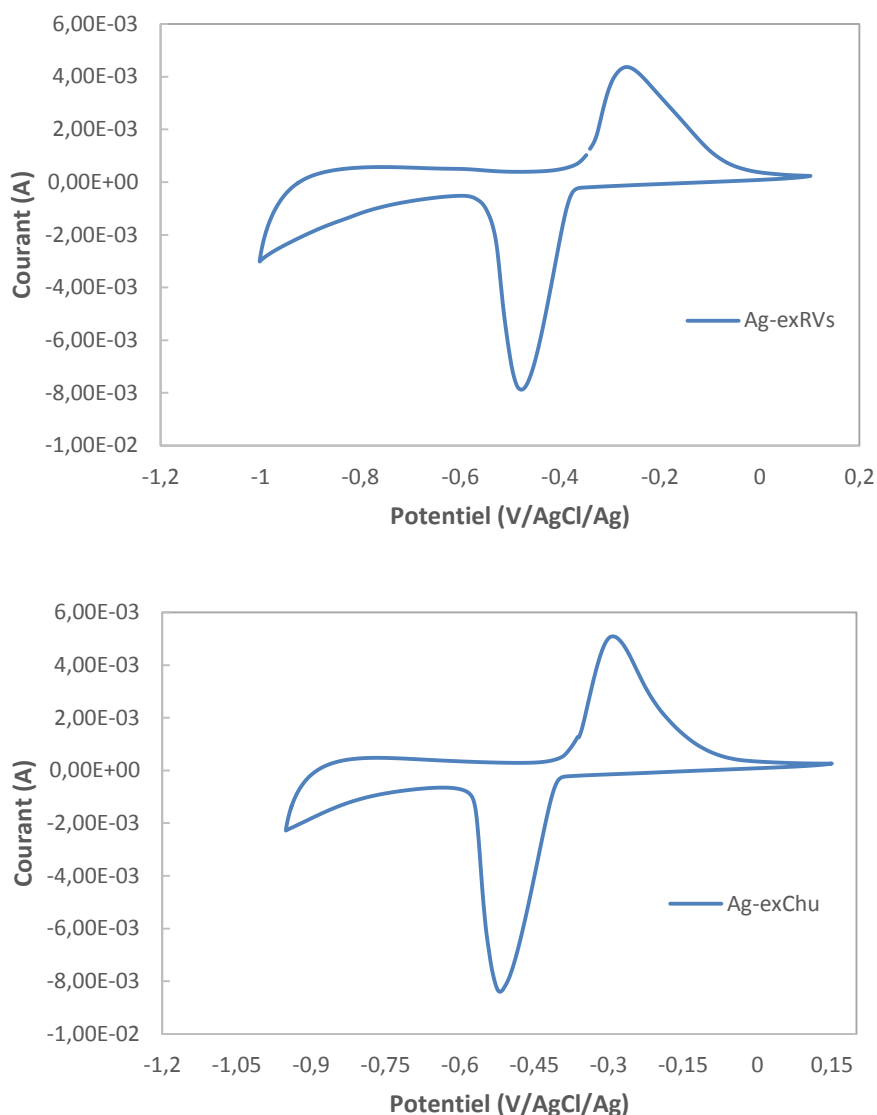


Figure III-2 : Courbes de voltamétrie cyclique des nanohybrides (a) Ag-exRVc, (b) Ag-exRVs et (c) Ag-exChu à $R_{Ag}=1$. Vitesse de balayage 1 mV.s^{-1} .

Les courbes présentées montrent un processus rédox centré autour de $-0,35 \text{ V /AgCl/Ag}$. Cette valeur correspondrait au potentiel du couple $\text{AgI}_{(s)}/\text{Ag}$ selon la réaction (Eq III-4):



Le potentiel de Nernst correspondant s'écrit selon Eq III-5 :

$$E = E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{Eq III-5}$$

Le potentiel $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag})$ a été déterminé en combinant les deux équations Eq III-3 et Eq III-4. La valeur trouvée est de $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0,16 \text{ V/ENH} = -0,37 \text{ V/AgCl/Ag}$

La valeur du potentiel de Nernst E calculée pour une concentration de $[I^-]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ est de $-0,37 \text{ V/AgCl/Ag}$, ce qui valide l'hypothèse avancée.

Les réponses électrochimiques présentent une allure similaire pour les 3 nanohybrides ; le pic d'oxydation conduisant à la formation du précipité $\text{AgI}_{(s)}$ et le pic de réduction redonnant Ag métal. Les intensités de courant obtenues ne peuvent pas être comparées en superposant ces courbes, étant donné que les quantités d'argent déposées sur les électrodes ne sont pas égales. En effet, le pourcentage massique d'argent dans le nanohybride pour un même ratio stœchiométrique diffère selon la matrice (cf : Eq II-14, Eq II-19 et Eq II-21). Le Tableau III-1 donne quelques exemples.

	Ag-exRVc	Ag-exRVs	Ag-exChu
$R_{\text{Ag}} = 0,25$	14,7%	12,6%	20,7%
$R_{\text{Ag}} = 0,5$	25,7%	22,5%	34,3%
$R_{\text{Ag}} = 1$	40,9%	36,7%	51,1%

Tableau III-1 : Pourcentage massique de l'argent dans les nanohybrides en fonction du ratio et de la matrice inorganique.

Afin de comparer les résultats, nous avons déterminé le pourcentage d'argent détecté par rapport à celui attendu selon l'équation :

$$\% \text{Ag}(\text{détectée}) = \frac{n(\text{détecté}) \times 100}{n(\text{théorique})} \quad \text{Eq III-6}$$

Le nombre de moles d'argent détecté est déterminé expérimentalement à partir de la courbe de voltamétrie cyclique selon l'équation :

$$n(\text{détecté}) = \frac{Q}{F} \quad \text{Eq III-7}$$

Q étant la charge obtenue à partir de la surface du pic et F , la constante de Faraday.

Le nombre de moles d'argent théorique est celui qu'on a déposé sur l'électrode. Il est trouvé par le calcul selon l'équation :

$$n(\text{théorique}) = \frac{m(\text{électrode}) \times 0,3 \times \% \text{Ag}(\text{Nanohybride})}{108} \quad \text{Eq III-8}$$

La masse de l'électrode est multipliée par 0,3 parce que l'électrode est formée à 30 % de nanohybride et 70% d'encre de carbone. Le $\% \text{Ag}$ (nanohybride) est donné par le Tableau III-1, et 108 correspond à la masse molaire de l'argent.

Exemple de calcul :

La Figure III-2.c correspond à la réponse en voltamétrie cyclique d'une électrode d'Ag-exChu ($R_{Ag} = 1$) de 13 mg.

n (théorique) = $13 \cdot 10^{-3} \times 0,3 \times 51,1\% / 108 = 1,84 \cdot 10^{-5}$ mol (d'après le calcul).

n (détecté) = $7,35 \cdot 10^{-6}$ mol (d'après la courbe).

Le pourcentage d'argent détecté est égal à **40%**.

Ce même calcul a été effectué pour plusieurs nanohybrides à différents ratios. Nous avons tracé les pourcentages obtenus en fonction de la masse totale de l'électrode (Figure III-3).

Chaque type de nanohybride est associé à une couleur Ag-exRVc (bleu), Ag-exRVs (rouge) et Ag-exChu (vert). Les ronds correspondent à un ratio <1 et les triangles à un ratio ≥ 1 .

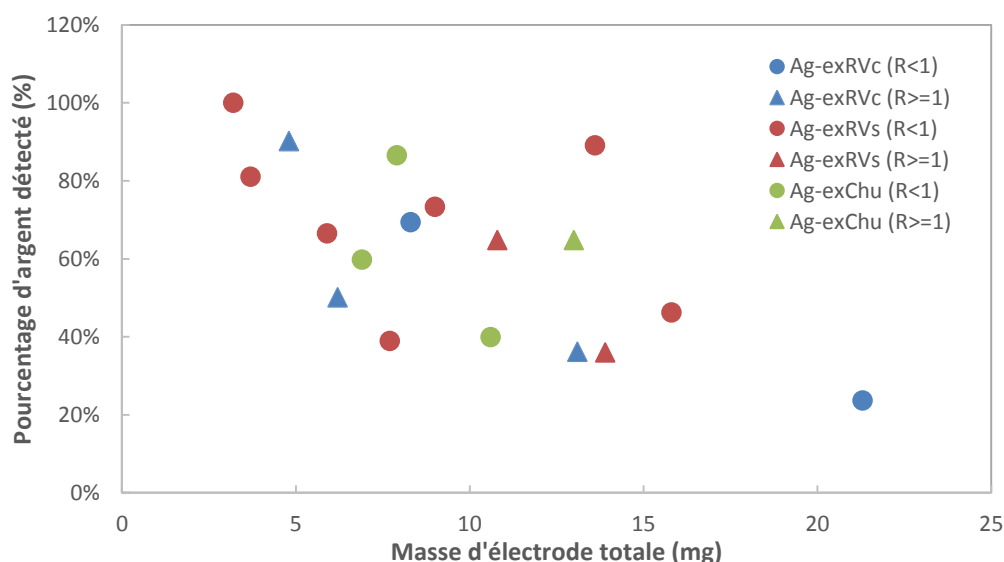


Figure III-3: Pourcentage d'argent détecté en fonction de la masse totale de l'électrode.

Globalement, nous constatons une diminution du pourcentage d'argent détecté en augmentant la masse totale de l'électrode. Ceci indique qu'il est de plus en plus difficile d'accéder électrochimiquement à l'argent lorsque la masse de l'électrode augmente, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du mélange nanohybride/encre carbone sur l'électrode augmente. Cette augmentation d'épaisseur induit une augmentation de la quantité de nanoparticules d'argent « enfouies », non contactées avec l'électrolyte. De même, la réaction d'oxydation génère une expansion volumique par transformation de Ag en $AgI_{(s)}$, qui peut être à l'origine de colmatage des pores de la couche (les volumes molaires de Ag et $AgI_{(s)}$ sont respectivement $10,27$ et $41,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

A partir de la Figure III-3, il semble difficile de faire ressortir un effet de la matrice ou du ratio sur la quantité d'argent détectée. Néanmoins, nous pouvons considérer que le pourcentage d'argent

électrochimiquement accessible dépassera 70% pour des électrodes de masses inférieures ou égales à 15 mg.

En conclusion, d'un point de vue électrochimique, tous les nanohybrides présentent une réponse relative au couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ en milieu phosphate. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux nanohybrides contenant de l'argent et nous avons prouvé la possibilité de recouvrir jusqu'à 70% d'argent pour des électrodes de masses faibles, inférieures ou égales à 15 mg. Ceci montre que les nanoparticules d'argent sont électrochimiquement actives et nous pourrions envisager de les utiliser pour des applications d'électrocatalyse.

3. Détection de H_2O_2

L'efficacité catalytique des nanohybrides obtenus précédemment a été étudiée sur les réactions d'oxydation et de réduction du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Pour la réaction de réduction, seuls les nanohybrides d'argent se sont montrés actifs. Nous disposons d'un nombre élevé de ces échantillons et une étude complète de tous ces échantillons n'était pas possible. Nous avons donc choisi de réaliser des études préliminaires en voltamétrie cyclique et chronoampérométrie, qui nous ont permis de sélectionner un seul type de nanohybride (Ag-exRVs), sur lequel nous avons étudié l'influence de différents paramètres.

3.1. Dispositif expérimental

Les électrodes de travail utilisées pour cette partie sont les électrodes composites nanohybrides / encre de carbone, mises en place sur disque inox ; une électrode de référence (AgCl/Ag) et une contre électrode (platine) viennent compléter le montage (Paragraphe 2.1). L'électrolyte est une solution de dihydrogénophosphate de sodium $0,1\text{mol L}^{-1}$, tamponnée à pH entre 5,5 et 8,5.

3.2. Réduction catalytique de H_2O_2 sur les nanohybrides Argent

3.2.1. Etude préliminaire en voltamétrie

Les analyses en voltamétrie cyclique sont effectuées à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} à température ambiante et dans le domaine de potentiel $[-0,6\text{V} ; -0,3\text{V}]$. La Figure III-4 présente les courbes obtenues pour les matrices inorganiques (exRVc, exRVs et exChu) et les nanohybrides (Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu à $R_{\text{Ag}}=1$) en absence et en présence de H_2O_2 à une concentration de 10 mmol L^{-1} .

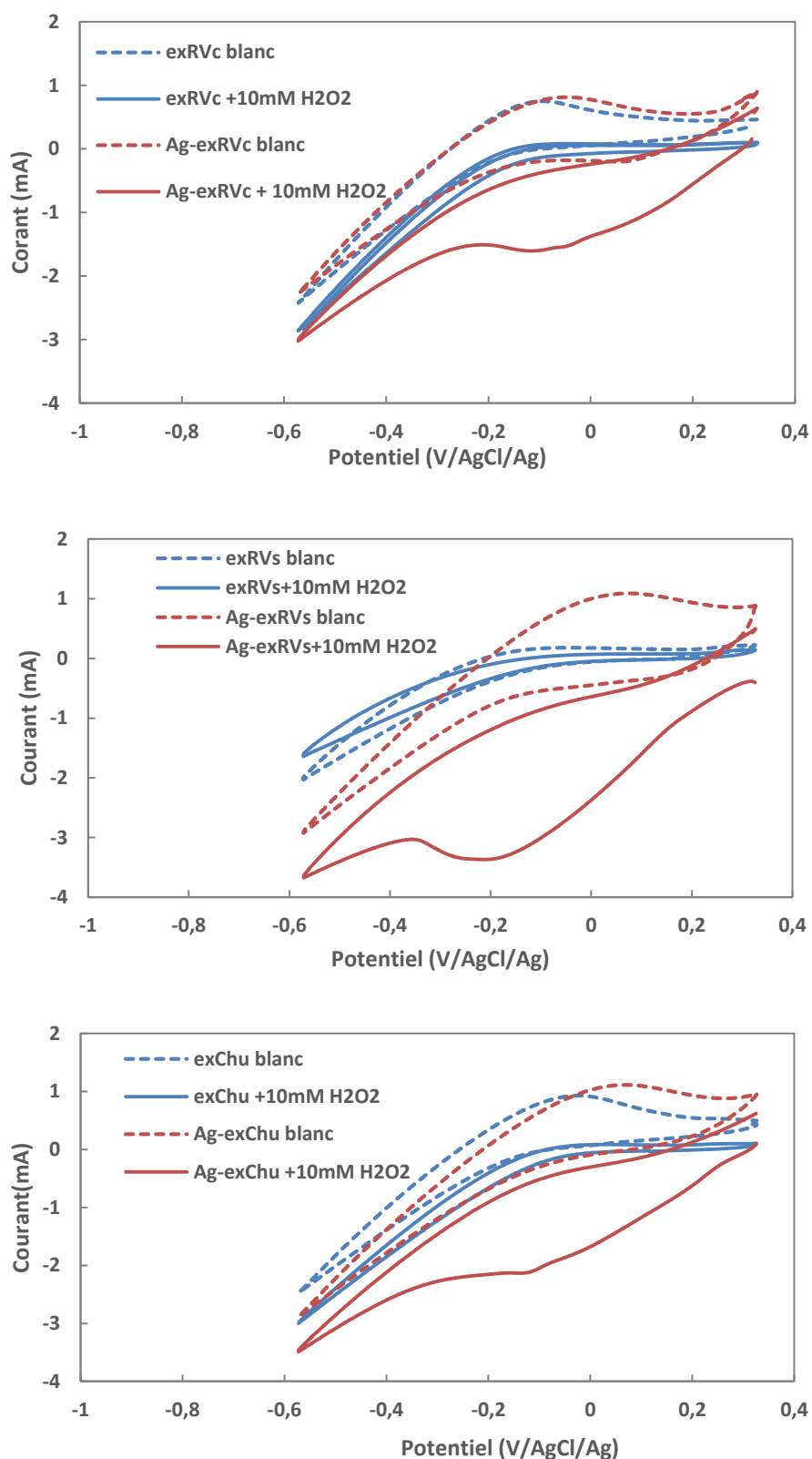


Figure III-4 : Courbes de voltamétrie cyclique des matrices inorganiques et des nanohybrides sans et en présence de 10mM de H₂O₂. Tampon phosphate 0,1 mol L⁻¹, pH =6,5.

Nous constatons, à partir de la Figure III-4, qu'il n'y a pas d'effet catalytique avec les matrices inorganiques sans nanoparticules (comparaison des courbes bleues) ; on peut noter seulement une très faible augmentation du courant cathodique, à bas potentiel.

En revanche, les trois nanohybrides contenant de l'argent catalysent la réaction de réduction de H_2O_2 . Nous observons en effet l'apparition de processus de réduction qui débutent à 0,3V et mettent en jeu des courants de quelques mA ; la réponse la plus importante est obtenue avec Ag-exRVs.

L'argent métal Ag^0 présent sur les nanohybrides est oxydé en Ag^I par H_2O_2 . A des potentiels inférieurs à environ 0,3V, cet Ag^I est réduit à l'électrode pour redonner Ag^0 . On obtient ainsi un cycle redox à l'interface qui permet de catalyser la réaction de réduction de H_2O_2 selon la Figure III-5 :

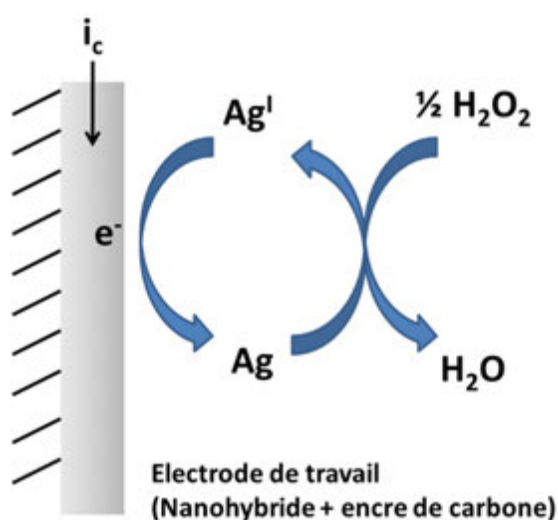


Figure III-5 : Représentation schématique de la catalyse par Ag^I de la réaction de réduction de H_2O_2 .

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les nanohybrides à base d'argent sont des candidats potentiels pour la fabrication de capteurs électrochimiques de H_2O_2 . La voltamétrie cyclique met en évidence le processus de catalyse, mais elle ne nous permet pas de comparer les performances spécifiques des différents nanohybrides. Nous avons alors eu recours à la chronoampérométrie.

3.2.2. Chronoampérométrie

L'étude par chronoampérométrie a été réalisée à -0,2 V/AgCl/Ag. Le potentiel a été choisi en se basant sur les courbes de voltamétrie cyclique présentées précédemment ; il correspond au maximum du courant de réduction.

La cellule est thermostatée à 37°C et l'électrolyte (tampon phosphates à pH 6,5) est maintenu sous agitation mécanique (600 rpm) tout le long de la manipulation. Quand le courant est stabilisé (~1000s), des volumes entre 10 μL et 200 μL de solutions H_2O_2 (0,01 mol.L^{-1} ou 0,1 mol.L^{-1}) sont progressivement ajoutés à la solution.

Les premiers échantillons étudiés sont ceux que nous avons analysés par voltamétrie cyclique : Ag-exRVs, Ag-exChu et Ag-exRVc à $R=1$ (Figure III-6). L'objectif de cette étape est de déterminer le nanohybride le plus efficace des trois.

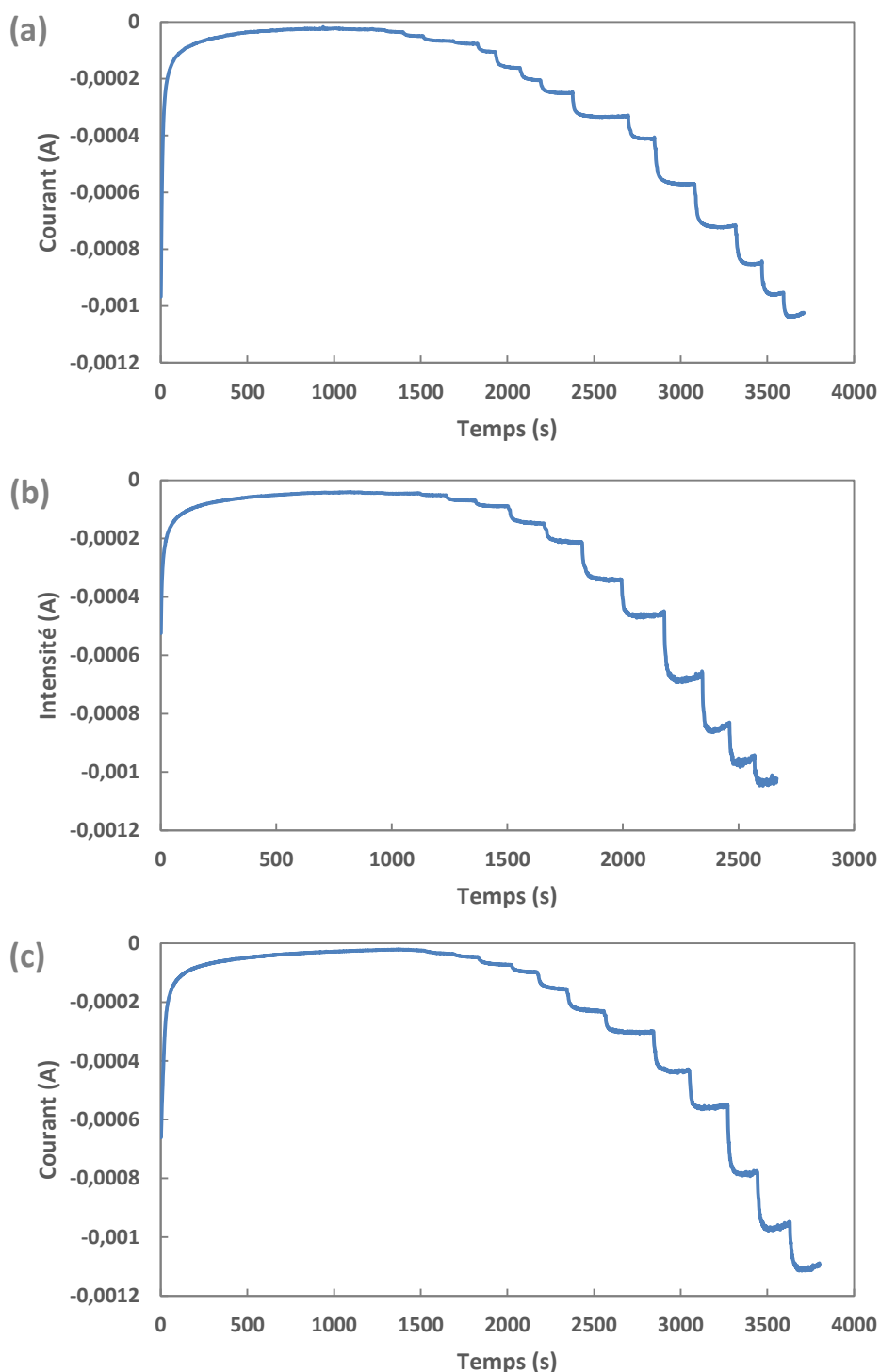


Figure III-6: Chronoampérogrammes en milieu phosphate ($C=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$) des nanohybrides (a) Ag-exRVc, (b) Ag-exRVs et (c) Ag-exChu à $R=1$.

