
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-
TEMOUCHENT



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master

Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

Synthèse et modification post-synthétique des matériaux mésoporeux à caractère plasmonique

Présenté par :

M^{elle}. MANSOURI El Ghalia

M^{elle}. MANKOURI Nawel

Soutenu le : **20 / 09 / 2020**

Devant le jury composé de :

Président : **Pr. BOUSSALEM Smain** (Professeur) au C.U.B.B.A

Examineur : **Dr. CHIKHI Ilyas** (M.C.A) au C.U.B.B.A

Encadreur : **Dr. CHAKER Hanane** (M.C.B) au C.U.B.B.A

Co-Encadreur : **Dr. AMEUR Nawel** (M.C.A) Université d'Oran

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Nous remercions nos parents pour leurs soutiens et encouragements au long de notre période d'étude.

*Le travail présenté dans ce manuscrit de fin d'étude a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique {LCSCO} de l'Université de Tlemcen, sous la direction du **Pr. Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr. Hanane CHAKER** pour sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordé et ses précieux conseils qui nous ont permis de mener à bien ce travail, les mots nous manquent pour exprimer notre gratitude.*

*Nous remercions notre Co-encadreur **Dr. Nawel AMEUR** pour son soutien et son aide.*

Nous adressons aussi nos remerciements aux membres des jurys d'avoir bien voulu évaluer et juger ce travail.

*Nous adressons nos chaleureux remerciements à **Pr. Smain BOUSSALEM** professeur au Centre Universitaire d'Ain Témouchent Belhadj Bouchaib qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre travail.*

*Nous adressons aussi nos chaleureux remerciements à **Fatima MOKRI** et **Dr. Ilyas CHIKHI** ainsi qu'à tous les doctorants et les personnel du Laboratoire LCSCO pour leur disponibilité et amabilité.*

Nos remerciements à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin par leur conseil, leurs suggestions et par leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Merci au bon Dieu qui m'a permis de faire ce travail et avec un grand plaisir je dédie ce modeste travail à mes chers parents, ma très chère mère : **Fatima Zohra** Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi, Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours, Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait, En ce jour mémorable pour moi ainsi que pour toi reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime, Puisse le tout puissant te donne santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour, et mon cher père : **Mokhtar** tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté que dieu te préserve .*

*A mon très cher petit frère : **Ilies** présent dans tous mes moments, ces quelques lignes ne sauraient traduire le profond amour que je te porte que dieu te protège t'accorde santé succès et plein de bonheur dans ta vie.*

*A mes chers frères : **Adel** et **Sidahmed** je vous souhaite le bonheur, santé dans vos vies.*

*A la mémoire de ma grand-mère maternelle : **Fatna** et mon oncle maternel : **Said** j'aurais tant aimé que vous soyez présents, puisse dieu vous avoir en sa sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour vos âmes.*

*A mon cher grand-père maternel : **El abdeli** que dieu le tout puissant te préserve t'accorde santé bonheur et te protège de tout le mal.*

*A mes chères oncles et tantes maternelles, leurs époux et épouses : **Cherif**, **Fatima Fayçal**, **Fatiha** et **Malika** je vous remercie pour vos encouragements et je vous souhaite bonheur santé et prospérité a vous et vos enfants.*

*A mon binôme chère sœur **Manel** je te remercie pour ton amitié chère à mon cœur.*

El Ghafia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A celle qui m'a donnée la vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à la meilleure de toutes les mères **Madame Faiza**.*

*A mon père **Monsieur Rachid** qui m'a aidé, et m'encouragé, que dieu les gardes et les protèges.*

*A ma grand-mère **Mama** pour son amour infini et ses prières pour moi.*

*A mon frère **Riad** et ma sœur **Souad** qui ont partagé avec moi tous les moments et d'émotion lors de la réalisation de ce travail.*

*A mon oncle maternel **Mohammed** et ma tante maternel **Salima** qui m'ont toujours encouragée*

*A **El Ghalia**, chère sœur et amie avant d'être binôme.*

*A ma chère tante madame **Assia** pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,*

A ma famille et mes proches, ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégué, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Manel

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : étude bibliographiques

I. Généralité sur les matériaux poreux.....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Les différentes classes des matériaux poreux	4
I.3 Les matériaux mésoporeux	5
I.3.1 Le dioxyde de titane (TiO ₂)	5
I.3.1.1 Les différentes formes de TiO ₂	6
I.3.1.2 TiO ₂ mésoporeux	7
I.3.1.3 Modification de TiO ₂	7
I.3.2 L'oxyde de cérium (CeO ₂)	8
I.3.2.1 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium (CeO ₂)	8
I.3.3 Méthodes de préparation des matériaux mésoporeux	11
I.3.3.1 La méthode Soft Template.....	11
I.3.3.2 Hard Template	11
I.4 Modification des matériaux mésoporeux.....	12
I.4.1 La modification par voie directe	12
I.4.2 La modification par voie post-synthétique	12
I.4.3 La modification par les métaux nobles.....	13
I.5 Résonance plasmon de surface.....	14
I.6 Conclusion de l'étude bibliographique	15

Chapitre II : partie expérimentale

II. Produits utilisés	17
II.1 Préparations des matériaux	17
II.1.1 Préparation de TiO ₂ mésoporeux	17
II.1.1.1 Préparation de TiO ₂ mésoporeux dopé par des métaux nobles.....	19
II.1.1.2 Préparation des matériaux à base d'argent	19
II.1.1.3 Préparation des matériaux à base de palladium	20
II.1.1.4 Préparation des matériaux à base d'or.....	20

II.1.2	Préparation de CeO ₂ mésoporeux (CeNPs)	21
II.1.2.1	Métallisation de la cérine nanostructurée	22
II.2	Techniques de caractérisation.....	22
II.2.1	Adsorption-désorption d'azote.....	22
II.2.1.1	Principe.....	22
II.2.1.2	Détermination de la surface BET	23
II.2.1.3	Appareillage.....	24
II.2.2	Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.2.2.1	Principe.....	25
II.2.2.2	Appareillage.....	25
II.2.3	Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.2.3.1	Principe.....	26
II.2.3.2	Appareillage.....	26
II.2.4	Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	26
II.2.4.1	Réflexion diffuse	27
II.2.4.2	Appareillage.....	27

Chapitre III : résultats et discussions

III.	Etudes des matériaux à base de TiO₂ mésoporeux.....	29
III.1	Caractérisation des matériaux à base d'or supportés sur TiO₂ mésoporeux (Au/TiO₂).....	29
III.1.1	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	29
III.1.2	Caractérisation par UV-Vis en RD.....	30
III.1.3	Caractérisation par FTIR	33
III.1.4	Caractérisation par adsorption d'azote	34
III.2	Caractérisation des matériaux à base d'argent supportés sur TiO₂ mésoporeux (Ag/TiO₂).....	36
III.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	36
III.2.2	Caractérisation par UV-Vis en RD.....	37
III.2.3	Caractérisation par adsorption d'azote	39
III.3	Etudes des matériaux à base de CeO₂ mésoporeux.....	41
III.3.1	Caractérisation des matériaux M/CeO ₂ (M : Au, Ag et Pt)	41
III.3.1.1	diffraction des rayons X (DRX).....	41

III.3.1.2	Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44
	Conclusion générale.....	47
	References	49
	Résumé	
	Abstract	
	ملخص	

Liste des figures :

Figure I.1: Schéma représentatif de diamètre des pores des matériaux poreux.

Figure I.2 : Structure de TiO_2 ; Anatase dans le plan (100) et rutile dans le plan (001).

Figure I.3 : Schéma des stratégies utilisées pour enrichir l'absorption de TiO_2 au visible : a) Adsorption d'un sensibilisateur à la surface de TiO_2 ; b) dopage par des anions ou des cations ; c) couplage avec un semi-conducteur absorbant dans le visible ou un métal.