A partir de la Figure III-6, nous constatons que chaque ajout de H_2O_2 s'accompagne d'une augmentation du courant cathodique pour les 3 nanohybrides utilisés. Le temps de réponse des capteurs est relativement rapide (90% de la réponse est atteint en moins de 40 s : Ag-exRVc (38 s) Ag-exChu (33 s) et Ag-exRVs (17 s).

Sur toutes les courbes, le courant reste stable sur une centaine de secondes pour des concentrations faibles ; il a tendance à diminuer un peu quand la concentration devient plus élevée (à partir de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). L'amplitude du bruit semble augmenter également.

Afin de quantifier ces observations et de comparer les performances des nanohybrides, nous avons représenté la densité du courant en fonction de la concentration (Figure III-7).

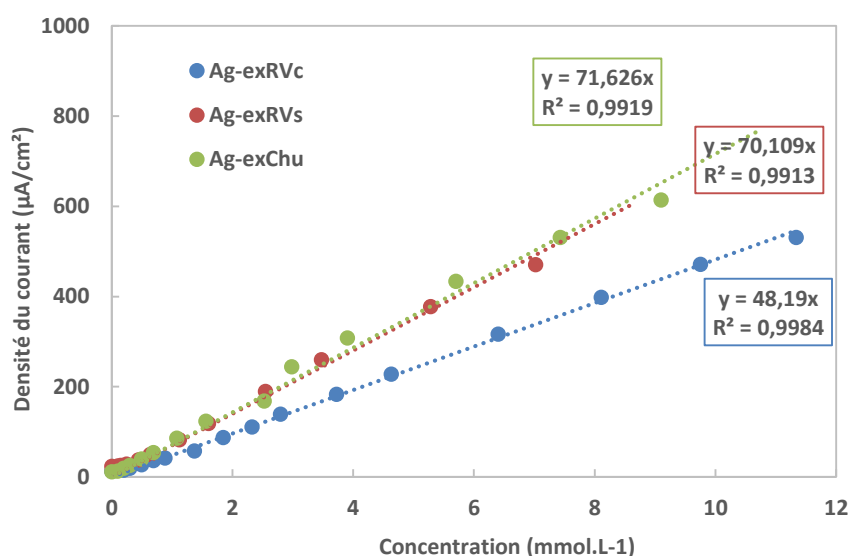


Figure III-7: Droites d'étalonnage densité de courant – concentration de H_2O_2 des capteurs Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu.

Nous avons extrait de ces courbes :

- la sensibilité observée : qui correspond à la pente de la courbe (densité du courant - concentration),
- la sensibilité massique : sensibilité par mg d'argent introduit sur l'électrode,
- le domaine de linéarité,
- la limite de détection : calculée à partir de l'amplitude du bruit selon la formule $S/N=3$.

Dans le Tableau III-2, nous avons reporté les résultats extraits des droites d'étalonnage des nanohybrides Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu.

	Masse argent (mg)	Sensibilité mesurée ($\text{mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$)	Sensibilité massique ($\text{mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$)	Domaine de linéarité (mol.L^{-1})	Limite de détection ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Ag-exRVc	1,54	48	31	$[2 \cdot 10^{-4}, 10^{-2}]$	30
Ag-exRVs	1,16	70	60	$[10^{-4}, 5 \cdot 10^{-3}]$	20
Ag-exChu	2,08	71	34	$[10^{-4}, 10^{-2}]$	20

Tableau III-2 : Caractéristiques des capteurs de H_2O_2 à base d'Ag-exRVc, Ag-exRVs et Ag-exChu.

Le domaine de linéarité de ces capteurs est situé dans le domaine $[10^{-4}, 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}]$. Le nanohybride Ag-exRVc est un peu moins sensible aux faibles concentrations et Ag-exRVs l'est moins aux concentrations plus élevées. Les limites de détections des 3 nanohybrides sont assez proches (autour de $25 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Par ailleurs, les valeurs de sensibilités mesurées varient entre 50 et $70 \text{ mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$. La quantité d'argent mise en jeu n'étant pas la même d'une électrode à une autre, nous avons calculé la sensibilité massique en divisant la sensibilité mesurée par la masse d'argent. Les résultats confirment la tendance donnée par l'analyse par voltamétrie cyclique. L'échantillon contenant la matrice rouille verte sulfatée oxydée, Ag-exRVs, donne une réponse analytique environ 2 fois plus importante que pour Ag-exRVc ou Ag-exChu.

Pour le reste de l'étude, nous allons donc nous focaliser sur cet échantillon Ag-exRVs.

3.2.2.1. Influence du ratio

Plusieurs échantillons Ag-exRVs de ratios différents ($R_{\text{Ag}} = 0,3$, $R_{\text{Ag}} = 0,5$, $R_{\text{Ag}} = 0,75$ et $R_{\text{Ag}} = 1$) ont été testés par chronoampérométrie dans les mêmes conditions que précédemment afin de voir l'influence de ce paramètre sur la performance analytique.

Les masses d'électrodes utilisées sont assez proches pour ces quatre échantillons (entre 7,5 et 10 mg).

Le Tableau III-1 présente les performances des capteurs en fonction du ratio ; les courbes sont données en Annexe F.

	Masse d'argent (mg)	Sensibilité mesurée (mA.mol ⁻¹ .L.cm ⁻²)	Sensibilité massique (mA.mol ⁻¹ .L.cm ⁻² .mg ⁻¹)	Domaine de linéarité (mol.L ⁻¹)	Limite de détection (μmol.L ⁻¹)
0,3	0,346	47	135	[10 ⁻⁵ , 7,5 10 ⁻³]	30
0,5	0,39	57	146	[10 ⁻⁵ , 4 10 ⁻³]	25
0,75	0,81	37	46	[10 ⁻⁵ , 10 ⁻²]	40
1	1,16	70	60	[10 ⁻⁴ , 5 10 ⁻³]	20

Tableau III-3: Performances des capteurs Ag-exRVs.

Le domaine de linéarité est situé globalement dans l'intervalle [10⁻⁵, 10⁻² mol.L⁻¹]. Pour les ratios $R_{Ag} < 1$, nous pouvons détecter jusqu'à une concentration de 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

En revanche la sensibilité massique semble évoluer (Figure III-8). Les meilleures sensibilités sont obtenues avec les ratios faibles $R_{Ag}=0,5$ et $R_{Ag}=0,3$.

La sensibilité massique prend en compte la masse totale d'argent dans l'électrode mais la réaction de réduction du H₂O₂ peut impliquer plusieurs autres paramètres reliés d'une part à la préparation de l'électrode (homogénéité de la surface), et d'autre part à la surface spécifique du nanohybride, la taille des nanoparticules et leur distribution.

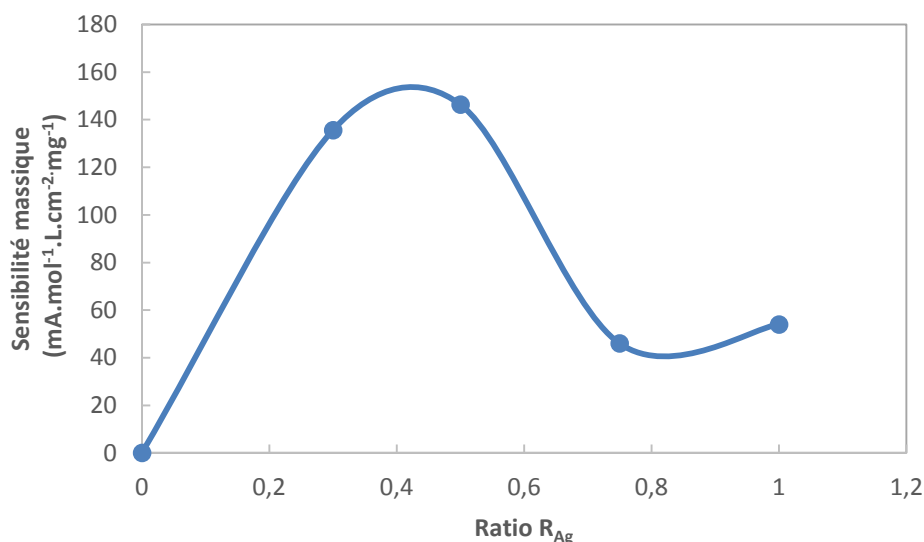


Figure III-8: Variation de la sensibilité massique en fonction du ratio.

La sensibilité massique présente un optimum aux environs de 0,5 ; ce ratio semble présenter le meilleur compromis entre taille de particules (qui augmente avec le ratio) et nombre de particules (qui diminue aux ratios les plus faibles).

Nous avons fait le choix de travailler avec Ag-exRVs ($R=0,5$) qui possède la sensibilité la plus élevée pour le reste de l'étude.

3.2.2.2. Influence de la masse d'électrode

Nous avons analysé par chronoampérométrie trois électrodes du même nanohybride Ag-exRVs ($R=0,5$) possédant des masses totales différentes et donc des masses d'argent différentes.

Masse totale	Masse d'argent (mg)	Sensibilité mesurée ($\text{mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$)	Sensibilité massique ($\text{mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$)	Domaine de linéarité (mol.L^{-1})	Limite de détection ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
15,3	1,04	112	108	$[10^{-5}, 4 \cdot 10^{-3}]$	5
5,9	0,39	57	146	$[10^{-5}, 4 \cdot 10^{-3}]$	25
3,2	0,21	51	243	$[10^{-5}, 6 \cdot 10^{-3}]$	30

Tableau III-4 : Performances des capteurs Ag-exRVs $R=0,5$ en fonction de la masse de l'électrode

La sensibilité mesurée augmente avec la masse d'argent, alors que la sensibilité massique diminue. Ces évolutions se font de façon non proportionnelle, indiquant que d'autres paramètres doivent être considérés.

Les processus rédox interviennent à l'interface argent/électrolyte ou au voisinage de la surface des nanoparticules d'argent, ce qui nécessite que ces nanoparticules soient accessibles via l'électrolyte (nous supposons que toutes les nanoparticules sont bien connectées électriquement par le biais de l'encre carbone). En augmentant la masse de l'électrode, on augmente la quantité globale d'argent mais aussi l'épaisseur de la couche de matériau déposé. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente (Paragraphe 2.3), seule une partie des nanoparticules est impliquée dans le processus électrochimique : uniquement les nanoparticules qui sont en contact avec l'électrolyte car positionnées sur la surface externe ou grâce à la porosité de la couche.

Malgré tout, si on s'intéresse plus particulièrement aux concentrations très faibles (limite inférieure du domaine de linéarité), il serait préférable d'avoir des sensibilités mesurées plus élevées afin que la différence de courant soit plus perceptible et dans ce cas il faudrait plutôt travailler avec des électrodes relativement chargées en argent. Si un critère de coût est à prendre en compte, un compromis efficacité/masse d'argent est à rechercher.

3.2.2.3. Influence du pH

Nous avons étudié l'effet du pH sur la sensibilité en utilisant la même électrode, en milieu tampon phosphate $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est modifié par ajout de soude ou d'acide sulfurique.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés uniquement à la sensibilité ; le domaine de linéarité ou la limite de détection n'ont pas été détaillés.

La Figure III-9 représente la variation de la sensibilité massique en fonction du pH. Une augmentation quasi linéaire est observée en augmentant le pH. Le domaine de pH s'étend autour de 7,2, pKa du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

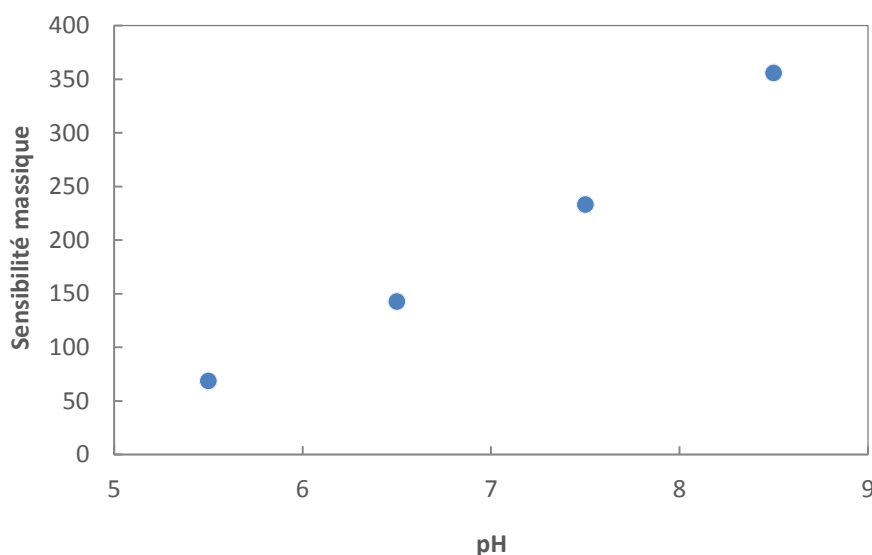
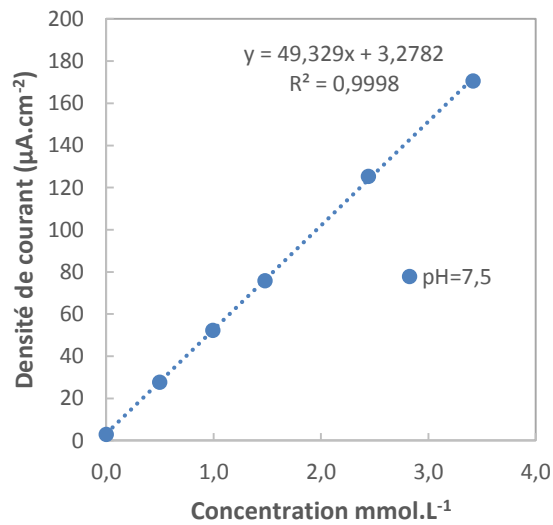
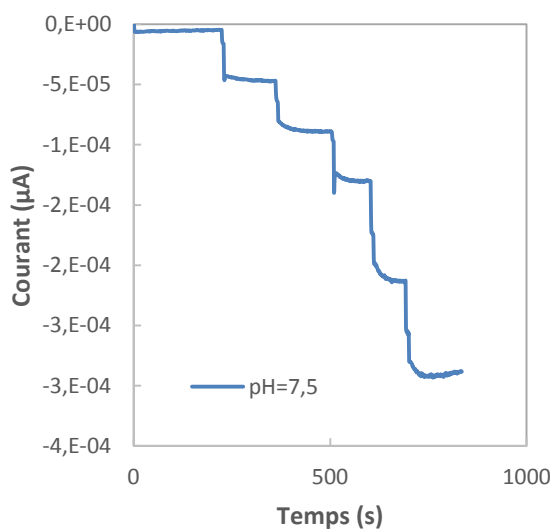
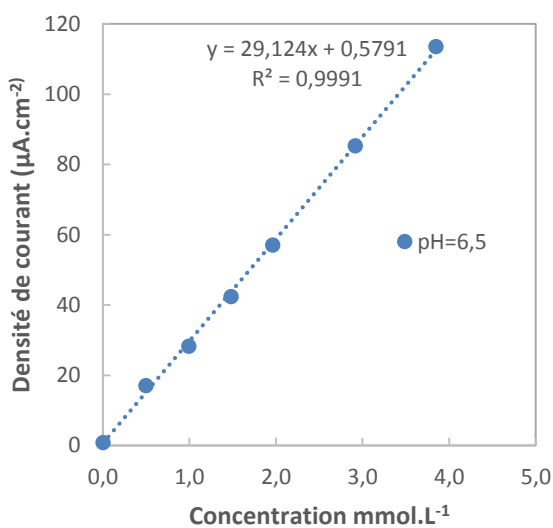
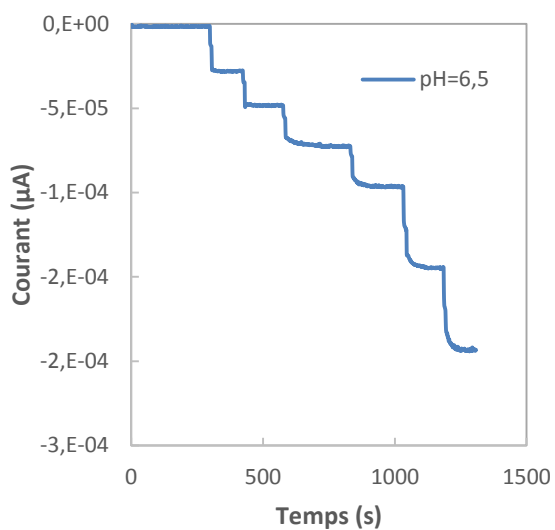
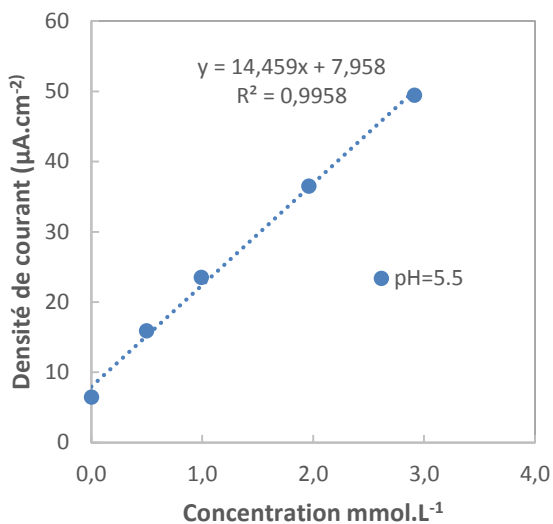
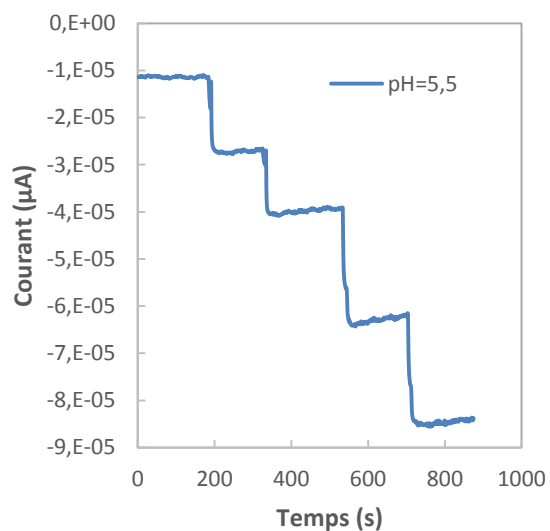


Figure III-9: Evolution de la sensibilité massique du capteur Ag-exRVs R=0,5 en fonction du pH.

En se basant sur cette figure uniquement, il semblerait plus intéressant de travailler à pH=8,5. Cependant, si nous regardons les courbes de chronoampérométrie et les droites d'étalonnage (Figure III-10), nous pouvons constater que la réponse du capteur en milieu tamponné à 8,5 n'est linéaire que jusqu'à 2 mmol.L^{-1} seulement, alors qu'on dépasse 3 mmol.L^{-1} pour les autres pHs (on notera tout de même que ce pH pourrait être le mieux adapté pour les concentrations les plus faibles). De plus, la réponse présente un phénomène transitoire après chaque ajout, dont l'origine reste à déterminer. Les temps de réponse sont $<10 \text{ s}$ pour pH 5,5 et 6,5 et $<5 \text{ s}$ pour pH 7,5 et 8,5. La stabilité de la réponse est satisfaisante jusqu'à pH=7,5, au-delà, elle semble se dégrader.



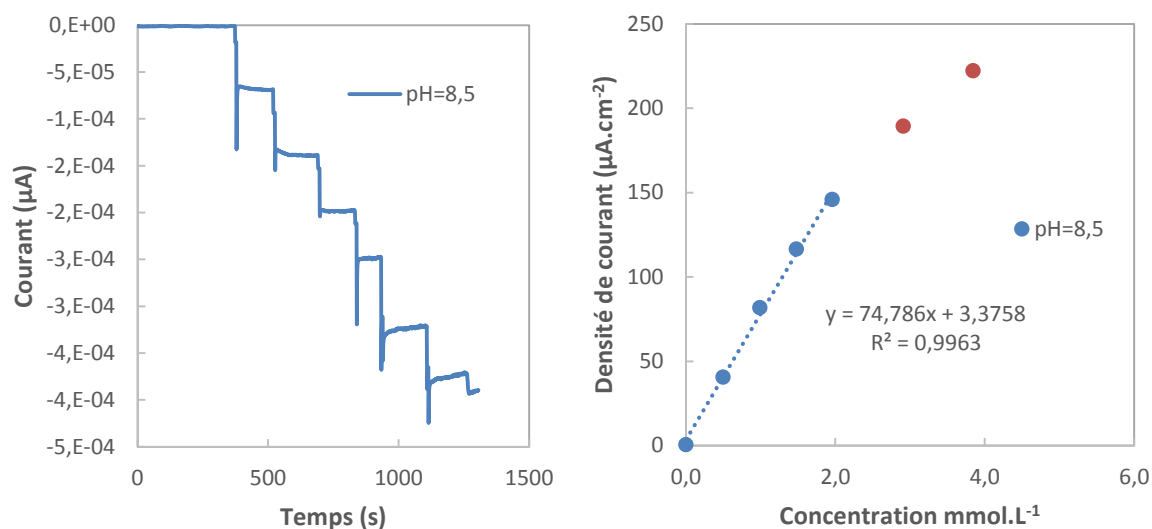


Figure III-10 : Courbes de chronoampérométrie et droites d'étalonnage à pH=5,5, pH=6,5, pH=7,5 et pH=8,5.

En se basant sur l'ensemble des données, nous constatons que la zone de pH [6,5 ; 7,5] est particulièrement bien adaptée ; ces valeurs de pH correspondent à de nombreux systèmes, biologiques notamment, et le domaine de concentrations accessibles, entre 10^{-5} et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, correspond aux concentrations réelles qu'on peut rencontrer dans ces systèmes.

3.2.2.4. Influence de l'électrolyte

Dans le milieu phosphate utilisé jusqu'à maintenant, le produit Ag^{I} peut être sous forme précipitée, $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$. Dans cette partie de l'étude, nous utilisons un tampon acétate, dans lequel la formation de complexes Ag^{I} est favorisée, plutôt que celle du précipité $\text{AgCH}_3\text{COO}(\text{s})$; la solubilité de ce solide est relativement élevée, de l'ordre de 10 g.L^{-1} à 20°C .

La Figure III-11 présente la courbe chronoampérométrique et la droite d'étalonnage obtenue avec l'électrolyte CH_3COONa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH=5,5.

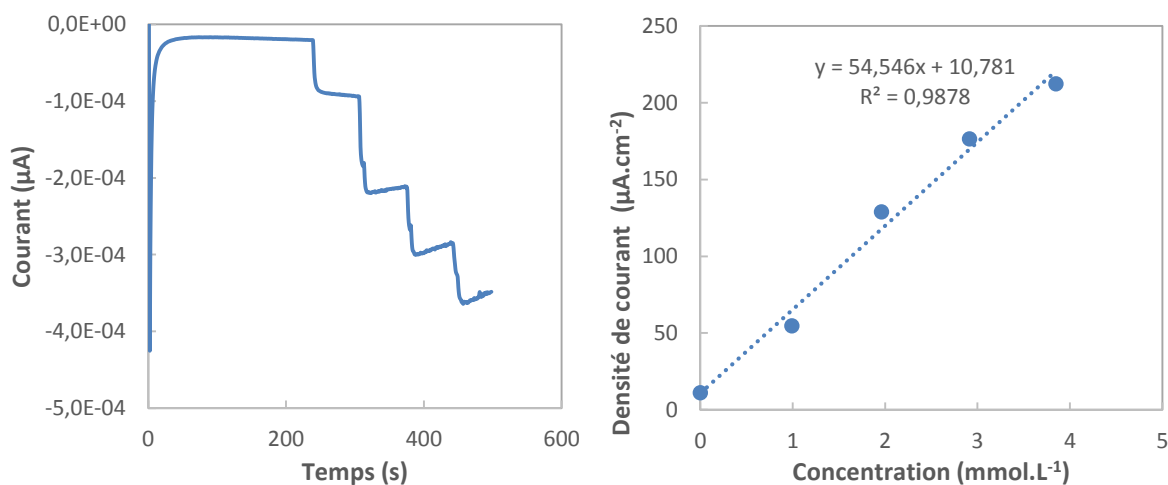


Figure III-11 : Courbe de chronoampérométrie et droite d'étalonnage en milieu acétate.

La sensibilité de l'électrode dans ce milieu est 3,5 fois plus importante qu'en milieu phosphate, pour le même pH. Cette valeur plus élevée pourrait être reliée à la mise en jeu, dans le cycle catalytique, d'une espèce soluble de Ag^I , plus efficace que son équivalente précipitée. Sur cette base, le milieu acétate apparaît donc meilleur, mais la stabilité de la réponse n'est cependant pas très satisfaisante, dès lors que la concentration de H_2O_2 augmente.

3.2.3. Comparaison avec la littérature

Les nanohybrides utilisés possèdent des domaines de linéarité intéressants [10^{-5} ; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$] par rapport à ce qui est fait actuellement avec des nanoparticules d'argent (Tableau III-5). Dans la littérature, la limite de détection la plus basse est de $0,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ obtenue pour des nanoparticules d'argent supportées sur une matrice polymère (alcool polyvinylique)[1]. Nos limites de détection (entre 5 et $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour Ag-exRVs) paraissent un peu élevées, elles résultent du bruit de fond assez élevé, environ $0,5 \mu\text{A}$, obtenu avec l'appareillage «standard» utilisé. Ce bruit de fond pourrait facilement être réduit en améliorant les conditions d'analyses relatives au montage : en utilisant un potentiostat/galvanostat avec module bas-courant, en réduisant la taille de l'électrode, en diminuant l'agitation de l'électrolyte et en utilisant une cage de Faraday pour limiter les nuisances extérieures. Toutefois, nos domaines de linéarité sont suffisamment étendus pour envisager des applications comme capteurs H_2O_2 dans des systèmes chimiques ou biologiques [2]. La possibilité d'incorporer ces nanohybrides dans des biocapteurs enzymatiques à glucose peut également être mentionnée.

Electrode de travail	Support	Domaine de linéarité (mol.L^{-1})	Limite de détection (μM)	Références	
Ag	Carbone vitreux	$2,5 \cdot 10^{-5} - 5,5 \cdot 10^{-3}$	10	Raoof et coll.	[3]
Ag-ADN	Carbone vitreux	$2 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-3}$	0,6	Wu et coll.	[4]
Ag- PVA (*)	Platine	$1,2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	1	Guascito et coll.	[1]
Ag-SBA (**)	Carbone vitreux	$4,85 \cdot 10^{-5} - 0,97$	12	Lin et coll.	[5]
Ag oxyde de graphène	Carbone vitreux	$1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-2}$	1,8	Qin et coll.	[6]
Ag-exRVs /encre de carbone	Inox	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$	5	Ce travail	

Tableau III-5 : Revue de la littérature sur les performances des matériaux utilisés pour la détection ampérométrique du H_2O_2 par réduction. (*) PVA : alcool polyvinylique ; (**) SBA: zéolithe).

3.3. Oxydation catalytique de H_2O_2 sur Pt-exChu

D'après la littérature, le métal le plus utilisé pour la détection électrochimique du H_2O_2 par oxydation est le platine [7, 8]. Nous nous sommes intéressés dans cette partie au nanohybride Pt-exChu exclusivement. En effet, c'est le seul nanohybride contenant du platine, qui présente des tailles et dispersion satisfaisantes des nanoparticules.

3.3.1. Voltamétrie cyclique

La Figure III-12 présente la réponse en voltamétrie cyclique du nanohybride Pt-exChu en absence et en présence de H_2O_2 , 0,01 et 0,02 mol.L^{-1} .

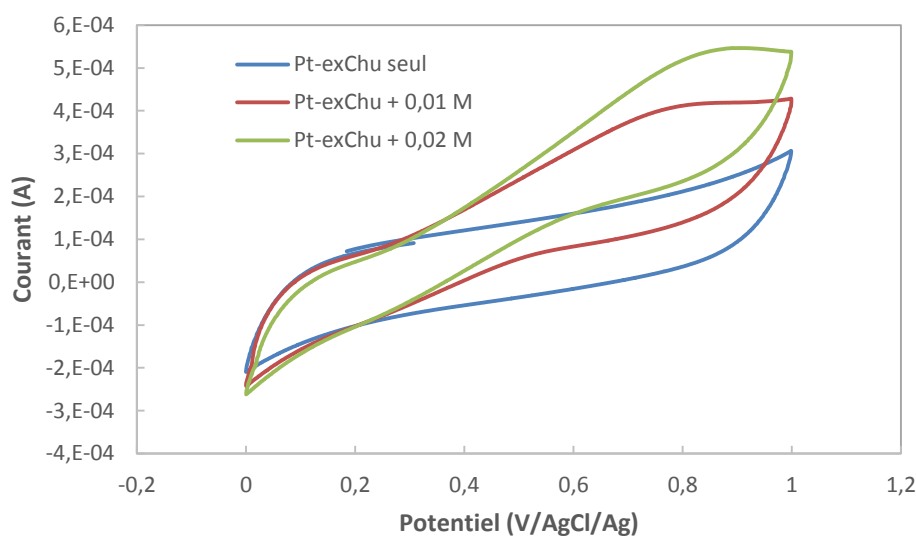


Figure III-12 : Voltamétrie cyclique d'une électrode Pt-exChu ($R=0,60$) en milieu phosphate 0,1 mol.L^{-1} à $\text{pH}=6,5$; (a) sans ou en présence de H_2O_2 (b) 0,01 mol.L^{-1} et (c) 0,02 mol.L^{-1} .

L'augmentation du courant dans la zone de potentiels supérieurs à 0,3 V/AgCl/Ag indique que le nanohybride Pt-exChu est capable de catalyser efficacement la réaction d'oxydation électrochimique de H_2O_2 en dioxygène O_2 .

3.3.2. Chronoampérométrie

Afin d'évaluer la performance de ce nanohybride en tant que capteur de H_2O_2 , nous avons effectué une étude en chronoampérométrie. D'après les résultats de voltamétrie, le courant maximal d'oxydation est observé aux alentours de 0,8 V/AgCl/Ag. C'est cette valeur de potentiel que nous utilisons pour l'étude en chronoampérométrie (Figure III-13).

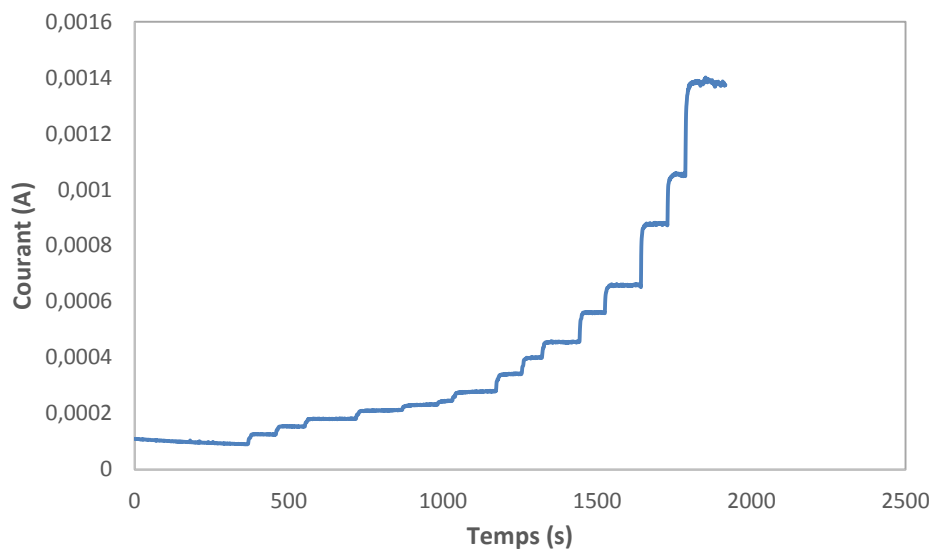


Figure III-13 : Etude en chronoampérométrie du nanohybride Pt-exChu en milieu phosphates (0,1 mol.L⁻¹, pH=6,5).

A chaque ajout de H₂O₂, le courant anodique augmente, en accord avec les résultats préliminaires donnés par la voltamétrie cyclique. Le temps de réponse est très rapide (moins de 5 s pour atteindre 90% de la réponse).

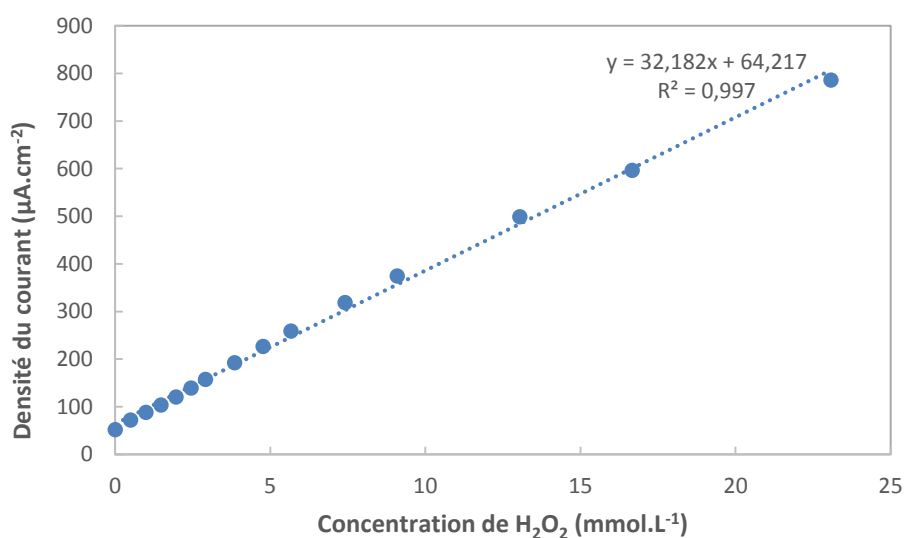


Figure III-14 : Chronoampérométrie et Droite d'étalonnage du capteur Pt-exChu par oxydation de H₂O₂.

La droite de calibration courant en fonction de la concentration de H₂O₂ (Figure III-14) permet de déterminer une sensibilité de 32 mA.mol⁻¹.L.cm⁻² et un domaine de linéarité compris entre 5 10⁻⁴ et 2 10⁻² mol.L⁻¹. En comparaison avec la littérature (Tableau III-6), il est vrai que nous sommes encore loin des valeurs de domaines de linéarité, mais nous n'avons procédé à aucune optimisation de notre système (appareillage, électrode).

Couche électrocatalytique	Substrat	Domaine de linéarité (mol.L ⁻¹)	Limite de détection (n mol.L ⁻¹)	Références	
Pt/PDDA*	Carbone vitreux	$0,5 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-3}$	0,5	Chakraborty et coll.	[9]
Pt/PDDA*	ITO	$42 \cdot 10^{-9} - 0,16 \cdot 10^{-3}$	42	Karam et coll.	[10]
Pt/ nanotubes de carbone	Carbone vitreux	$25 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-3}$	25	Hrapovits et coll.	[11]
Pt/film de carbone	Carbone vitreux	$0,5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$	7,5	You et coll.	[12]
Pt/encre de carbone	Disque d'inox	$5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	//	Ce travail	

Tableau III-6 : Revue de la littérature sur les performances des matériaux utilisés pour la détection ampérométrique du H₂O₂ par oxydation (*PDDA : Polydiallyldimethylammonium).

L'objectif de cette étude se limite à démontrer une faisabilité. A ce stade, nous pouvons affirmer que ces nanohybrides sont intéressants pour catalyser la réaction d'oxydation du H₂O₂ et nous pouvons envisager leur incorporation dans un biocapteur enzymatique à glucose par exemple. Cette perspective devra néanmoins s'accompagner d'autres études plus approfondies afin d'optimiser les paramètres expérimentaux (ratio R_{Pt}, électrolyte, le pH...).

4. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que tous les nanohybrides présentent une réponse reliée à un système rédox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ en milieu phosphate.

L'étude des nanohybrides argent en milieu iodure, nous a permis de prouver d'une part, que les nanoparticules d'argent sont électrochimiquement actives, et d'autre part, que nous étions capables de recouvrir jusqu'à 100% de l'argent introduit pour des électrodes de masses faibles. Compte tenu de cette activité électrochimique, nous avons utilisé nos nanohybrides argent pour la réaction de réduction du H_2O_2 , en milieu phosphate et nous avons montré qu'ils possédaient des propriétés électrocatalytiques très intéressantes.

Les nanohybrides Ag-exRVs plus particulièrement présentent des sensibilités élevées, 50-100 $\text{mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, des temps de réponses courts, environ 5 s et un domaine de linéarité étendu, 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La sensibilité massique augmente en milieu phosphate (i) quand le ratio d'oxydation diminue dans l'intervalle ($0,3 < R_{\text{Ag}} < 0,75$), (ii) quand le pH augmente et (iii) quand on passe à un milieu d'analyse non précipitant (tampon acétate). Notre étude ciblée ici sur les valeurs de sensibilité pourra être enrichie à l'avenir par une optimisation des conditions opératoires, de façon à abaisser la limite de détection.

En ce qui concerne la quantification du H_2O_2 par sa réaction d'oxydation, nous avons montré que le nanohybride Pt-exChu est capable de catalyser efficacement cette réaction avec une sensibilité de 32 $\text{mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$, un temps de réponse rapide (inférieur à 5 s et un domaine de linéarité compris entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). L'objectif de montrer la faisabilité d'une électrode sensible au H_2O_2 est atteint mais il reste à faire les études paramétriques pour améliorer la performance catalytique.

De même, que ce soit pour la réduction ou l'oxydation du H_2O_2 , il sera également nécessaire d'étudier la reproductibilité et la répétabilité des mesures avec ces d'électrodes nanohybride / encre carbone et aussi de regarder l'influence de possibles interférents.

5. Références Bibliographiques

1. Guascito, M.R., et al., *A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide*. Biosensors and Bioelectronics, 2008. **24**(4): p. 1057-1063.
2. Chen, S., et al., *Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review*. Microchimica Acta, 2013. **180**(1-2): p. 15-32.
3. Raoof, J.B., et al., *Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H₂O₂*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 2788-2795.
4. Wu, S., et al., *Electrodeposition of silver–DNA hybrid nanoparticles for electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(8): p. 1197-1203.
5. Lin, D.-H., et al., *Silver Nanoparticles Confined in SBA-15 Mesoporous Silica and the Application as a Sensor for Detecting Hydrogen Peroxide*. Journal of Nanomaterials, 2008. **2008**: p. 10.
6. Qin, X., et al., *One-step synthesis of Ag nanoparticles-decorated reduced graphene oxide and their application for H₂O₂ detection*. Electrochimica Acta, 2012. **79**(0): p. 46-51.
7. Rosi, N. and C. Mirkin, *Nanostructures in biodiagnostics*. Chemical reviews, 2005. **105**: p. 1547-1562.
8. Challier, L., et al., *Hybrid platinum nanoparticle ensemble for the electrocatalytic oxidation of H₂O₂: Toward nanostructured biosensor design*. Electrochemistry Communications, 2013. **28**(0): p. 118-121.
9. Chakraborty, S. and C. Retna Raj, *Pt nanoparticle-based highly sensitive platform for the enzyme-free amperometric sensing of H₂O₂*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **24**(11): p. 3264-3268.
10. Karam, P. and L.I. Halaoui, *Sensing of H₂O₂ at Low Surface Density Assemblies of Pt Nanoparticles in Polyelectrolyte*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(14): p. 5441-5448.
11. Hrapovic, S., et al., *Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(4): p. 1083-1088.
12. You, T., et al., *Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(9): p. 2080-2085.

Chapitre IV

Réduction Catalytique du Nitrophénol par le Borohydrure

IV. CHAPITRE IV : REDUCTION CATALYTIQUE DU NITROPHENOL PAR LE BOROHYDRURE	159
1. INTRODUCTION	163
2. REDUCTION DU NITROPHENOL PAR LE BOROHYDRURE.....	164
3. ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE REDUCTION DU 4-NITROPHENOL	165
3.1. <i>Procédure expérimentale</i>	165
3.2. <i>Etude cinétique des matrices inorganiques Fe^{III} seules</i> :.....	166
3.3. <i>Etude cinétique des nanohybrides</i>	167
3.3.1. Détermination de l'ordre de la réaction	167
3.3.2. Calcul des constantes de vitesse $k_{réelle}$	170
3.3.2.1. Exemple détaillé du nanohybride Ag-exRVs ($R_{Ag}=1$)	170
3.3.2.2. Récapitulatif des constantes cinétiques des nanohybrides.....	172
3.3.2.3. Comparaison des nanohybrides	172
3.3.3. Effet de la température	176
3.3.4. Influence de la concentration du 4-nitrophénol	177
4. CONCLUSION	181
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	182

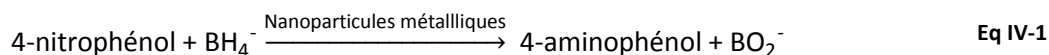
1. Introduction

Les nanohybrides que nous avons synthétisés présentent une fraction métallique répartie en surface sous forme de nanoparticules qui peuvent être utilisées pour des applications de catalyse hétérogène solide/gaz ou solide/soluté. Dans ce chapitre, nous avons choisi de nous intéresser à la réaction « modèle » de réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium, et nous avons évalué l'efficacité catalytique de nos nanohybrides.

Cette étude a été réalisée en faisant varier les paramètres clés, concentration de NaBH_4 , et concentration du nanohybride. A partir de là, les activités catalytiques des différents nanohybrides, sous forme de constantes cinétiques apparentes ou vraies, ont été déterminées. Elles ont été comparées entre elles, dans un premier temps, pour évaluer l'influence de la matrice inorganique, du métal, de sa surface spécifique ou du ratio d'oxydation. Dans un second temps, ces résultats ont été comparés à ceux trouvés dans la littérature.

2. Réduction du nitrophénol par le borohydrure

La réaction type que nous avons choisi d'étudier est la réduction catalytique du 4-nitrophénol $C_6H_5NO_3$ par le borohydrure BH_4^- . Elle peut être écrite schématiquement de la façon suivante :



Les produits de réaction sont le 4-aminophénol C_6H_7NO et l'ion borate BO_2^- . Cette réaction met en jeu une catalyse hétérogène, généralement sur des nanoparticules métalliques. Dans le cas présent, nous allons utiliser nos nanohybrides comme catalyseurs solides.

En réalité, l'ajout du borohydrure de sodium à la solution de 4-nitrophénol induit une augmentation du pH et sa stabilisation à des valeurs comprises entre 9 et 11, selon la quantité ajoutée. Dans ce domaine de pH, le 4-nitrophénol se transforme par réaction acido-basique en sa base conjuguée, l'anion 4-nitrophénolate ; un déplacement de la bande d'absorption de 315 à 400 nm est observé (Figure IV-1). En définitive, c'est donc cet anion 4-nitrophénolate qui sera réduit par BH_4^- , après ajout du nanohybride. Le suivi cinétique se fait par spectrophotométrie UV-Visible. Au cours du temps, la bande d'absorption du 4-nitrophénolate (400 nm) diminue et celle du produit 4-aminophénol (300 nm) augmente. Dans cette étude, nous avons choisi de ne suivre que la disparition du 4-nitrophénolate car sa bande est relativement intense, contrairement à celle du 4-aminophénol.