Figure I.4 : Structure cristalline de l'oxyde de cérium.

Figure I.5 : Principe de la synthèse des particules de CeO_2 par précipitation.

Figure I.6 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15.

Figure II.1 : Organigramme proposé pour la préparation de TiO_2 mésoporeux selon la méthode Soft Template.

Figure II.2 : Préparation du matériau Ag/TiO_2 par imprégnation à humidité naissante

Figure II.3 : Évaporateur rotatif.

Figure II.4 : Réacteur employé pour la préparation des matériaux à base d'or.

Figure II.5 : Les types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.

Figure II.6 : Appareil de mesure de la surface spécifique des matériaux « Nova1000 ».

Figure II.7 : Diffractomètre RigakuMiniFlex 600.

Figure II.8 : Spectroscopie FTIR.

Figure II.9 : Schéma représentatif des deux composant de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

Figure III.1 : Diffractogrammes RDX des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5% Au/TiO_2 ,

Figure III.2 : Caractérisation par UV-Vis en RD des matériaux (a) TiO_2 , (b) 0,5% Au/TiO_2 , (c) 1,5% Au/TiO_2 et (d) 3% Au/TiO_2 .

Figure III.3 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux : (a) 3% Au/TiO_2 (b) 1,5% Au/TiO_2 (c) 0,5% Au/TiO_2 et (d) TiO_2 .

Figure III.4 : Effet de la forme des nanoparticules d'or sur la bande résonance plasmon [55, 57, 58].

Figure III.5 : Caractérisation par FTIR des matériaux à base d'or : (a) TiO_2 , (b) 0,5% Au/TiO_2 , (c) 1,5 % Au/TiO_2 , (d) 3% Au/TiO_2 .

Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) 3% Au/TiO_2 (b) 1,5% Au/TiO_2 , (c) 0,5% Au/TiO_2 et (d) TiO_2 .

Figure III.7 : Diffractogrammes DRX des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5% Ag/TiO_2 , (c) 1,5% Ag/TiO_2 et (d) 3% Ag/TiO_2 .

Figure III.8 : Spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) TiO₂, (b) 0,5% Ag/TiO₂, (c) 1,5% Ag/TiO₂ et (d) 3% Ag/TiO₂.

Figure III.9 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) 3% Ag/TiO₂, (b) 1,5% Ag/TiO₂, (c) 0,5% Ag/TiO₂ et (d) TiO₂.

Figure III.10 : Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) 3% Ag/TiO₂, (b) 1,5% Ag/TiO₂, (c) 0,5% Ag/TiO₂ et (d) TiO₂.

Figure III.11 : Spectres DRX des matériaux : (a) CeO₂, (b) Au/CeO₂, (c) Ag/CeO₂ et Pt/CeO₂.

Figure III.12 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux : (a) CeO₂, (b) Au/CeO₂, (c) Ag/CeO₂ et Pt/CeO₂.

Figure III.13 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ et distribution de taille des matériaux préparés.

Figure III.14 : Spectres FTIR des particules de CeO₂ dopés.

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Principales caractéristiques de l'anatase et le rutile

Tableau I-2 : Exemples des matériaux à base de métaux plasmoniques.

Tableau II-1 : Caractéristiques des produits utilisés

Tableau III-1 : Propriétés texturales des matériaux X% Au/TiO₂.

Tableau III-2 : Propriétés texturales des matériaux X% Ag/TiO₂.

Tableau III-3 : Propriétés texturales des matériaux préparés.

Liste des abréviations :

Ev : électron-volt.

L'IUPAC: international union of pure and applied Chemistry.

Å : angströms.

nm : nanomètre.

TiO₂ : dioxyde de titane.

UV : ultraviolet.

CeO₂ : dioxyde de cérium.

SBA-15 : silice mésoporeuse.

CTM : coopérative templating mécanisme.