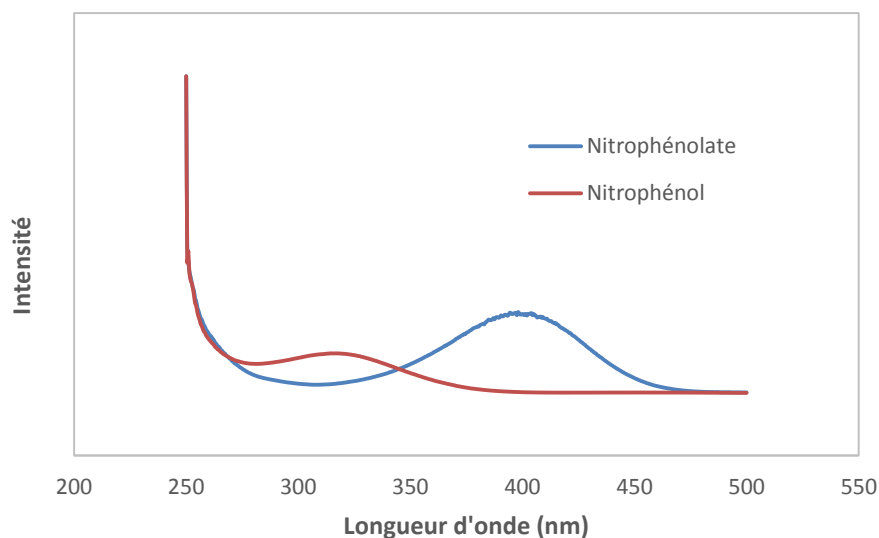


Figure IV-1: Bandes d'absorption du 4-nitrophénol et du 4-nitrophénolate.

Dans la suite, nous confondrons concentration de 4-nitrophénol et concentration de 4-nitrophénolate, similairement aux notations des travaux de la littérature sur ce sujet.

3. Etude cinétique de la réaction de réduction du 4-nitrophénol

3.1. Procédure expérimentale

Le mode opératoire utilisé pour réaliser cette étude cinétique de la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol s'inspire de plusieurs travaux cités dans la littérature [1-5].

Nous décrivons plus précisément le protocole expérimental adopté. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante $21 \pm 2^\circ\text{C}$ sauf indication contraire. Le blanc dans le spectrophotomètre est effectué avec de l'eau.

Une quantité de NaBH_4 solide (entre 11,3 et 33,9 mg) est pesée dans un pilulier en verre pour avoir une concentration finale comprise entre $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; nous rajoutons ensuite 1,5 ml d'une solution de 4-nitrophénol ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans $0,4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) pour avoir une concentration de $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ suivi du volume nécessaire d'eau pour que le volume total final soit égal à 12 ml. Le mélange (4-nitrophénol + eau + NaBH_4) est mis sous agitation pendant une trentaine de secondes. Après homogénéisation, nous ajoutons entre 0,5 et 3 ml d'une suspension de nanohybride ou de matrice inorganique oxydée ; les concentrations massiques {nanohybride} ou {matrice inorganique} varient entre $0,01 \text{ mg.mL}^{-1}$ et 1 mg.mL^{-1} . Au moment de l'ajout, le chronomètre est lancé ($t=0$). Un volume de quelques ml du mélange est prélevé au bout d'une trentaine de secondes et mis dans une cellule spectrophotométrique en plastique. La cellule est mise dans un spectrophotomètre UV Cary 50 et un scan est enregistré toutes les minutes.

Remarques :

- Les nanohybrides sont préalablement mis en suspension à une concentration massique de 1 mg mL^{-1} (30 minutes au minimum aux ultrasons). Les expériences sont d'abord effectuées avec ces suspensions, mais si la vitesse de disparition s'avère trop rapide, la suspension est alors progressivement diluée, avant chaque nouvel essai. Nous avons remarqué que la remise en suspension des nanohybrides contenant de l'argent conduit à une meilleure dispersion que ceux contenant de l'or ou du platine. Cette différence pourrait être liée à l'utilisation de l'ammoniaque et au pH plus élevé au cours de la synthèse, qui affecteraient les propriétés de surface du nanohybride.

- Nous avons choisi d'utiliser le NaBH_4 sous forme solide plutôt que sous forme de solution mère, afin de limiter les possibles écarts de concentration liés à sa décomposition, une fois solubilisé.

- Le rapport de concentration entre NaBH_4 et le 4-nitrophénol se situe donc entre 200 et 600. Les concentrations initiales ont été choisies de telle sorte que la consommation de NaBH_4 soit négligeable et que par conséquent, la concentration $[\text{NaBH}_4]$ puisse être considérée comme constante et égale à la concentration initiale $[\text{NaBH}_4]_0$, quel que soit le temps t .

- Nous avons choisi de travailler avec la concentration de $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le 4-nitrophénol. En effet, l'absorbance correspondante ($A=2,5 \pm 0,2$) en présence de NaBH_4 est la valeur

la plus élevée que l'appareil puisse mesurer sans bruitage. La courbe d'étalonnage a été effectuée en présence de NaBH_4 (Figure IV-2).

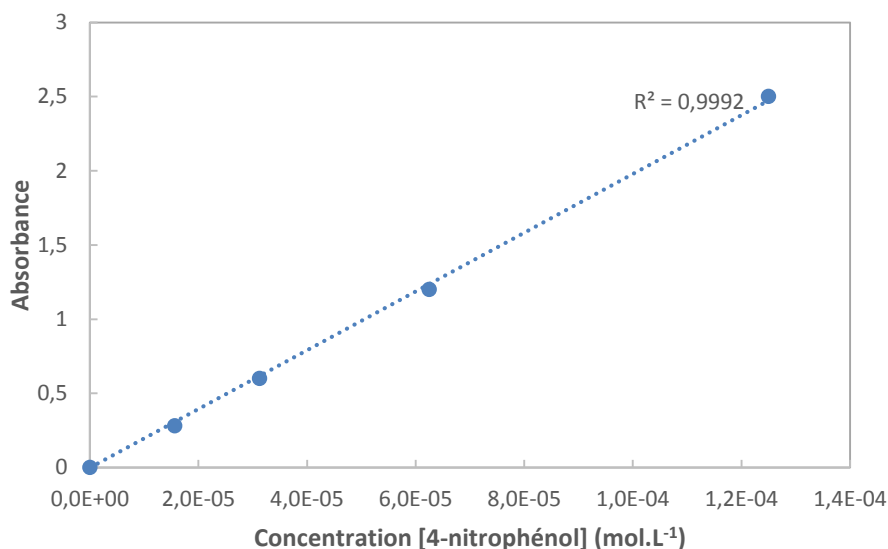


Figure IV-2: Courbe d'étalonnage absorbance du 4-nitrophénol en fonction de la concentration.

3.2. Etude cinétique des matrices inorganiques Fe^{III} seules :

Tout d'abord, nous avons étudié la capacité catalytique des matrices inorganiques seules : exRVc, exRVs et exChu. Le mode opératoire suivi est celui présenté précédemment en utilisant les paramètres expérimentaux suivants :

[Nitrophénol]	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
[NaBH_4]	$7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
{exRVc} ou {exRVs} ou {exChu}	$0,25 \text{ mg ml}^{-1}$

Tableau IV-1 Conditions expérimentales pour l'étude de l'efficacité catalytique des matrices inorganiques

Nous constatons que même après quelques heures, la valeur de l'absorbance reste inchangée. Cette concentration constante du 4-nitrophénolate montre que les matrices inorganiques Fe^{III} seules ne sont pas capables de catalyser la réaction (Figure IV-3).

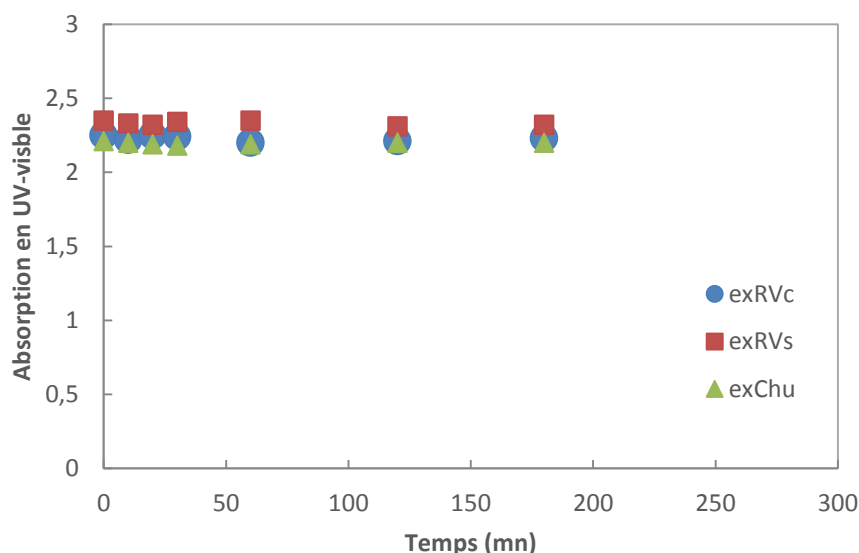


Figure IV-3: Suivi cinétique de l'absorbance du 4-nitrophénol en présence des matrices inorganiques seules exRVc, exRVs ou exChu.

3.3. Etude cinétique des nanohybrides

Nous nous sommes intéressés dans cette partie uniquement aux nanohybrides Au-exRVc, Ag-exRVc, Au-exRVs, Ag-exRVs et Pt-exChu étant donné que les nanohybrides Pt-exRVc et Pt-exRVs présentent des problèmes de réactivité.

L'étude de l'ordre de la réaction sera présentée avec le nanohybride Au-exRVc ($R=0,25$).

Le calcul de la constante cinétique réelle k sera détaillé pour le nanohybride Ag-exRVs ($R=1$).

3.3.1. Détermination de l'ordre de la réaction

La Figure IV-4.a donne un exemple d'évolution des spectres UV-visible au cours de la réaction ; les scans sont effectués toutes les minutes et nous constatons que l'intensité de la bande à 400 nm du 4-nitrophénol diminue cette fois-ci au cours du temps.

Les valeurs d'absorbance (notée A) relevées aux différents temps sont représentées sur la Figure IV-4b, ainsi que la courbe $\ln(A_0/A)$, A_0 représentant l'absorbance à $t = 0$.

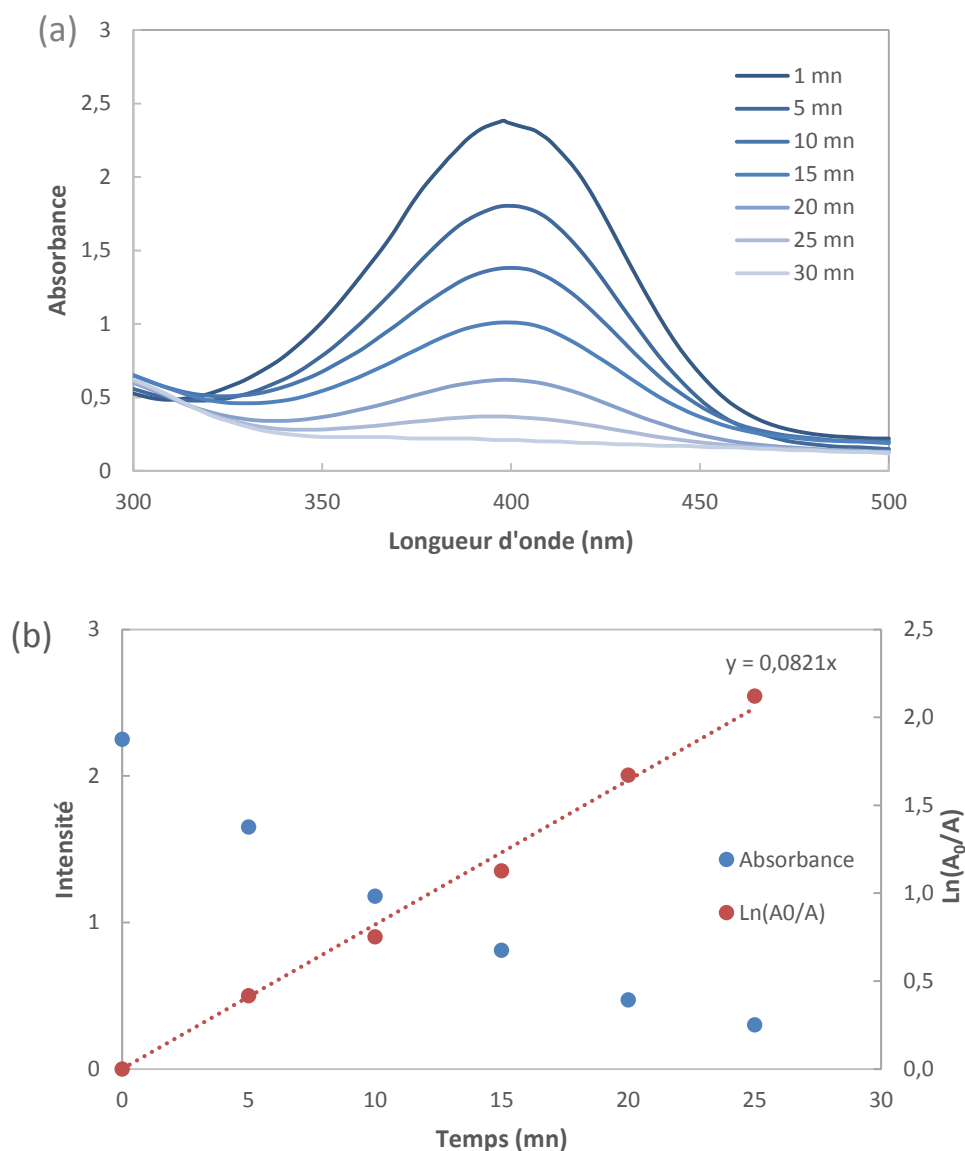


Figure IV-4 : (a) Evolution de la bande d'absorbance du 4-nitrophénol en fonction du temps en présence de Au-exRVc $R_{Au}=0,25$, $[NaBH_4]=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Evolution de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps.

La courbe $\ln(A_0/A) = f(t)$ est une droite , ce qui valide le pseudo-ordre 1 de la réaction.

A partir de la Figure IV-4 et de l'Eq IV-1 présentée précédemment, il est possible d'écrire la loi de vitesse correspondante :

$$v = k \times [4\text{-nitrophénol}] \times [NaBH_4] \times [M] \quad \text{Eq IV-2}$$

Les paramètres qui rentrent en jeu dans cette réaction catalytique sont :

- (i) La concentration molaire (mol.L^{-1}) du 4-nitrophénol (en réalité sous sa forme basique 4-nitrophénolate),

- (ii) la concentration molaire (mol.L^{-1}) de NaBH_4 qui reste constante puisqu'il est en très large excès,
- (iii) la concentration massique (g.L^{-1}) en solution du métal M du nanohybride, {M}, qui joue le rôle de catalyseur et n'est donc pas consommé.

La constante cinétique réelle, k, a pour unité : $\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

La concentration [4-nitrophénol] diminue au cours du temps, à partir de la concentration initiale [4-nitrophénol]₀ choisie égale à $1,25.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans toutes les expériences. La concentration $[\text{NaBH}_4]$ reste égale à $[\text{NaBH}_4]_0$ quel que soit t, dans toutes les expériences. La concentration massique en solution du métal, {M}, est calculée en prenant en compte la concentration massique totale du nanohybride {nanohybride} et le ratio $R_{\text{métal}}$, à partir de l'équation suivante :

$$\{M\} = \frac{\{\text{nanohybride}\} \times \text{volume ajouté}}{\text{volume total}} \times \% \text{ métal dans le nanohybride} \quad \text{Eq IV-3}$$

Le % métal dans le nanohybride est calculé selon :

$$\% \text{ métal dans le nanohybride} = \frac{m_{\text{max du métal}} \times R_{\text{métal}}}{\text{masse totale du nanohybride}} \quad \text{Eq IV-4}$$

($m_{\text{max du métal}}$ est déterminée à partir des Tableaux II-6 et II-14.

La constante apparente de la réaction de pseudo-ordre 1, k_{app} (min^{-1}), s'exprime de la façon suivante :

$$k_{\text{app}} = k \times \{M\} \times [\text{NaBH}_4]_0 \quad \text{Eq IV-5}$$

La loi de vitesse donnée précédemment dans l'équation Eq IV-2 peut être simplifiée comme suit, compte tenu de la dégénérescence d'ordre de réaction :

$$v = k_{\text{app}} \times [4\text{-nitrophénol}] \quad \text{Eq IV-6}$$

Par ailleurs, il est possible d'écrire l'équation suivante pour la vitesse de réaction :

$$v = - \frac{d[4\text{-nitrophénol}]}{dt} \quad \text{Eq IV-7}$$

En combinant les deux expressions de vitesse Eq IV-6 et Eq IV-7, nous pouvons établir la loi cinétique suivante :

$$\ln \frac{[4\text{-nitrophénol}]_0}{[4\text{-nitrophénol}]} = k_{\text{app}} \times t \quad \text{Eq IV-8}$$

L'absorbance à 400 nm étant proportionnelle à la concentration du 4-nitrophénol, la pente de la droite $\ln(A_0/A)=f(\text{temps})$ (A_0 est l'absorbance mesurée à $t=0$) nous permet de déduire la valeur de la constante cinétique apparente k_{app} .

Afin de déterminer la constante cinétique réelle k , il faut faire l'étude en modifiant les paramètres $[\text{NaBH}_4]_0$ et $\{M\}$ qui apparaissent dans l'équation IV-4. La démarche est présentée dans la partie suivante.

3.3.2. Calcul des constantes de vitesse $k_{réelle}$

Afin de calculer les constantes cinétiques réelles, nous avons choisi de travailler à une concentration fixée de 4-nitrophénol à $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et nous avons fait varier soit la concentration molaire de NaBH_4 , soit la concentration massique du catalyseur. Cette étude a été réalisée pour chaque type de nanohybride (sauf Pt-exRVC et Pt-exRVs) à deux ratios différents ($R < 1$ et $R > 1$), soit au total 14 échantillons.

Pour chaque échantillon, nous avons choisi au minimum deux volumes de suspensions de nanohybrides (donnant deux concentrations massiques de métal) permettant d'obtenir au moins deux points plus le zéro pour tracer une droite. En fixant la concentration massique du métal, nous avons effectué l'étude 3 fois en changeant à chaque fois la concentration initiale de NaBH_4 ($2,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ et $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Nous avons alors tracé différentes courbes : $k_{app} = f([\text{NaBH}_4]_0)$ pour une concentration de métal donnée et $k_{app} = f(\{\text{Métal}\})$ pour une concentration de NaBH_4 fixée. Dans chaque cas, à partir des pentes des droites obtenues, il nous a été possible de déterminer les valeurs moyennes de k .

3.3.2.1. Exemple détaillé du nanohybride Ag-exRVs ($R_{Ag}=1$)

Nous présenterons dans ce qui suit un exemple de résultats obtenus. Le nanohybride choisi est Ag-exRVs ($R=1$).

Dans un premier temps, nous avons fixé la concentration massique du métal $\{Ag\}$ à $3,06 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$ (correspondant à l'ajout de 1ml d'une suspension $0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$ du nanohybride) et nous avons fait varier la concentration $[\text{NaBH}_4]_0$ (Figure IV-5.a).

Nous avons ensuite représenté l'évolution de k_{app} en fonction de $[\text{NaBH}_4]_0$ (Figure IV-5.b).

La pente de la droite correspond au produit $k \times \{M\}$, ce qui nous permet de déduire une première valeur de k noté k_1 .

$$k_1 = \text{pente}/\{M\} = 6,81/3,06 \cdot 10^{-4} \rightarrow k_1 = 22,3 \cdot 10^3 \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

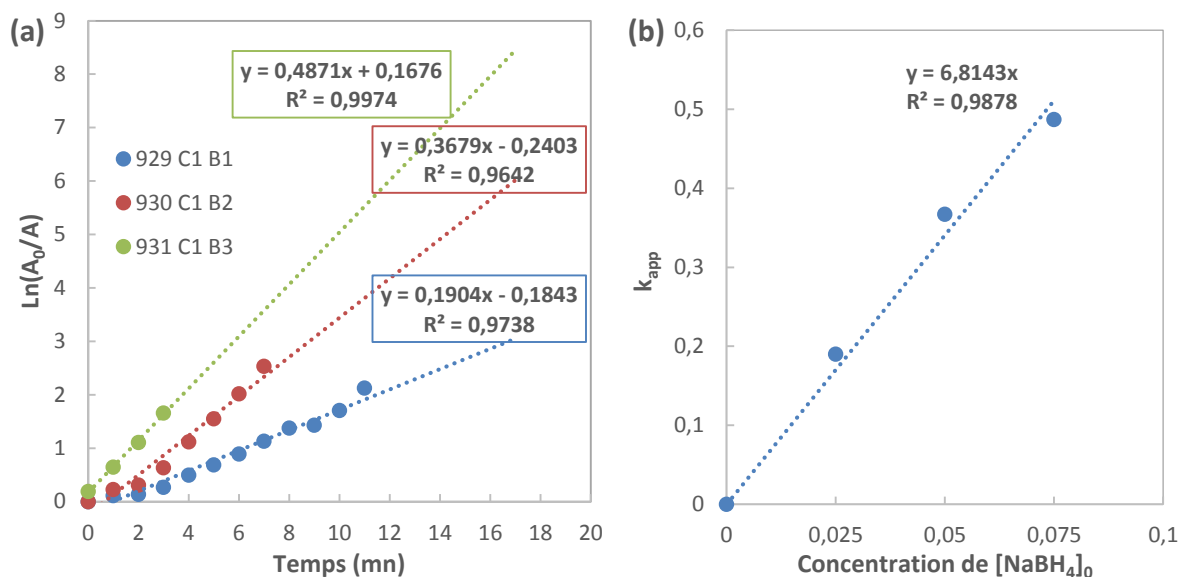


Figure IV-5 : (a) Courbes $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps pour $[\text{NaBH}_4]_0$ égales à $2,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ et $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) Evolution de k_{app} en fonction de $[\text{NaBH}_4]_0$. $\{\text{Ag}\} = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$.

Dans un second temps, nous avons fixé la concentration $[\text{NaBH}_4]_0$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et nous avons fait varier la concentration massique de l'argent $\{\text{Ag}\}$ (Figure IV- 6).

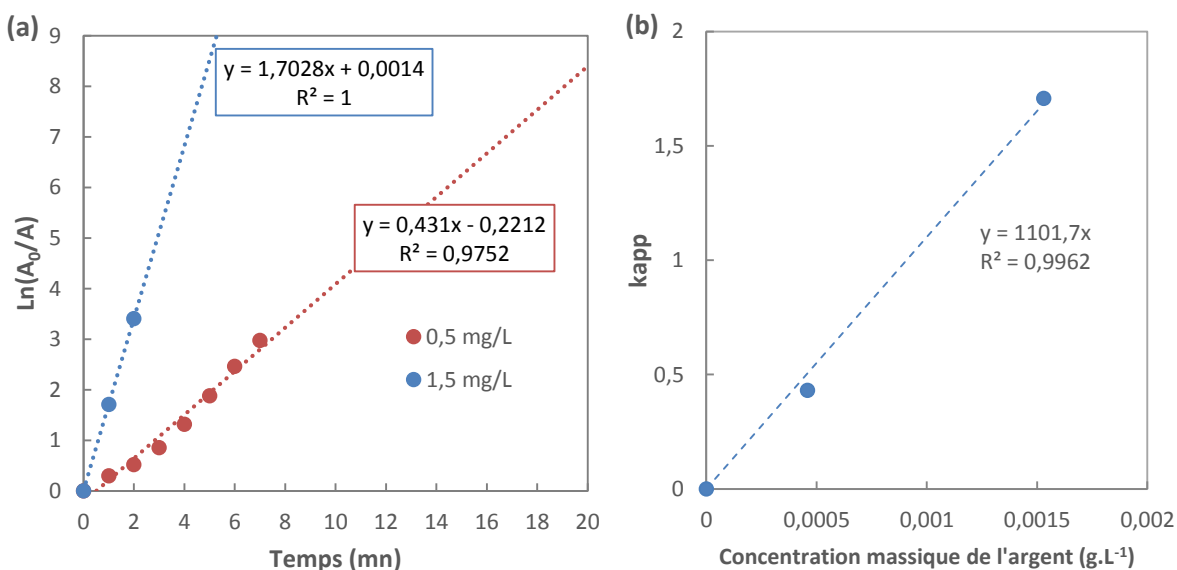


Figure IV- 6: (a) Courbes $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps pour $\{\text{Ag}\}_0$ égales à $0,5$ ou $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (b) Evolution de k_{app} en fonction de $\{\text{Ag}\}$, $[\text{NaBH}_4]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par une démarche analogue, une deuxième valeur de la constante cinétique réelle, notée k_2 , a été déterminée, à partir du rapport entre la pente de la droite $k_{app} = f(\{\text{Ag}\})$ et la concentration $[\text{NaBH}_4]_0$:

$$k_2 = 1101 / 5 \cdot 10^{-2} \rightarrow k_2 = 22,0 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Les deux valeurs trouvées sont très proches. Une valeur moyenne est déduite :

$$k = 22,15 \cdot 10^3 \pm 0,15 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3.3.2.2. Récapitulatif des constantes cinétiques des nanohybrides

La même démarche de détermination de la constante cinétique réelle a été suivie pour les autres nanohybrides (Annexe H). Rappelons qu'aucun résultat n'est reporté pour les nanohybrides Pt-exRVc et Pt-exRVs compte tenu des problèmes de synthèse (cf Chapitre II). Seuls les échantillons Pt-exChu ont été testés.

Le Tableau IV-2 rassemble les valeurs moyennes de constantes cinétiques réelles.

		-exRVc		-exRVs		-exChu
H ₂ O ₂	R>1	0	R>1	0	R>1	0
Au	R _{Au} =0,25	1225 ± 5	R _{Au} =0,5	590 ± 10	R _{Au} =0,33	85 ± 15
	R _{Au} =1	1020 ± 10	R _{Au} =1	5,5. 10 ³ ± 0,5 10 ³	R _{Au} =1	235 ± 5
Ag	R _{Ag} =0,15	20.10 ³ ± 3 10 ³	R _{Ag} =0,5	30.10 ³ ± 5 10 ³	R _{Ag} =0,25	12,5.10 ³ ± 10 ³
	R _{Ag} =1	5,5.10 ³ ± 0,5 10 ³	R _{Ag} =1	22,5.10 ³ ± 0,5 10 ³	R _{Ag} =1	7.10 ³ ± 0,25.10 ³
Pt	//	//	//	//	R _{Pt} =0,33	450 ± 50
	//	//	//	//	R _{Pt} =1	300 ± 20

Tableau IV-2: Récapitulatif des constantes cinétiques réelles k, en L².mol⁻¹.g⁻¹.min⁻¹.

3.3.2.3. Comparaison des nanohybrides

Tout d'abord, nous notons que les matrices inorganiques seules (oxydées par H₂O₂) sont inefficaces sur la réaction de réduction du 4-nitrophénol par NaBH₄, ce qui implique que l'effet catalytique résulte essentiellement des nanoparticules métalliques présentes dans le nanohybride.

Les valeurs obtenues sont comprises entre 85 L².mol⁻¹.g⁻¹.min⁻¹ pour Au-exChu (R=1) et 30.10³ L².mol⁻¹.g⁻¹.min⁻¹ pour Ag-exRVs (R=0,5).

Comparaison en fonction du ratio :

En général, l'ordre de grandeur reste le même pour deux ratios différents d'un même nanohybride mais nous pouvons remarquer que les nanohybrides ayant un ratio plus faible semblent avoir une activité catalytique plus intéressante si on considère la constante de vitesse réelle. Dans certains cas, comme pour Au-exRVc, la différence n'est pas très flagrante : 1200 à R_{Au}=0,25 contre 1020 à R_{Au}=1. Cependant, elle peut être plus importante dans d'autres cas, comme pour les nanohybrides Ag-exRVc : la valeur de la constante à R_{Ag}=0,15 est 4 fois plus importante qu'à R_{Ag}=1.

Cette différence pourrait être due à la différence de taille de particules. En effet, les constantes calculées prennent en compte la masse du métal présent dans le nanohybride mais ne prennent pas en considération la surface spécifique qui va être plus importante pour les nanoparticules de plus

petite taille. D'après les résultats obtenus dans le chapitre II, nous avons montré que les nanoparticules métalliques sont globalement plus petites quand le ratio est plus faible. Nous n'avons pas fait de mesures expérimentales des surfaces spécifiques de nanohybrides mais nous avons essayé de déterminer quelques valeurs théoriques calculées à partir de la taille moyenne des nanoparticules. Dans le Tableau IV-3, nous présentons un exemple de calcul de la surface spécifique des nanohybrides Ag-exRVs ($R=0,5$) et Ag-exRVs ($R=1$).

Ratio	Diamètre moyen (nm)	Volume (nm ³)	Surface (nm ²)	Masse (g)	Surface spécifique (m ² /g)
$R_{Ag}=0,5$	20	2093	628	$2,19 \cdot 10^{-17}$	28,57
$R_{Ag}=1$	30	7065	1413	$7,41 \cdot 10^{-17}$	19,04

Tableau IV-3 : Calcul de surfaces spécifiques des nanohybrides Ag-exRVs ($R=0,5$) et Ag-exRVs ($R=1$).

A partir de ces valeurs, nous avons recalculé les constantes cinétiques réelles, en L².mol⁻¹.m⁻².min⁻¹, prenant en compte la surface spécifique (Tableau IV-4) :

Ratio	Diamètre moyen (nm)	k (L ² .mol ⁻¹ .g ⁻¹ .min ⁻¹)	k (L ² .mol ⁻¹ .m ⁻² .min ⁻¹)
$R_{Ag}= 0,5$	20	$30 \cdot 10^3$	1071
$R_{Ag}= 1$	30	$22,5 \cdot 10^3$	1125

Tableau IV-4 : Constantes cinétiques réelles k rapportées à la concentration massique ou à la surface spécifique du métal pour les nanohybrides Ag-exRVs ($R=0,5$) et Ag-exRVs ($R=1$).

Les valeurs de constantes déterminées à partir des valeurs de surface spécifique sont très proches pour les deux ratios, autour de 1100 L².mol⁻¹.m⁻².min⁻¹. Ce résultat est en fait logique puisqu'il s'agit d'une catalyse hétérogène intervenant à l'interface solide-solution. Parallèlement, pour un nanohybride donné, si on considère la même masse de métal, la réduction du 4-nitrophénol sera plus rapide avec des nanoparticules de plus petites tailles, qui seront obtenues pour des ratios plus faibles.

Comparaison en fonction du métal :

Nous notons un écart important entre les valeurs de constantes cinétiques des nanohybrides avec des nanoparticules d'or et de platine (entre 90 et 5500 L².mol⁻¹.g⁻¹.min⁻¹ au maximum) et celles des nanohybrides avec les nanoparticules d'argent (7000 au minimum, jusqu'à 30 000 L².mol⁻¹.g⁻¹.min⁻¹). Pour un même ratio, cet écart est 4 à 20 fois plus élevé pour l'argent.

A partir du chapitre II, nous avons montré que pour une même matrice inorganique et pour un même ratio, les nanoparticules d'argent sont plus petites que les nanoparticules d'or. C'est le cas notamment des nanohybrides Au-exRVc et Ag-exRVc où la différence de taille est importante (67 nm pour l'or et 40 nm pour l'argent à $R_{Ag}=R_{Au}=1$), ce qui pourrait expliquer l'écart entre les valeurs de constantes cinétiques : $1020 \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour Au-exRVc et $5500 \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour Ag-exRVc. En revanche, pour d'autres types de nanohybrides (par exemple les métal-exChu), la différence de taille entre les nanoparticules métalliques est beaucoup moins marquée (20 nm pour l'argent et 25 nm pour l'or à $R_{Au}=R_{Ag}=1$) et pourtant l'écart entre les constantes cinétiques correspondantes est flagrant, $235 \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour l'or et $7000 \text{ L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour l'argent.

Nous avons alors recalculé comme indiqué précédemment les constantes cinétiques en fonction de la surface spécifique et nous trouvons les valeurs suivantes (Tableau IV-5) :

	Or		Argent	
	k ($\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	k ($\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	k ($\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	k ($\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)
-exRVc	1020	216	5500	387
-exRVs	5500	780	22500	1184
-exChu	235	15	7000	250

Tableau IV-5 : Constantes cinétiques en $\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{Ag}=R_{Au}=1$.

En considérant les constantes cinétiques en $\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (colonnes 3 et 5 du Tableau IV-5), nous pouvons voir, que l'écart entre les constantes cinétiques en changeant le métal devient moins important. Si on compare les constantes cinétiques correspondantes aux nanohybrides Ag-exRVs et Au-exRVs, nous avons un facteur de 1,5 (au lieu de 4). Cependant, malgré la diminution de l'écart, les valeurs de constantes des nanohybrides à base d'argent restent plus élevées.

Par conséquent, nous pouvons dire qu'effectivement, la taille plus petite des nanoparticules d'argent peut expliquer en partie le pouvoir catalytique plus important des nanohybrides à base d'argent mais cette différence n'est pas uniquement reliée à la taille des particules. Une explication possible est que les nanoparticules d'or ont tendance à s'agglomérer beaucoup plus facilement que les nanoparticules d'argent. Il est également possible que l'argent ait une affinité plus importante avec le 4-nitrophénol.

Comparaison en fonction de la matrice inorganique :

Nous avons montré qu'en absence de nanoparticules métalliques, la réduction du nitrophénol ne se fait pas. Ce sont bien les nanoparticules qui sont principalement responsables de l'activité catalytique des nanohybrides. Il est tout de même possible, d'après les résultats obtenus, que la matrice ait un rôle dans la catalyse. Pour un même métal, les constantes cinétiques sont différentes selon la matrice. En effet, les nanohybrides obtenus avec la rouille verte sulfatée présentent les résultats les plus élevés. Les constantes cinétiques sont de 4 à 20 fois plus élevées que pour la RVc ou la chukanovite si on rapporte à la concentration massique (Tableau IV-2) ou 3 à 5 fois plus élevées si on rapporte à la surface spécifique (Tableau IV-5).

En comparant les nanohybrides métal-exRVc et métal-exRVs, l'écart est moins important quand on considère les surfaces spécifiques (pour l'or, on passe d'un facteur 5,4 à 3,6 et pour l'argent, d'un facteur 4,1 à 3,1). Les particules de RVc sont plus volumineuses (diamètre et épaisseur) que les particules de RVs et comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, les nanoparticules Au ou Ag obtenues sont plus petites dans le cas des nanohybrides métal-exRVs et on divise donc par une surface spécifique du métal plus élevée. Même en normalisant par rapport à la surface spécifique, il demeure une différence importante, qui est donc reliée à la nature de la matrice inorganique. Ceci est encore plus évident lorsque qu'on regarde les constantes cinétiques des nanohybrides métal-exChu pour lesquels on aurait pu s'attendre à des valeurs plus élevées, compte tenu des petites tailles de nanoparticules. La différence d'efficacité catalytique pourrait être reliée à la présence des anions carbonate qui aurait un effet inhibiteur sur la réaction. Nous n'avons pas réellement d'éléments de comparaison dans la littérature, mais on peut citer l'étude de Matta et coll. sur la décomposition du rouge de méthyle par le peroxyde d'hydrogène qui a montré que la rouille verte sulfatée était plus efficace que la rouille verte carbonatée [6].

En conclusion, tous les nanohybrides utilisés sont capables de catalyser la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure. Les nanohybrides qui présentent les constantes cinétiques les plus intéressantes sont ceux qui contiennent de l'argent et plus particulièrement Ag-exRVs avec la valeur la plus élevée, $30 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, obtenue à la température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Nos nanohybrides semblent être très efficaces puisque nos valeurs de constantes cinétiques réelles obtenues à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sont comparables aux meilleures valeurs trouvées dans la littérature, obtenues à températures plus élevées : $30,1 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour Au-magnétite à 30°C [3] et $27,5 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ pour Pd-polypyrrole à 25°C [7].

Nous nous attendons à avoir des valeurs plus élevées à 25°C et 30°C. Afin de déterminer ces valeurs de constante cinétique plus précisément, nous avons effectué une étude en température sur le nanohybride le plus performant.

3.3.3. Effet de la température

Afin de confirmer les performances très élevées de nos nanohybrides, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température. Le nanohybride choisi pour cette étude est Ag-exRVs (R=0,5) et les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau IV-6.

[4-nitrophénol]	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{NaBH}_4]_0$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
{Ag}	$3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$
Température	20°C, 26°C et 37°C

Tableau IV-6: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la température

La Figure IV-7 représente la variation de $\text{Ln}(k_{\text{app}})$ en fonction de $1/T$.

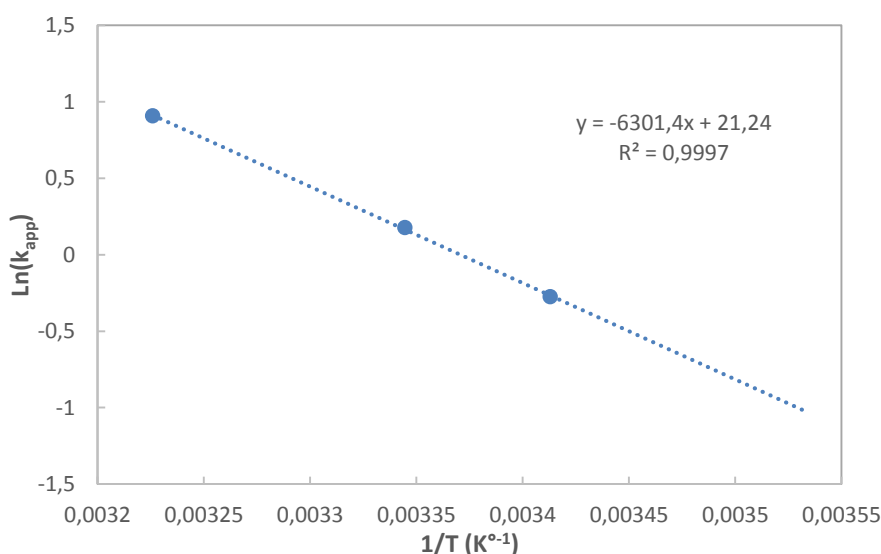


Figure IV-7 : Evolution de $\text{Ln}(k_{\text{app}})$ en fonction de $1/T$.

Une droite est obtenue, validant la loi d'Arrhénius :

$$k_{\text{app}} = A \times e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq IV-9}$$

avec k_{app} : constante cinétique apparente en min^{-1} , A : constante d'Arrhénius, E_a : énergie d'activation en J.mol^{-1} , R : constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T : la température en K.

Pour ce nanohybride, l'énergie d'activation de la réaction, 52 kJ.mol^{-1} , est du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans la littérature, entre 20 kJ.mol^{-1} pour des nanohybrides avec

nanoparticules d'or [3] jusqu'à 52 kJ.mol^{-1} pour des nanoparticules métalliques d'or encapsulées [1]. A priori, des valeurs proches devraient être trouvées pour les autres nanohybrides.

A partir des valeurs de constante cinétique à 20°C et d'énergie d'activation, nous pouvons calculer les valeurs de constantes cinétiques à d'autres températures. Le Tableau IV-7 donne ces valeurs pour le nanohybride Ag-exRVs ($R=0,5$) à 20, 25 et 30°C .

Température ($^\circ\text{C}$)	Constante cinétique ($\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	Valeur de la littérature la plus élevée
20	$30 \cdot 10^3$	#
25	43 103	$27,5 \cdot 10^3$
30	$61 \cdot 10^3$	$30,1 \cdot 10^3$

Tableau IV-7 : Comparaison des constantes cinétiques à même température pour le nanohybride Ag-exRVs ($R=0,5$).

Ce tableau permettant une comparaison des constantes cinétiques à même température, montre que l'efficacité catalytique du nanohybride Ag-exRVs est 1,5 à 2 fois plus élevée que les meilleures valeurs reportées dans la littérature, pour des quantités équivalentes de métal.

3.3.4. Influence de la concentration du 4-nitrophénol

La constante de vitesse de la réaction de pseudo-ordre 1 ne devrait pas dépendre de la concentration initiale du 4-nitrophénol, à moins qu'il y ait d'autres phénomènes qui interviennent comme l'adsorption des réactifs (NaBH_4 et/ou nitrophénol) sur les nanoparticules [3].

Dans le paragraphe 3.3.2, nous avons montré qu'en fixant la concentration du 4-nitrophénol et la concentration massique du catalyseur, la constante cinétique est proportionnelle à la concentration $[\text{NaBH}_4]_0$ dans le domaine de concentration étudié, $0,025\text{-}0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. Ce résultat indique que l'adsorption de BH_4^- , mentionnée dans certaines études [8], n'a pas d'effet visible dans nos conditions et peut par conséquent être négligée. Par contre, le 4-nitrophénol est susceptible de s'adsorber plus fortement et ce phénomène peut être évalué à partir d'études cinétiques réalisées à différentes concentrations de 4-nitrophénol. Nous avons choisi de travailler dans le domaine de concentration $[4 \cdot 10^{-5} ; 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$ en fixant les autres paramètres aux valeurs indiquées dans le Tableau IV-8.

[4-nitrophénol]	$[4 \cdot 10^{-5} ; 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$
[NaBH ₄]	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
{Ag} dans Ag-exRVs (R=0,5)	$3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$
Température	20°C

Tableau IV-8 : Paramètres expérimentaux pour l'étude de l'influence de la concentration du 4-nitrophénol.

A partir des courbes $A=f(\text{temps})$, nous avons déterminé la vitesse initiale v_0 et tracé $v_0=f([4\text{-nitrophénol}]_0)$ (Figure IV-8).

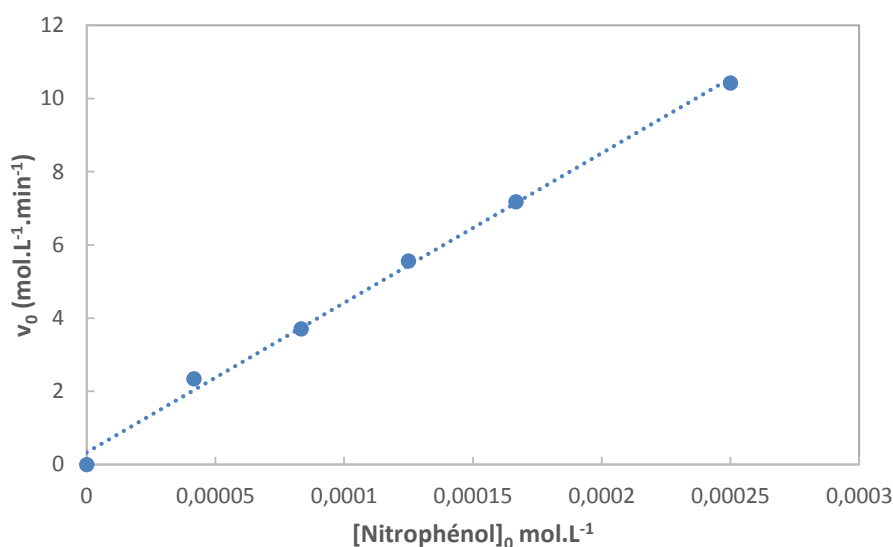


Figure IV-8 : Variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale du 4-nitrophénol

La courbe $v_0 = f([4\text{-nitrophénol}]_0)$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine est très proche de zéro. Ce résultat suggère que la réaction de réduction est très peu affectée par les phénomènes éventuels d'adsorption du 4-nitrophénol ou du 4-aminophénol sur les nanoparticules. Pourtant, dans quelques-uns des travaux qui s'intéressent à la catalyse hétérogène de la réduction du 4-nitrophénol, la constante cinétique apparente semble atteindre un palier à partir d'une concentration limite de 4-nitrophénol [3]. Nous pouvons reprendre l'Eq I-22 présentée dans le chapitre I :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k\{M\}K_{\text{Nph}}[\text{NPh}]_0[\text{BH}_4^-]} + \frac{1}{k\{M\}[\text{BH}_4^-]} \quad \text{Eq I-22}$$

avec k : la constante cinétique de la réaction, K_{Nph} : coefficient d'adsorption de Langmuir du 4-nitrophénol.