SMO : silice mésoporeuse organisée.

DPU : déposition précipitation a l'urée.

pH : potentiel hydrogène.

CO(NH₂)₂ : urée

CO₂ : dioxyde de carbone.

Os: l'osmium.

Ir: iridium.

DRX : diffraction des rayons X.

UV-Vis en RD : ultraviolet-visible en réflexion diffuse.

FTIR : infrarouge a transformée de Fourier.

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

Rs : réflectance spéculaire.

Rd : réflectance diffuse.

AgNPS : nanoparticules d'argent.

Introduction
Générale

Introduction générale

Les matériaux possédant une porosité contrôlée font actuellement l'objet de nombreuses recherches. Ils trouvent des applications dans divers domaines comme les techniques de séparation (chromatographie), l'extraction, l'immobilisation d'enzymes, la catalyse, la dépollution des eaux et de l'air, ou encore le transport de gaz ou espèces chargées etc.

En plus de leurs porosités, ils possèdent des propriétés uniques qui les distinguent de leurs homologues inorganiques telles que les propriétés mécaniques modulables, une facilité de fonctionnalisation et une meilleure compatibilité vis-à-vis des molécules organiques ou biologiques.

Des approches originales permettant de générer des matériaux poreux de morphologie contrôlée ont été développées par de nombreuses équipes. Ces approches ont recours à des gabarits spécifique « template » comme la SBA-15 capable d'induire des distributions homogènes des tailles de pores dans les structures poreuses résultantes. Ces stratégies de synthèse incluent l'empreinte moléculaire pour chaque atome [1, 2].

Depuis 1992, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de ces matériaux. Différents types de tensioactifs et de précurseurs inorganiques ont été utilisés pour synthétiser des matériaux présentant des structures variées. Les chercheurs ont par la suite incorporé des hétéro-éléments dans les structures silicatées agrandissant encore le champ d'application de ces matériaux.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux par différentes méthodes, et leurs modifications post-synthétiques par les métaux à nobles.

Le deuxième volet concerne la caractérisation de ces matériaux synthétisés avec différentes techniques d'analyses.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le chapitre I est relatif à une étude bibliographique sur les matériaux possédant un caractère plasmonique.
- ✓ Le chapitre II présente les techniques expérimentales. L'incorporation des métaux nobles dans la matrice poreuse des solides préparés est suivie par les différentes techniques de caractérisation telles que DRX, UV-Vis en RD, FTIR, les mesures d'adsorption d'azote.
- ✓ Le chapitre III nous tenterons de donner une explication à nos résultats sur la synthèse et la modification post-synthétique des matériaux préparés et leurs caractérisations.

Chapitre 1 :
Etude bibliographique

I. Généralité sur les matériaux poreux

I.1 Introduction

Un matériau poreux est défini comme étant un solide poreux qui est composé par un squelette solide laissant apparaître des espaces vides « les pores »[3]. Ces pores permettent une communication avec l'extérieur en laissant passer les gaz et les liquides et permet aux molécules de se loger. La structure d'un solide poreux peut être ordonnée, cristalline, ou désordonnée ou amorphe[4]. Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique constitue un domaine de recherche intense, grâce aux potentiels de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, la dépollution des eaux, l'adsorption, la chromatographie et du stockage de gaz.

I.2 Les différentes classes des matériaux poreux

En 1862, Sainte-Claire Deville a préparé le premier homologue synthétique des zéolithes naturelles [5, 6]. Il fallait attendre au moins soixante ans (avec Pauling en 1930) pour que par diffraction des rayons X le phénomène soit expliqué par la structure cristalline [7]. Les assemblages d'atomes - le squelette - laissent apparaître des trous - les pores - de quelques angströms (Å) de diamètre (soit 10^{-10} mètres ou un dix-millième de micron de diamètre), disposés régulièrement dans le solide, déterminant ainsi une surface interne sur laquelle pourront venir se fixer les molécules qui se logent dans les pores (l'eau dans le cas de Cronstedt, d'où les bulles). Ces particularités ne tardent pas à intéresser à la fois les chercheurs avec la découverte de nouveaux produits (essentiellement des silicates, des aluminates et des phosphates métalliques) et les industriels qui utilisent très vite la taille des pores et leur surface interne pour utiliser ces solides comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions, catalyseurs, adsorbants de gaz et surtout dans l'industrie pétrolière pour le craquage et le raffinage des huiles lourdes [8].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués [9]:

- ❖ **Les solides microporeux** ; dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- ❖ **Les solides mésoporeux** ; dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- ❖ **Les solides macroporeux** ; dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

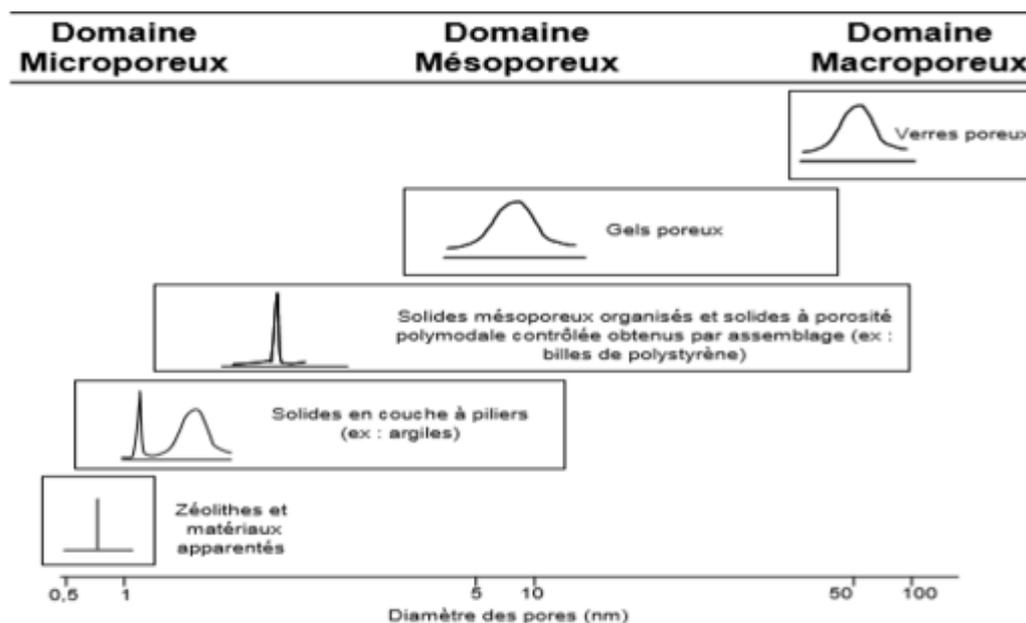


Figure I.1: Schéma représentatif de diamètre des pores des matériaux poreux.

La **figure I.1** présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore [10]. Les solides poreux organisés présentent des distributions de pores étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée, de plus leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière.

I.3 Les matériaux mésoporeux

Dans notre recherche nous nous sommes intéressés aux matériaux mésoporeux. Les matériaux mésoporeux organisés ont été découverts en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil [11, 12]. Ces matériaux font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leurs préparations, leurs caractérisations et leurs potentielles applications, ces matériaux sont constitués de canaux souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires.

Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée ; par exemple la silice possède une surface de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important.

I.3.1 Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane est l'un des semiconducteurs les plus utilisés dans l'industrie cosmétique, alimentaire et dans les peintures.