Ce modèle se valide par le tracé de la droite $1/v_0=f(1/[4\text{-nitrophénol}]_0)$, à partir de laquelle on peut déterminer K_{Nph} .

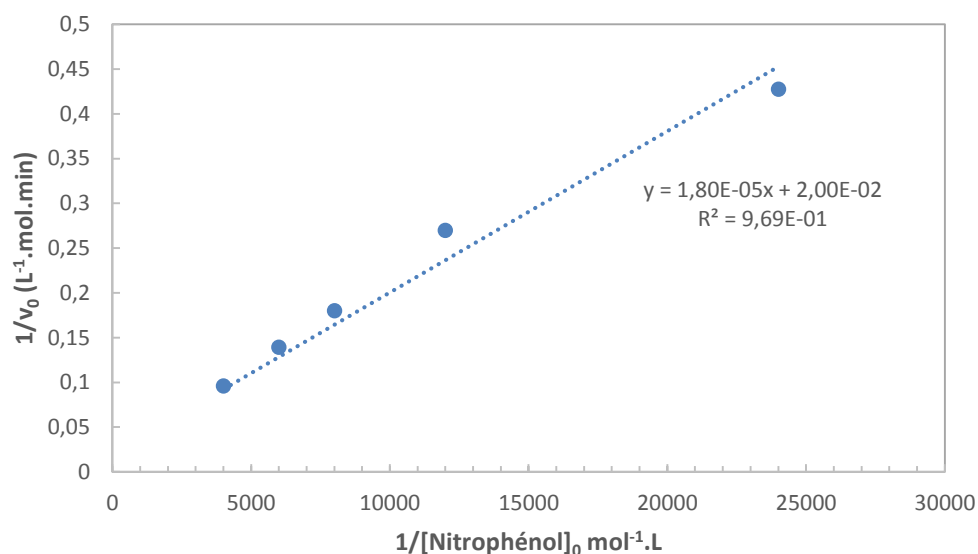


Figure IV-9 : Variation de $1/V_0$ en fonction de $1/[\text{Nitrophénol}]_0$.

Pour notre nanohybride Ag-exRVs ($R=0,5$), une droite peut être tracée (Figure IV-9), et nous pouvons en déduire l'ordonnée à l'origine = 0,02 et $K_{\text{NPh}} = 1100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La valeur de K_{NPh} , correspondant à l'adsorption du 4-nitrophénol, est très faible, comparée à la littérature (chapitre I), ce qui suggère que ce phénomène est peu important et explique la linéarité obtenue en traçant directement la courbe $v_0=f([4\text{-nitrophénol}]_0)$. Nous pouvons noter que la concentration de 4-nitrophénol choisie pour déterminer les valeurs de constantes cinétiques ($1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) se situe dans ce domaine de linéarité.

Il est possible que nos matériaux présentent une catalyse élevée parce que l'adsorption/désorption du 4-nitrophénol et de BH_4^- est rapide et n'affecte pas la cinétique de la réaction. Nous proposons le mécanisme réactionnel schématisé dans la Figure IV-10 :

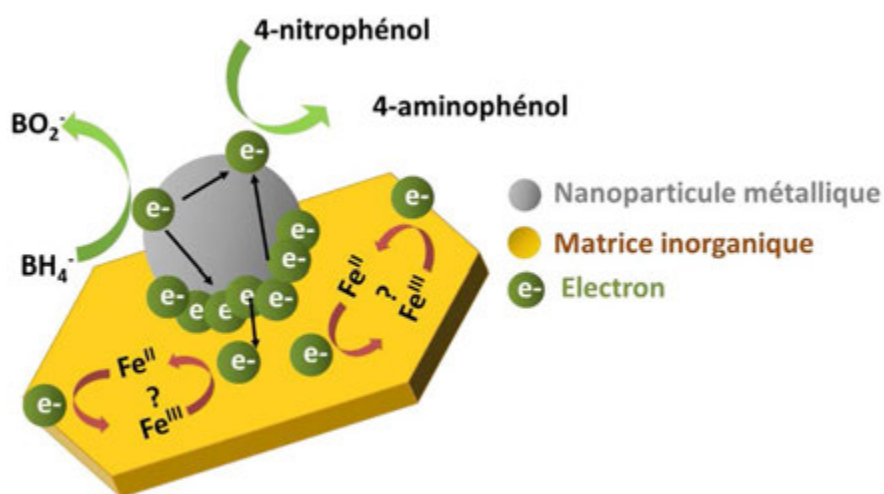


Figure IV-10 : Représentation schématisée de la réduction du 4-nitrophénol catalysée par un nanohybride.

Les électrons provenant de la décomposition de BH_4^- sont transférés via le métal, soit directement vers le 4-nitrophénol pour le réduire, soit vers la matrice inorganique où ils peuvent être « stockés » de façon transitoire à l'interface métal/matrice inorganique, dans l'attente d'être remobilisés, pour assurer une réduction en continu du 4-nitrophénol en 4-aminophénol. Le « stockage » de ces électrons pourrait également être envisagé par mise en jeu d'une réaction $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ renversable au niveau de la matrice inorganique ; cette possibilité d'un système rédox de ce type a été démontrée dans le chapitre III (Paragraphe 2.2).

4. Conclusion

Nous avons montré que nos nanohybrides sont capables de catalyser très efficacement la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure.

Les nanohybrides qui ont montré les meilleures performances catalytiques sont ceux qui contiennent de l'argent et plus particulièrement Ag-exRVs qui, à température et quantité de métal égales, présente des valeurs de constante cinétique supérieures à celles qu'on trouve dans la littérature.

Nous avons également montré que l'adsorption des réactifs sur les nanoparticules métalliques lors de la catalyse (échange d'électrons) n'affectait pas la valeur de la constante cinétique dans les domaines de concentrations étudiés du borohydrure et du 4-nitrophénol.

En plus de leur importante efficacité catalytique, nos nanohybrides présentent des synthèses faciles, « vertes », rapides et peu onéreuses, en particulier pour ceux incorporant des nanoparticules d'argent. L'ensemble de ces caractéristiques positionnent nos nanohybrides au niveau, voire au-dessus, des nanomatériaux les plus performants actuellement pour ce type d'application en catalyse hétérogène. Des études restent nécessaires pour évaluer leur efficacité de conversion sur le long terme (TON : nombre de turnover et TOF : fréquence de turnover).

5. Références Bibliographiques

1. Nongwe, I., et al., *Synthesis of gold encapsulated in spherical carbon capsules with a mesoporous shell structure. A robust catalyst in a nanoreactor*. Catalysis Communications, 2014. **53**: p. 77-82.
2. Woo, H. and K.H. Park, *Hybrid Au nanoparticles on Fe₃O₄@polymer as efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol*. Catalysis Communications, 2014. **46**(0): p. 133-137.
3. Lin, F.-h. and R.-a. Doong, *Highly efficient reduction of 4-nitrophenol by heterostructured gold-magnetite nanocatalysts*. Applied Catalysis A: General, 2014. **486**(0): p. 32-41.
4. Naik, B., V.S. Prasad, and N.N. Ghosh, *Preparation of Ag nanoparticle loaded mesoporous γ -alumina catalyst and its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol*. Powder Technology, 2012. **232**(0): p. 1-6.
5. Chiou, J.-R., et al., *One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **248–249**(0): p. 394-400.
6. Matta, R., K. Hanna, and S. Chiron, *Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH*. Separation and Purification Technology, 2008. **61**(3): p. 442-446.
7. Xue, Y., et al., *Facile synthesis of highly dispersed palladium/polypyrrole nanocapsules for catalytic reduction of p-nitrophenol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **379**(1): p. 89-93.
8. Bingwa, N. and R. Meijboom, *Kinetic Evaluation of Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles in the 4-Nitrophenol Reduction Reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(34): p. 19849-19858.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse était consacré à de nouveaux matériaux nanohybrides composés de nanoparticules métalliques (or, argent ou platine) supportées sur matrice inorganique de type hydroxyde de fer.

Nous avons développé de nouvelles voies de synthèses simples, rapides et « vertes », consistant à former, dans une première étape, la matrice inorganique contenant le Fe^{II} et à la faire réagir par oxydoréduction avec une solution d'un sel métallique, dans le même réacteur. Trois matrices inorganiques (rouille verte carbonatée RVC, rouille verte sulfatée RVs et chukanovite Chu) et trois métaux (or, argent et platine) ont été étudiés, conduisant à la formation de nanohybrides notés métal-exRVC, métal-exRVs ou métal-exChu.

Nous avons montré que, pour tous les nanohybrides, l'interaction mettait en jeu l'oxydation à l'état solide du Fe^{II} en Fe^{III} dans la matrice inorganique, produisant des électrons qui sont alors utilisés dans la réaction de réduction du précurseur métallique soluble pour former les nanoparticules métalliques, à la surface de la particule inorganique oxydée.

A 25°C, la réaction d'oxydoréduction est rapide et totale avec les sels d'or (AuCl_4^-) et d'argent ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), quel que soit la matrice inorganique. Avec le sel de platine (PtCl_6^{2-}), la réaction n'a lieu que très partiellement ; une réaction totale a quand même pu être obtenue à plus haute température, 70°C, pour le nanohybride Pt-exChu.

Les nanoparticules métalliques se présentent sous la forme d'agglomérats constitués de nanocristallites dont la taille diminue lorsqu'on passe de l'argent à l'or puis au platine.

Deux mécanismes réactionnels, basés sur ce transfert d'électrons entre le Fe^{II} de la matrice et le précurseur métallique, ont été proposés. Le premier implique la formation des nanoparticules métalliques à partir des électrons disponibles uniquement dans la particule inorganique servant de support. Le second envisage le transfert possible d'électrons entre deux particules inorganiques, mais la formation des nanoparticules métalliques sur une seule des particules.

Nous avons fait varier le rapport stœchiométrique entre le Fe^{II} et les ions métalliques (AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) ; nous avons constaté que les tailles moyennes des nanoparticules dépendent de la matrice inorganique, du métal et du rapport d'oxydation $R_{\text{métal}}$. Elles sont globalement comprises entre 20 et 200 nm. Les plus faibles valeurs sont obtenues avec la rouille verte sulfatée ou la chukanovite, avec l'argent et pour des ratios $R_{\text{métal}}$ peu élevés.

Nous avons étudié le comportement électrochimique des nanohybrides. En milieu phosphate, ils montrent tous une réponse liée à un système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, avec en plus une réponse relative à la formation du précipité $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ pour les nanohybrides d'argent. Cette activité électrochimique des

nanoparticules d'argent a été confirmée en milieu iodure, avec le système rédox $\text{AgI(s)}/\text{Ag}$, où une mobilisation de la quasi-totalité de l'argent introduit a été observée, pour des électrodes de faibles masses.

Ces résultats très positifs nous ont encouragés à incorporer ces nanohybrides d'argent dans des capteurs à H_2O_2 . Nous avons démontré qu'ils sont capables de catalyser la réaction de réduction de H_2O_2 , en mettant en jeu une boucle catalytique $\text{Ag(+)}/\text{Ag}$, dont le processus de réduction débute à partir de 0,3V. Par étude chronoampérométrique à potentiel imposé de -0,2V, nous avons obtenu des valeurs de domaine linéaire de concentration [10^{-5} ; $5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$], de sensibilité ($112\text{ mA.mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-2}$) et limite de détection ($5.10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$). Ces valeurs positionnent le nanohybride Ag-exRVs à un niveau de performance comparable aux systèmes reportés dans la littérature.

Nous avons également montré que le nanohybride Pt-exChu pouvait être intégrés dans un capteur à H_2O_2 , car il catalyse la réaction d'oxydation. L'étude a bien démontré la faisabilité, mais avec des performances en deçà des valeurs de la littérature.

Pour ces deux applications en électrocatalyse de H_2O_2 , Il demeure indispensable d'optimiser les conditions d'analyse et d'étudier la reproductibilité et répétabilité de ces capteurs.

Dans la dernière partie, nous avons étudié la performance catalytique de quelques nanohybrides en catalyse hétérogène solide/solution sur la réaction type de réduction du 4-nitrophénol par NaBH_4 . Nous avons montré qu'ils étaient tous des catalyseurs de cette réaction, grâce à la présence des nanoparticules métalliques. Une étude cinétique nous a permis de les comparer ; les meilleurs catalyseurs sont ceux qui contiennent des nanoparticules d'argent et plus précisément Ag-exRVs. Ce nanohybride est au moins deux fois plus performant que les meilleurs catalyseurs présentés dans la littérature, à masse de métal et température égales. Nous avons montré par ailleurs que l'adsorption des réactifs sur les nanoparticules, qui constitue la première étape du mécanisme de la catalyse, peut être négligée dans le cas du nanohybride Ag-exRVs.

Nous n'avons présenté dans ce travail que deux applications possibles, il existe sans doute d'autres applications potentielles qui pourraient faire l'objet d'études, dans la continuité de ce travail. Parmi ces applications, nous proposons par exemple l'utilisation de ces nanohybrides pour catalyser d'autres réactions d'élimination de polluants organiques, l'incorporation des nanohybrides dans des capteurs électrochimiques à métaux lourds, ou dans des capteurs à effet SERS.

Annexes

ANNEXES.....	187
A. ANNEXE A : MONTAGE DE LA CELLULE ET PRODUITS CHIMIQUES	191
B. ANNEXE B : DOSAGE DU FER ^{II} PAR KMnO ₄	192
C. ANNEXE C : DOSAGE DU Fe ^{III} PAR L'EDTA.....	192
D. ANNEXE D : ETUDE DE LA SPECIATION DE Au ^{III} EN FONCTION DU PH	193
E. ANNEXE E : APPAREILLAGE ET TECHNIQUES D'ANALYSE :.....	194
F. ANNEXE F : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE	198
G. ANNEXE G : DOSAGE DU BOROHYDRURE PAR KIO ₃	201
H. ANNEXE H : COURBES LN(A ₀ /A)=F(TEMPS)	202

Annexe A : Montage de la cellule et produits chimiques

Toutes les synthèses ont été effectuées dans une cellule en verre de 50 ml comportant 5 orifices :

- 1 orifice pour placer l'électrode combinée de pH,
- 2 orifices pour assurer le suivi potentiométrique de la réaction : une électrode de platine Radiometer, tacussel et une électrode de référence AgCl/Ag dans 0.1 M NaCl ayant un potentiel de 0,23 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. L'électrode de référence a été calibrée par rapport au couple hydroquinone/quinone en milieu basique pH=9.
- 1 orifice pour passer le flux d'argon lors du dégazage
- 1 orifice pour introduire les réactifs à l'aide d'un septum ou une micropipette.

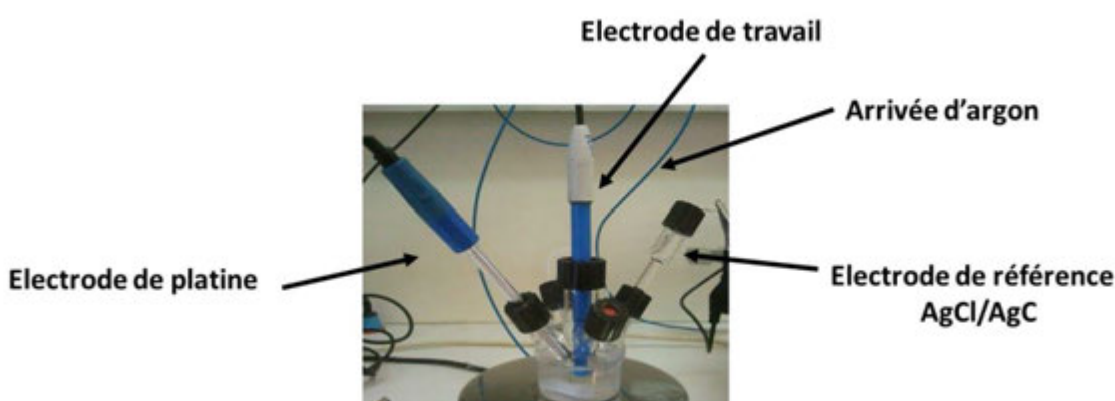


Figure A-1 : Montage de la cellule.

50 ml d'une solution de NaHCO_3 ou de Na_2SO_4 sont introduits dans la cellule préalablement thermostatée (à une température bien déterminée : par défaut 25°C et ponctuellement 40°C ou 70°C) sous un flux d'argon pendant une quinzaine de minutes.

La solution est maintenue sous agitation tout au long de la synthèse (300 tr/mn). Ensuite, on introduit 0,5 ml d'une solution FeCl_2 (1 mol.L⁻¹) ou FeSO_4 (1 mol.L⁻¹) et on ajuste le pH à 9 ou 9,5 avec une solution de NaOH (10 mol.L⁻¹). Le flux d'argon est arrêté et la solution est ouverte à l'air pour les rouilles vertes mais maintenu pendant toute la synthèse pour la chukanovite.

Toutes les réactions sont suivies par pH-métrie (électrode de pH) et par potentiométrie.

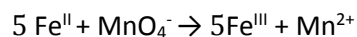
Les références des sels métalliques utilisés pour la synthèse des nanohybrides sont présentées dans le Tableau A-1.

Produit	Marque	Pureté
HAuCl ₄	Sigma Aldrich	98%
H ₂ PtCl ₆	Sigma Aldrich	99,9%
AgNO ₃	Sigma Aldrich	99%

Tableau A-1 : Produits utilisés pour la synthèse des nanohybrides.

Annexe B : Dosage du Fe^{II} par KMnO_4

Afin de doser les ions Fe^{II} , nous avons recours à un dosage colorimétrique mettant en jeu la réaction d'oxydoréduction avec le MnO_4^- en milieu acide ($\text{pH} \sim 1$)



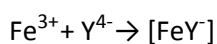
Eq B-1

Le dosage se fait en milieu acide (on ajoute H_2SO_4 jusqu'à $\text{pH} = 1$)

Le volume équivalent est déterminé grâce à l'apparition de la couleur violette caractéristique du MnO_4^- .

Annexe C : Dosage du Fe^{III} par l'EDTA

La teneur en ions ferriques a été déterminée par un dosage complexométrique mettant en jeu la réaction du Fe^{III} avec l'EDTA.



Eq C-1

Le dosage se fait en milieu acide (en ajoutant HCl) et thermostaté à 45°C , on rajoute ensuite 3 gouttes de l'indicateur coloré (acide salicilique).

Le volume équivalent est repéré par le changement de coloration de la solution qui passe du pourpre au jaune clair.

Annexe D : Etude de la spéciation de Au^{III} en fonction du pH

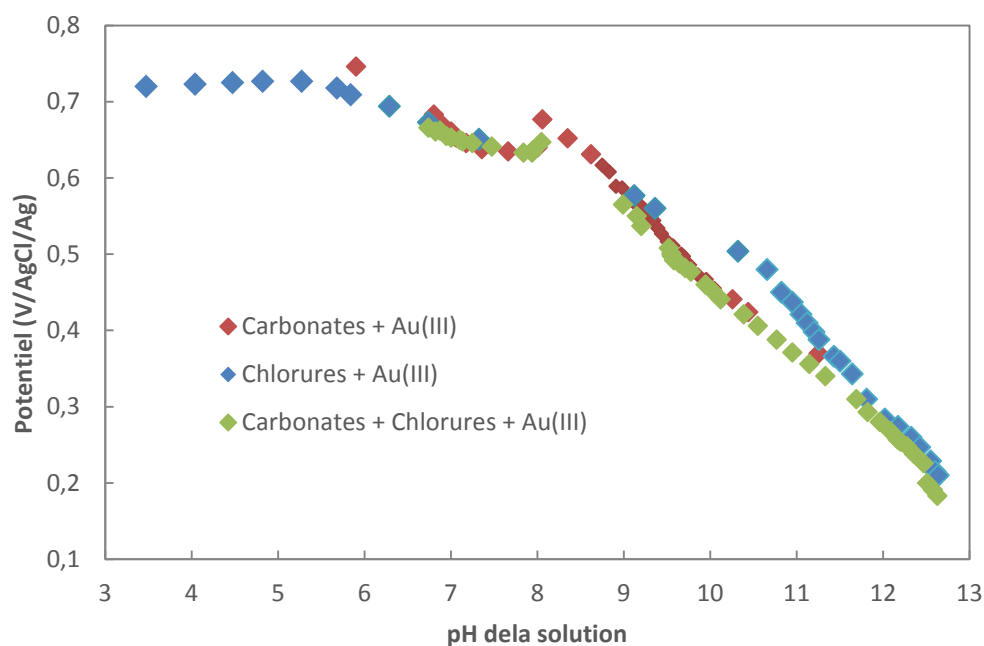
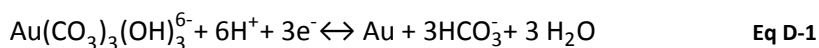


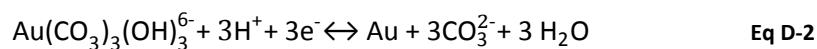
Figure D-1 : Evolution du potentiel en fonction du pH en milieu carbonate (comparaison avec milieu chlorure).

L'espèce majoritaire entre pH=8,5 et 11,5, est les carbonates. Puisque le pK_a du couple ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) est 10,6, nous pouvons alors écrire les équations suivantes :

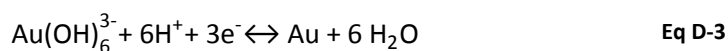
Entre 8,5 et 10,5



Entre 10,5 et 11,5



A partir du pH 11,5, les espèces majoritaires sont les OH^- . La réaction correspondante s'écrit comme suit :



Annexe E : Appareillage et techniques d'analyse :

- **Caractérisation par IR**

Les spectres infrarouges ont été obtenus en utilisant un spectromètre infrarouge BRUKER IFS 28 à transformée de fourrier piloté par le logiciel OPUS.