I.3.1.1 Les différentes formes de TiO₂

Les principales phases cristallines du TiO₂ sont : l'anatase, le rutile et la brookite. Dans les structures du rutile et de l'anatase les ions O²⁻ forment respectivement un empilement hexagonal compact déformé et un empilement cubique compact déformé où les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les principales caractéristiques structurales et physicochimiques de l'anatase et le rutile sont données dans le **Tableau I-1** Les structures des deux phases sont présentées sur la **figure I.2**

Tableau I-1 : Principales caractéristiques de l'anatase et le rutile

Phase	Rutile	Anatase
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Longueur des liaisons Ti-O (Å)	1,97	1,93
Masse volumique (g/cm ³)	4,23	3,79
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561- 2,488
Energie de la bande interdite (eV)	3,0	3,2

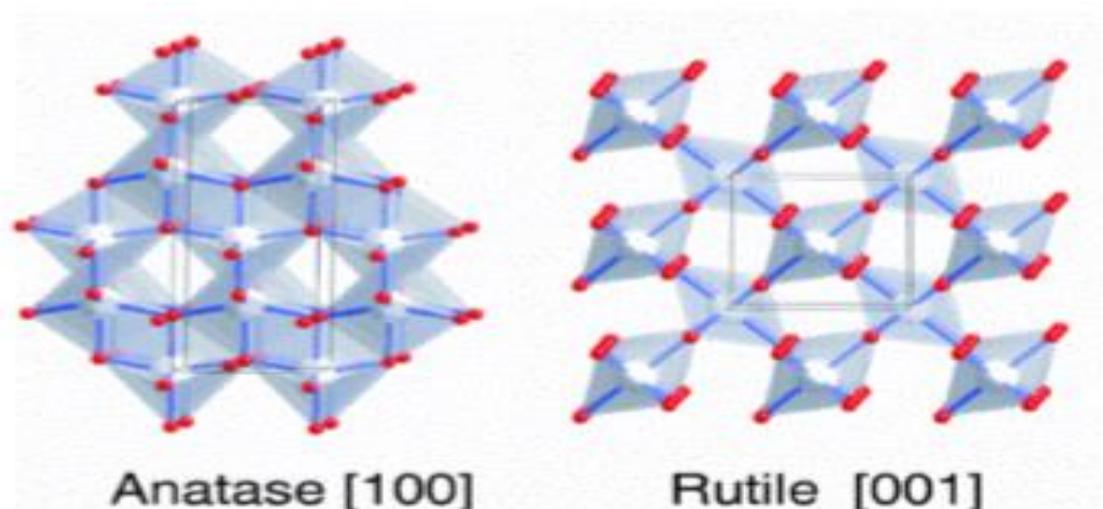


Figure I.2 : Structure de TiO₂ ; Anatase dans le plan (100) et rutile dans le plan (001).

Il a été reporté que la phase anatase est plus performante et stable que le rutile dans plusieurs domaines d'applications [13, 14]. Cette différence d'activité a été attribuée aux paramètres suivants :

- ✚ La taille des particules,
- ✚ La surface spécifique du matériau,
- ✚ La teneur en OH de la surface,
- ✚ L'énergie de gap,
- ✚ La mobilité des charges générées au sein de TiO₂ sous l'impact des photons

I.3.1.2 TiO₂ mésoporeux

Plusieurs travaux ont reporté la synthèse de TiO₂ mésoporeux en utilisant le précurseur d'alcoxydes de titane. Sanchez et al. [15, 16] ont synthétisé en milieu alcoolique acide le TiO₂ mésoporeux en utilisant comme agents structurants de nombreux tensioactifs non-ioniques. Les matériaux obtenus sont de structure vermiculaire et leurs surfaces ne dépassent pas 250 m²/g. La synthèse du TiO₂ mésoporeux permet de conjuguer les propriétés structurales et texturales d'une mésostructure et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane.

I.3.1.3 Modification de TiO₂

Les clusters/nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charge. D'autre part, il existe une action synergique entre le TiO₂ et les propriétés catalytiques propres du métal.

Différentes stratégies ont été adoptées pour améliorer l'activité de TiO₂ (**figure I.3**). Elles peuvent être résumées soit comme des modifications texturales, telles que l'augmentation de la surface et la porosité, soit comme des modifications chimiques, comme le dopage métallique, non métallique, l'incorporation de nanomatériaux carbonés tels que le graphène et les nanotubes de carbone [17-20].