Préparation des échantillons :

Les échantillons en poudre sont mélangés avec du KBr (Sigma Aldrich, Analytical Grade, 99%) selon un rapport massique d'environ 1 pour 9, puis broyés dans un mortier ; quelques dizaines de milligrammes du mélange sont ensuite compactés à l'aide d'une presse hydraulique (5 tonnes/cm² pendant une minute). Les pastilles sont analysées en mode transmission en effectuant 20 balayages. Le blanc est obtenu par simple mesure de l'air.

- **Caractérisation par DRX**

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus en utilisant deux diffractomètres :

- BRUKER D8 avec une anticathode de cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha}=1,541 \text{ \AA}$).
- BRUKER D8 DA VINCI avec une anticathode de cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha}=1,541 \text{ \AA}$) et un détecteur rapide LINXEYE.

Préparation des échantillons :

Les échantillons en poudre sont compactés sur un porte-échantillon, éventuellement à l'aide d'une fine pellicule de graisse à vide ; la surface de l'échantillon est aplanie à l'aide d'une spatule.

- **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Les images de microscopie électronique à Balayage ont été obtenues avec un microscope LEO 1530 (Carl ZEISS).

Préparation des échantillons :

Quelques milligrammes d'un échantillon en poudre bien broyé sont écrasés sur un scotch en carbone et déposés sur un petit support métallique, adapté à la platine du microscope. Le surplus de poudre est enlevé avec une bombe à air. Une couche de 1 à 2 nm d'épaisseur d'un film Palladium et de Platine est déposée sur les échantillons avant de les introduire dans la chambre du microscope, pour éviter les effets de charge.

Observations :

Deux modes ont été utilisés : le mode direct qui donne une vision globale de l'échantillon à différents agrandissements et le mode retro-diffusé, qui permet de renforcer le contraste entre les atomes de numéros atomiques élevés qui apparaissent sous forme de zones claires (particules d'or, platine et argent) et les atomes légers qui constitue la zone foncée (particules inorganiques contenant fer, oxygène, hydrogène, carbone, soufre).

Nous avons également effectué des analyses en EDS (Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie) sur certains échantillons afin d'accéder à une détermination semi-quantitative de leur composition élémentaire.

- **Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

Les images de microscopie électronique à transmission ont été obtenues avec un microscope FEI Tecnai F20 est le dernier modèle, équipé d'un canon à émission de champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM) et d'un détecteur EDS (EDAX R-TEM Sapphire).

Préparation des échantillons :

Quelques milligrammes d'un échantillon en poudre bien broyé sont remis en suspension diluée (eau + alcool). Quelques gouttes de la suspension sont déposées sur du scotch et observées au microscope.

Nous avons utilisé le logiciel image j pour traiter certains clichés MEB et MET.

- **Spectrophotométrie UV-visible :**

L'étude cinétique de la disparition du 4-nitrophénol a été effectuée par des mesures d'absorbance sur spectrophotomètre UV visible cary 50.

Quelques millilitres sont introduits dans une cuve UV-Visible qui sera placée à l'intérieur de l'appareil.

Les solutions étudiées contiennent le plus souvent du NaBH_4 susceptible de générer des bulles d'hydrogène et donc de déplacer la ligne de base du spectre entre deux mesures consécutives du même échantillon. Nous avons donc choisi d'effectuer un scan toutes les minutes en considérant à chaque fois la nouvelle la ligne de base du spectre. Le domaine d'étude est situé entre 600 et 250 nm. L'eau est utilisée comme référence.

- **Mesures électrochimiques :**

Nous avons utilisé principalement deux techniques de mesures électrochimiques : la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. Nous avons utilisé un système à 3 électrodes avec :

- une électrode de référence AgCl/Ag
- une contre électrode : en platine ou en inox
- l'électrode de travail (Figure E-1)



Figure E-1 (a) Exemple d'électrode nanohybride encre de carbone sur disque inox (20 mm diam.), (b) Exemple d'électrode nanohybride graphite compacté sur grille inox (12 mm diam.).

La cellule utilisée comporte deux ouvertures et une double-enveloppe avec deux orifices permettant de la thermostatier à l'aide d'un circuit d'eau (Figure E-2).

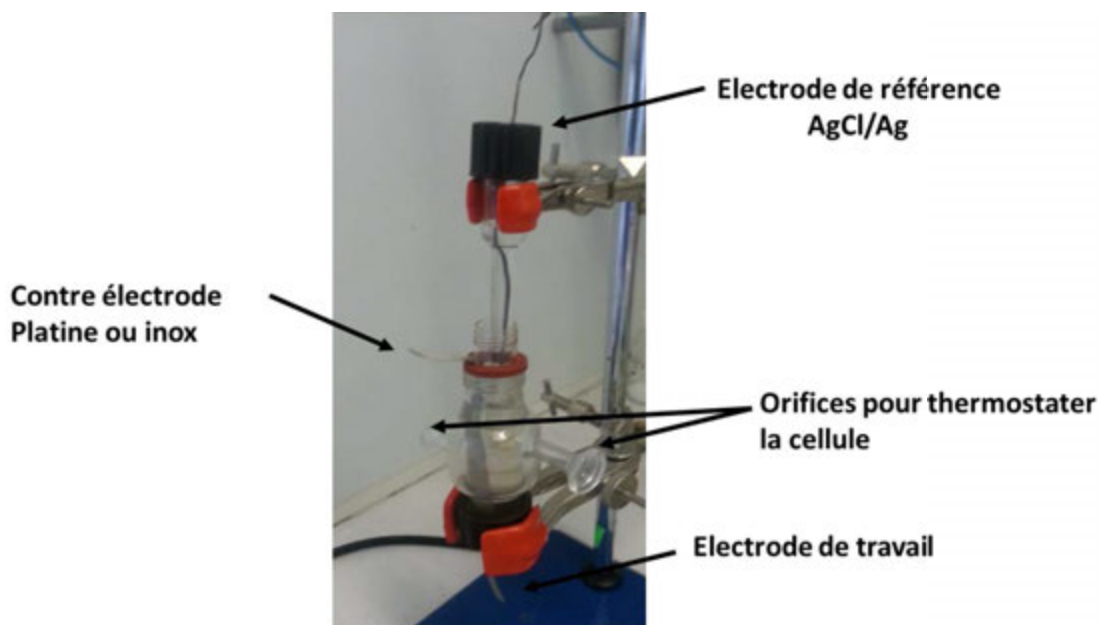


Figure E-2 : Cellule électrochimique utilisée pour la voltamétrie cyclique ou la chronoampérométrie.

Les mesures ont été effectuées sur deux types de potentiostat/galvanostat:

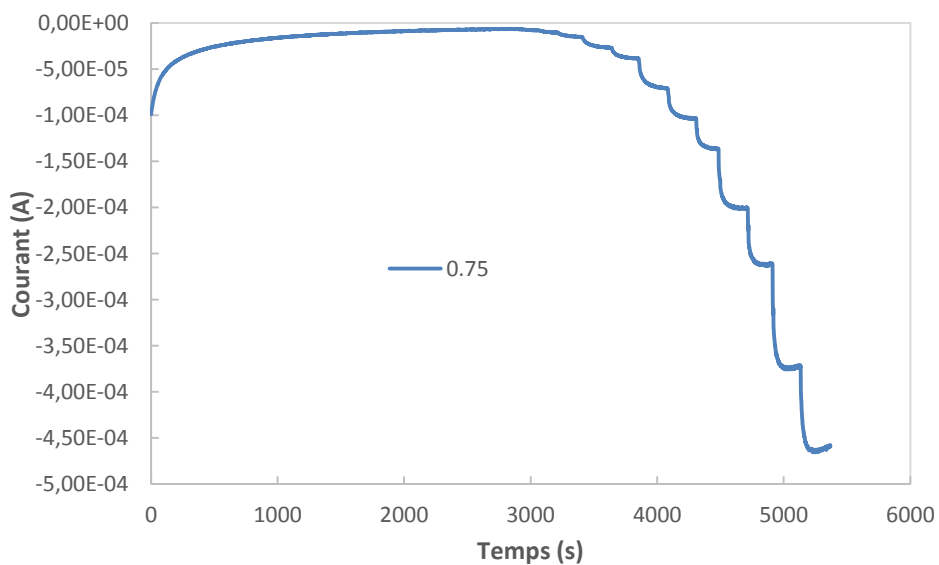
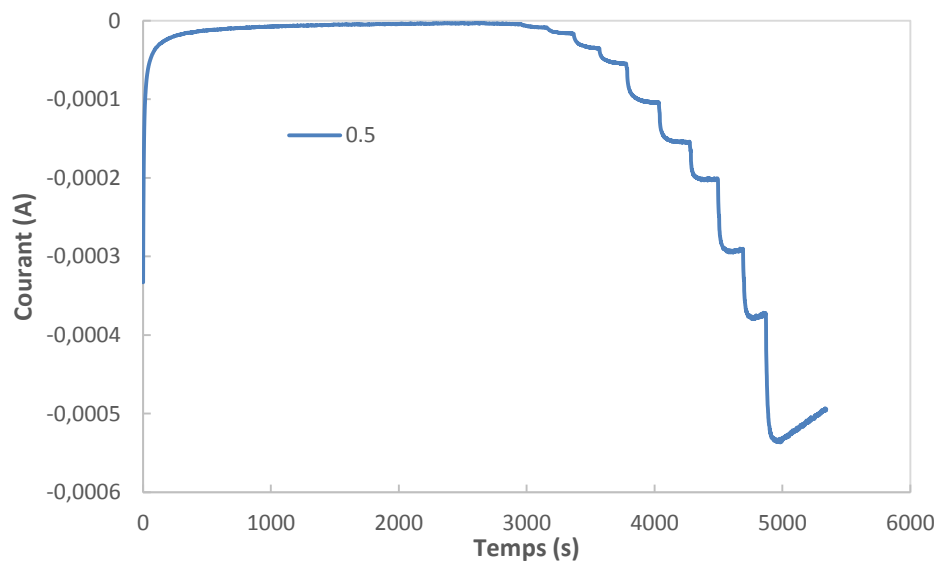
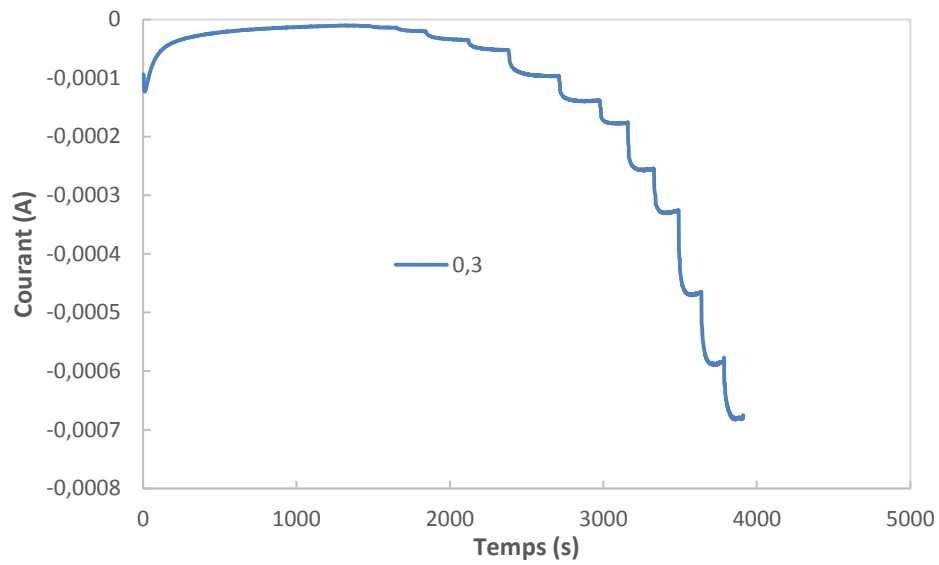
- Autolab PGSTAT 30 (software GPES)
- Ametek VERSASTAT 3 (software Princeton)

Les matériaux et les produits chimiques utilisés pour faire les analyses électrochimiques sont présentés dans le tableau suivant.

Matériau/ Produit	Marque	Caractéristiques
Disque d'inox	GoodFellow	d= 20,5 mm, e= 0,9 mm
Grille en inox	GoodFellow	e=200µm
Encre de carbone	Acheson	Electrodag PF 407 A
Graphite	Fluka	Taille particules < 20 µm

Tableau E-1 : Matériaux et produits chimiques utilisés pour les analyses électrochimiques.

Annexe F : Courbes de chronoampérométrie



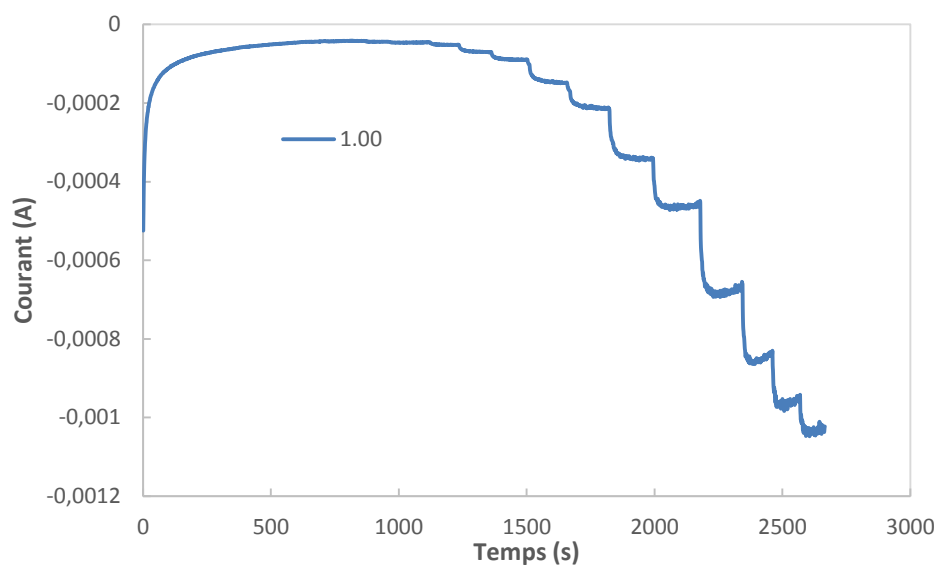


Figure F-1 : Courbes de chronoampérométrie pour la quantification de H_2O_2 par réduction en milieu phosphate ($37^\circ C$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH=6,5$) avec le nanohybride Ag-exRVs de ratios différents ; $R_{Ag}=0,3$, $R_{Ag}=0,5$, $R_{Ag}=0,75$ et $R_{Ag}=1$.

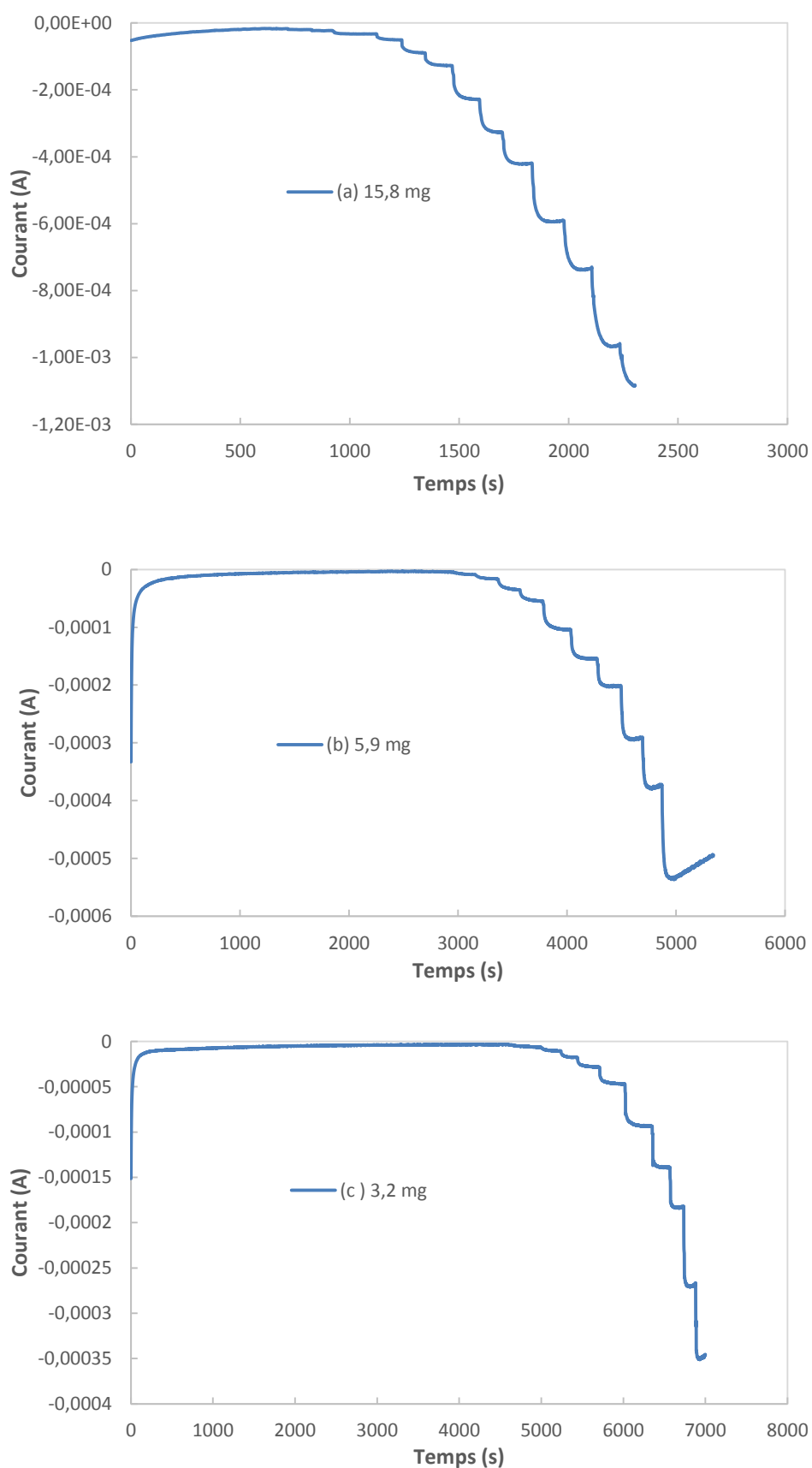


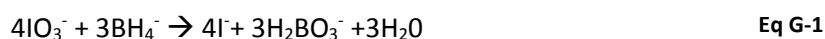
Figure F-2 : Courbes de chronoampérométrie pour la quantification de H_2O_2 par réduction en milieu phosphate (37°C , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$) avec le nanohybride Ag-exRVs $\text{R}_{\text{Ag}}=0,5$; électrodes de masses différentes (a) 15,8 mg, (b) 5,9 mg et (c) 3,2 mg.

Annexe G : Dosage du borohydrure par KIO_3

Le borohydrure de sodium est un agent réducteur fort. Il a été utilisé pour l'étude de la réduction catalytique du 4-nitrophénol en solution aqueuse.

Compte tenu de la décomposition possible de BH_4^- au contact de l'eau, nous avons souhaité étudier l'évolution de sa concentration au cours du temps, une fois solubilisé.

Nous avons utilisé un dosage en retour. La première étape est la réaction des ions borohydrure avec un excès d'iodate de potassium KIO_3 . Cette réaction est totale (Eq G-1).



Pour cette première réaction, on fait réagir la solution de NaBH_4 (5 ml d'une solution 0,2 M) avec un excès de KIO_3^- (10 ml d'une solution à 0,2 M) et on complète avec de la soude (0,2 M) dans une fiole de 50 ml.

Pour doser les ions iodate en excès, on prélève 5 ml de la solution précédente et on ajoute un excès d'iodure (1 g de KI) et on acidifie pour former le diiode selon l'équation (Eq G-2)



Le diiode formé est dosé par le thiosulfate de sodium selon l'équation (Eq G-3). L'empois d'amidon est ajouté à la fin du dosage pour confirmer l'absence d' I_2 .



Annexe H : Courbes $\ln(A_0/A)=f(\text{temps})$

Dans cette partie sont présentées les courbes $\ln(A_0/A)=f(t)$ qui nous ont permis de calculer les différentes constantes cinétiques apparentes puis réelles, reportées dans le chapitre 4.

Toutes les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de $[4\text{-nitrophénol}]=1,25.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Au-exRVc (R=0,25)

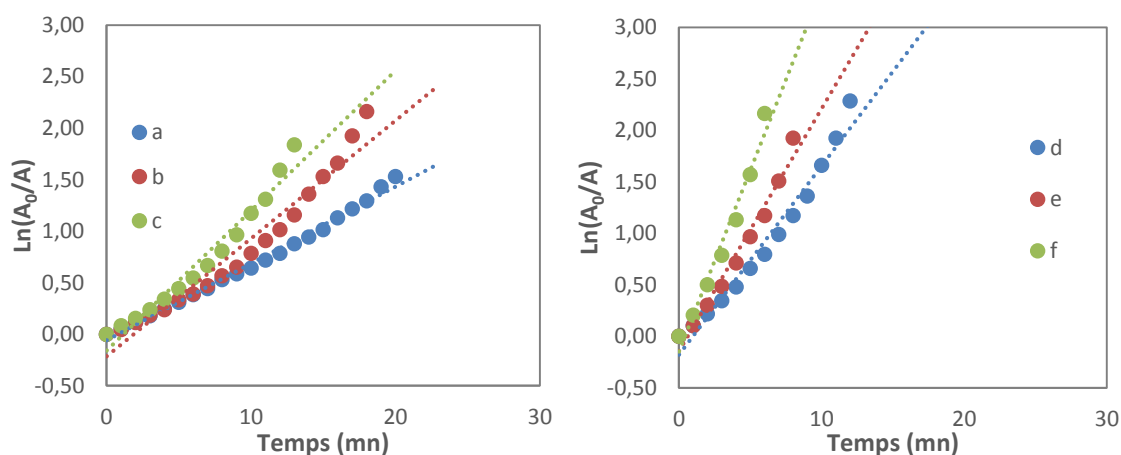


Figure H-1 : Courbes cinétiques $\ln(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Au-exRVc R=0,25.

Courbe	Quantité catalyseur	[NaBH ₄]	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-1a	0,25 ml x [1mg/ml]	0,025	Figure H-1d	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-1b	0,25 ml x [1mg/ml]	0,05	Figure H-1e	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-1c	0,25 ml x [1mg/ml]	0,075	Figure H-1f	0,075	0,5 ml x [1mg/ml]

Tableau H-1 : Conditions expérimentales.

• Au-exRVc (R=1)

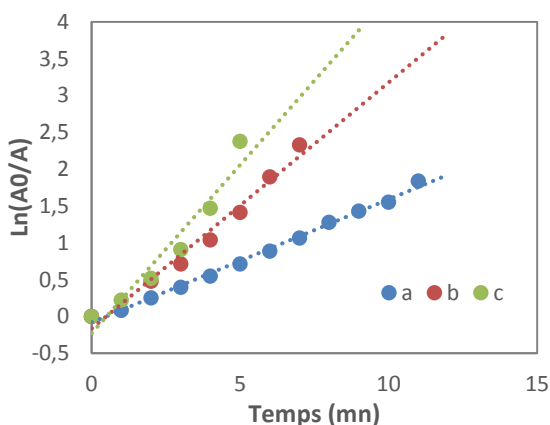


Figure H-2 : Courbes cinétiques $\ln(A_0/A)=f(t)$ pour Au-exRVc R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-2a	0,025	0,25 ml x [1mg/ml]
Figure H-2b	0,05	0,25 ml x [1mg/ml]
Figure H-2c	0,075	0,25 ml x [1mg/ml]

Tableau H-2 : Conditions expérimentales.

• **Ag-exRVc (R=0,15)**

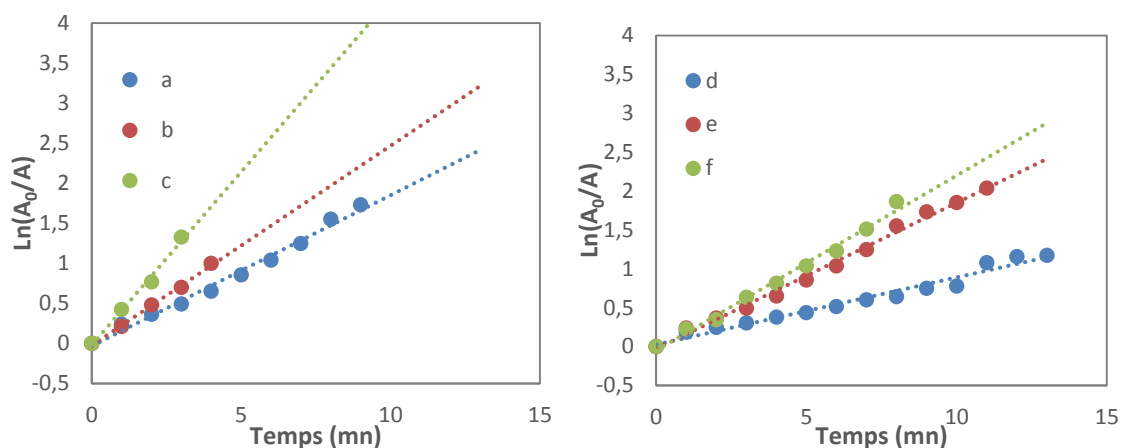


Figure H-3 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Ag-exRVc R=0,15.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-3a	0,05	0,25 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-3d	0,025	0,25 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-3b	0,05	0,3 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-3e	0,05	0,25 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-3c	0,05	0,5 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-3f	0,075	0,25 ml x [0,01mg/ml]

Tableau H-3 : conditions expérimentales.

• **Ag-exRVc (R=1)**

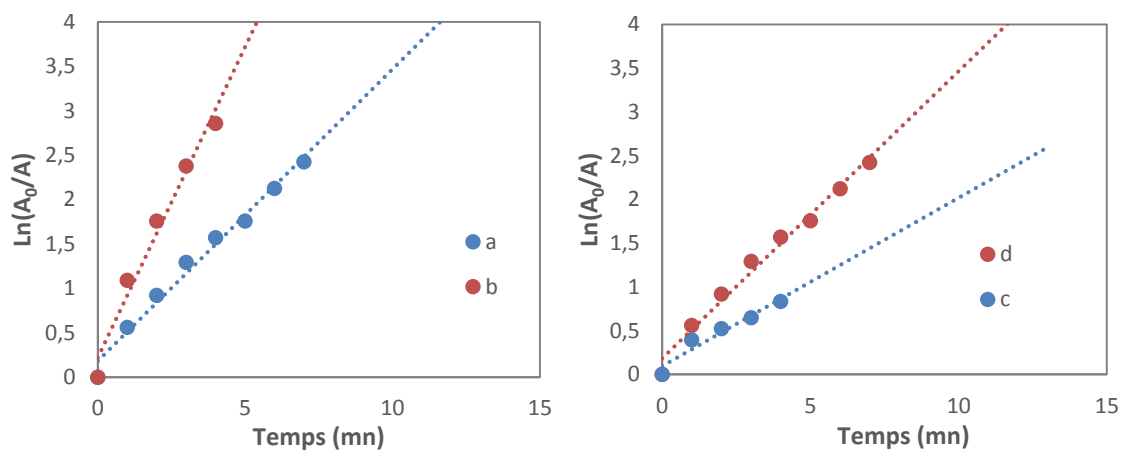


Figure H-4 : : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Ag-exRVc R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-4a	0,075	0,25 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-4c	0,05	0,25 ml x [0,1mg/ml]
Figure H-4b	0,075	0,5 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-4d	0,075	0,25 ml x [0,1mg/ml]

Tableau H-4 : conditions expérimentales.

• **Au-exRVs (R=0,5)**

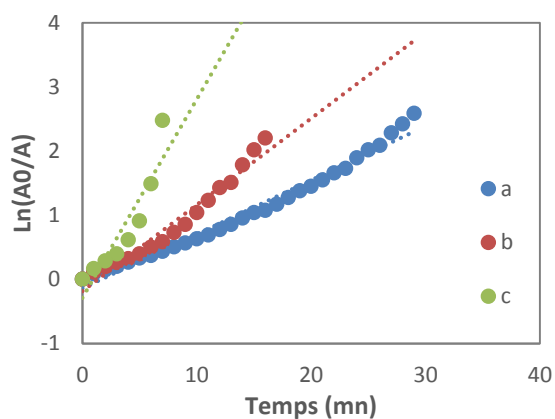


Figure H-5 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Au-exRVs R=0,5.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-5a	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-5b	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-5c	0,075	0,5 ml x [1mg/ml]

Tableau H-5 : conditions expérimentales.

• **Au-exRVs (R=1)**

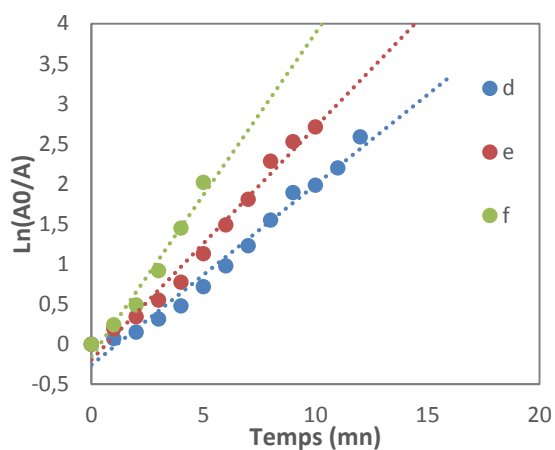
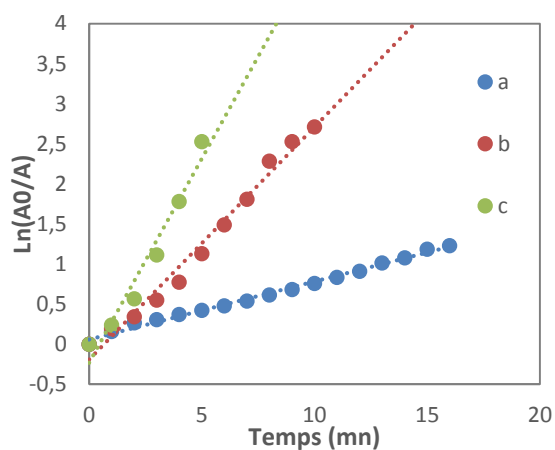


Figure H-6 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Au-exRVs R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe		
Figure H-6a	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]	Figure H-6d	0,05	0,25 ml x [1mg/ml]
Figure H-6b	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]	Figure H-6e	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-6c	0,075	0,5 ml x [1mg/ml]	Figure H-6f	0,05	0,75 ml x [1mg/ml]

Tableau H-6 : conditions expérimentales.

• **Ag-exRVs (R=0,5)**

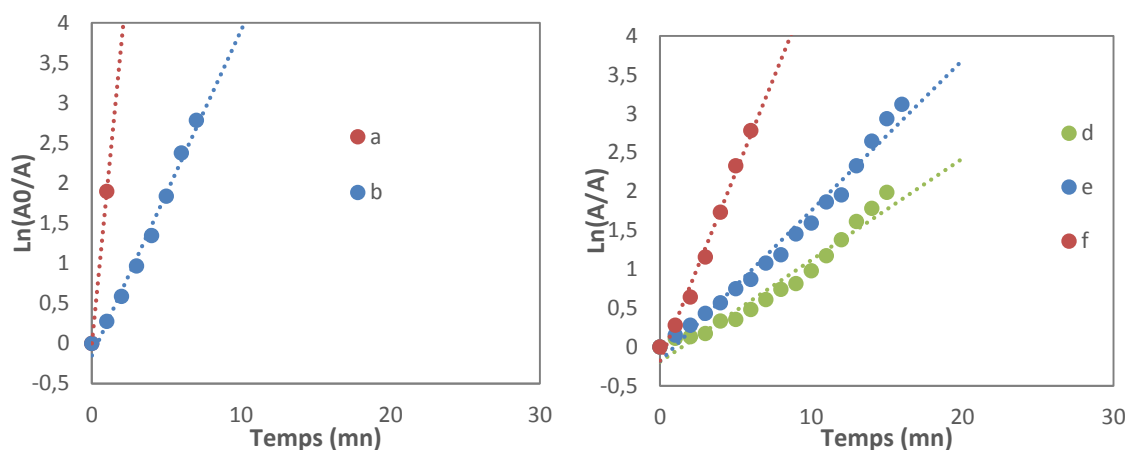


Figure H-7 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Ag-exRVs R=0,5.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-7a	0,05	0,5 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-7d	0,025	1 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-7b	0,05	0,15 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-7e	0,05	1 ml x [0,01mg/ml]
			Figure H-7f	0,075	1 ml x [0,01mg/ml]

Tableau H-7 : conditions expérimentales.

• **Ag-exRVs (R=1)**

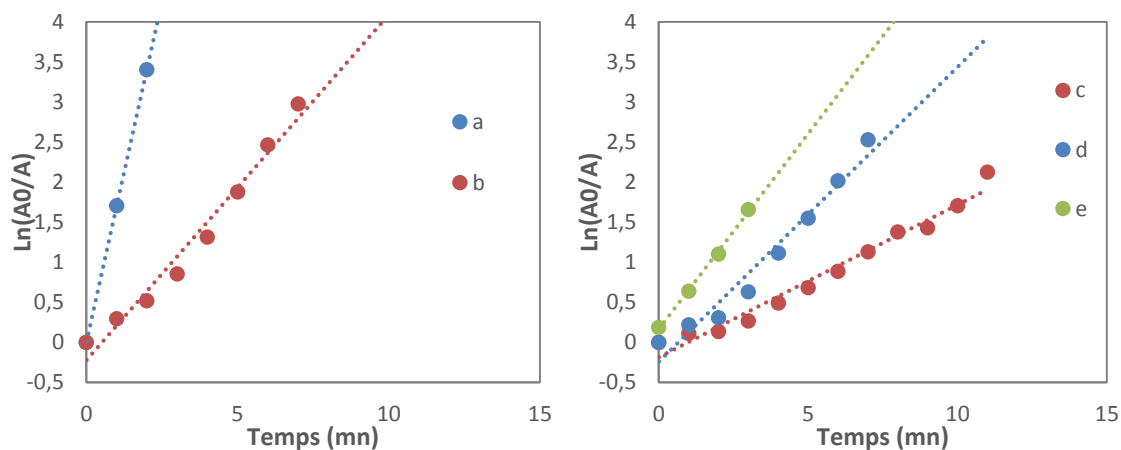


Figure H-8 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Ag-exRVs R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-8a	0,05	0,5 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-8c	0,025	1 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-8b	0,05	0,15 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-8d	0,05	1 ml x [0,01mg/ml]
			Figure H-8e	0,075	1 ml x [0,01mg/ml]

Tableau H-8 : conditions expérimentales.

• Au-exChu (R= 0,33)

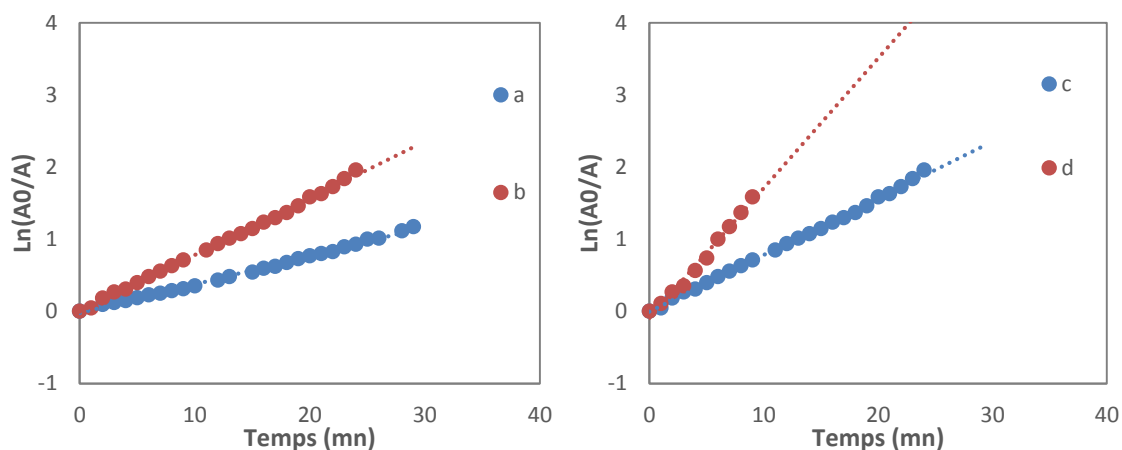


Figure H-9 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Au-exChu R=0,33.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-9a	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]	Figure H-9c	0,05	1,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-9b	0,05	1.5 ml x [1mg/ml]	Figure H-9d	0,075	1,5 ml x [1mg/ml]

Tableau H-9 : conditions expérimentales.

• Au-exChu (R=1)

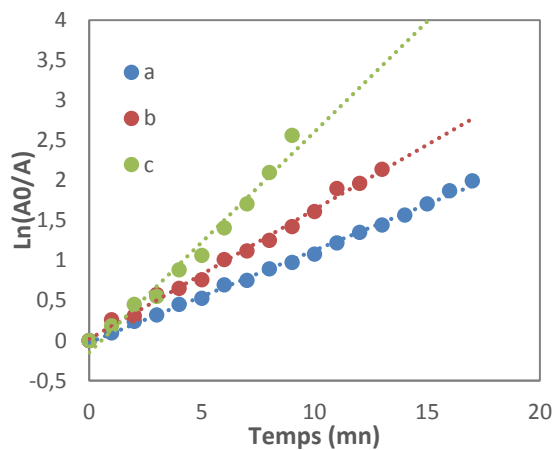


Figure H-10 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour Au-exChu R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-10 a	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-10b	0,05	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-10c	0 ,075	0,5 ml x [1mg/ml]

Tableau H-10 : conditions expérimentales.

• Ag-exChu (R= 0,25)

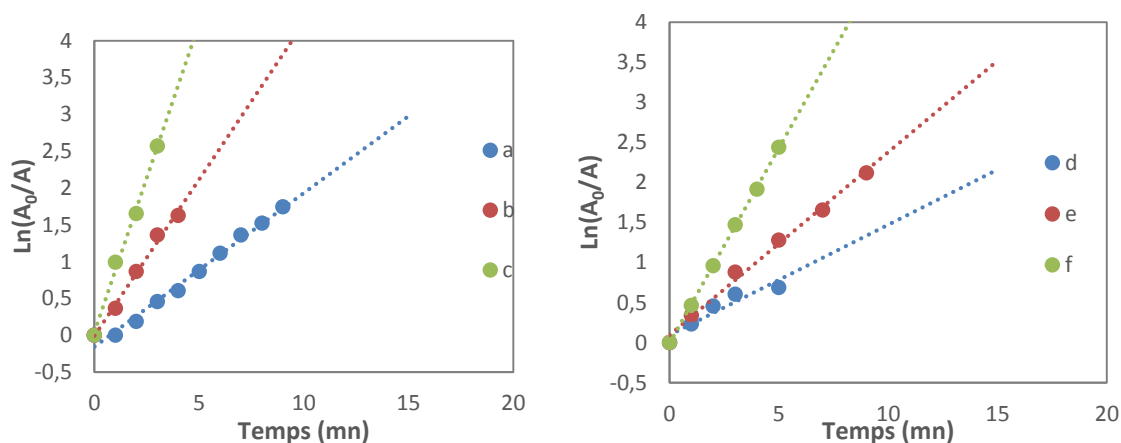


Figure H-11 : Courbes cinétiques $\ln(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Au-exChu R=0,25.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-11a	0,05	0,5 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-11c	0,025	1 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-11b	0,05	0,15 ml x [0,1mg/ml]	Figure H-11d	0,05	1 ml x [0,01mg/ml]
Figure H-11e	0,05		Figure H-11e	0,075	1 ml x [0,01mg/ml]

Tableau H-11 : conditions expérimentales.

• Ag-exChu (R= 1)

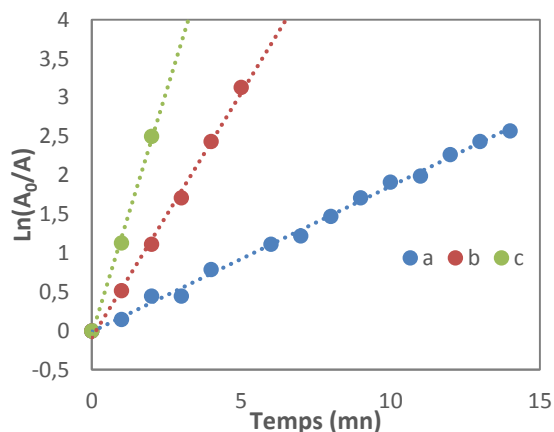


Figure H-12 : Courbes cinétiques $\ln(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Au-exChu R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-12a	0,025	0,5 ml x [0,1mg/ml]
Figure H-12b	0,05	0,5 ml x [0,1mg /ml]
Figure H-12c	0 ,075	0,5 ml x [0,1mg /ml]

Tableau H-12 : conditions expérimentales.

• **Pt-exChu (R= 0,33)**

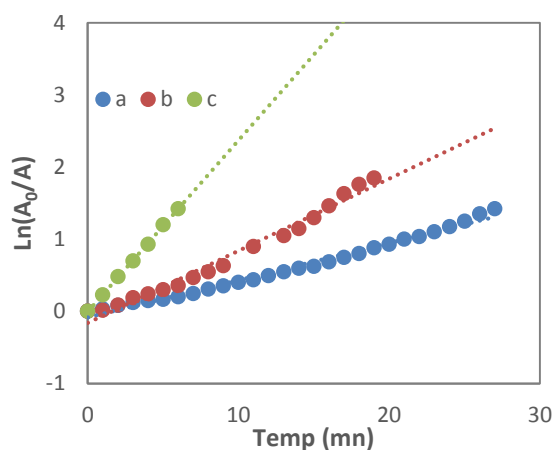


Figure H-13 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Pt-exChu R=0,33.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-13a	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]
Figure H-13b	0,05	0,5 ml x [1mg /ml]
Figure H-13c	0 ,075	0,5 ml x [1mg /ml]

Tableau H-13 : conditions expérimentales.

• **Pt-exChu (R=1)**

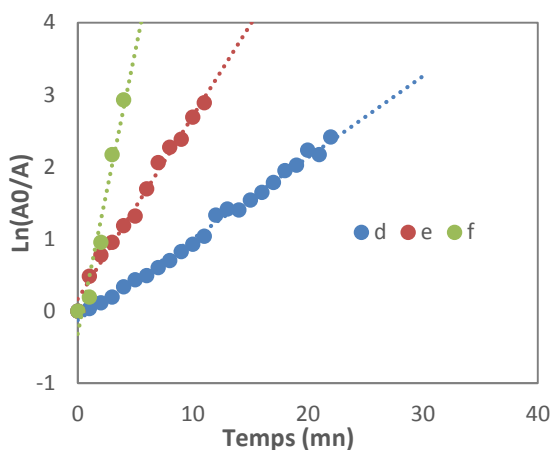
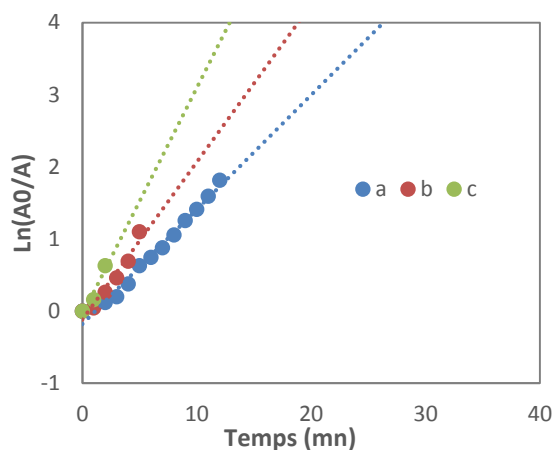


Figure H-14 : Courbes cinétiques $\text{Ln}(A_0/A)=f(t)$ pour le nanohybride Pt-exChu R=1.

Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur	Courbe	[NaBH ₄]	Quantité catalyseur
Figure H-14a	0,025	0,5 ml x [1mg/ml]	Figure H-14d	0,025	1 ml x [1mg/ml]
Figure H-14b	0,05	0, 5 ml x [1mg/ml]	Figure H-14e	0,05	1 ml x [1mg/ml]
Figure H-14c	0,075	0, 5 ml x [1mg/ml]	Figure H-14f	0,075	1 ml x [1mg/ml]

Tableau H-14 : conditions expérimentales.