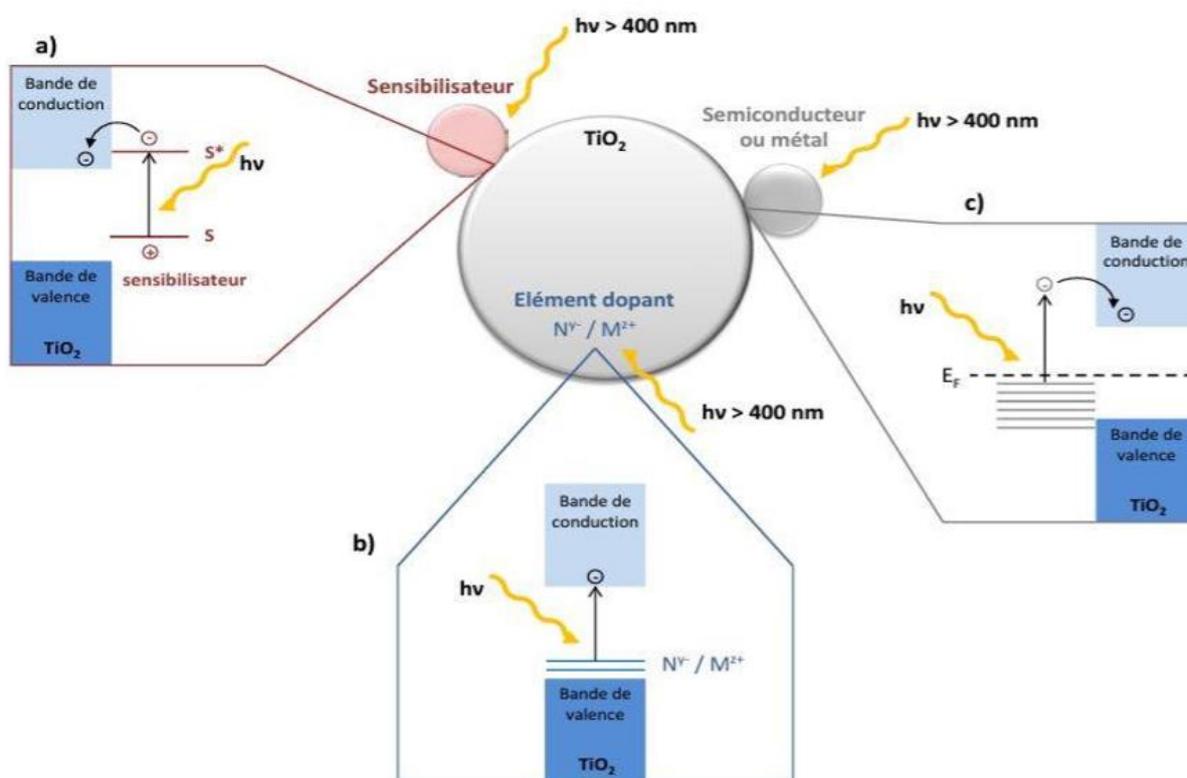


Figure I.3 : Schéma des stratégies utilisées pour enrichir l'absorption de TiO_2 au visible : a) Adsorption d'un sensibilisateur à la surface de TiO_2 ; b) dopage par des anions ou des cations ; c) couplage avec un semi-conducteur absorbant dans le visible ou un métal.[21] .

I.3.2 L'oxyde de cérium (CeO_2)

I.3.2.1 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium (CeO_2)

L'oxyde de cérium, appelé également la cérine a fait l'objet de nombreuses recherches et applications potentielles telles que : l'oxydation du CO, les systèmes d'échappement d'automobiles, les piles à combustibles, les électrolytes, les matériaux de polissages, les matériaux à luminescences, les additifs pour la céramique [22, 23] etc.

C'est un oxyde de terre rare de formule chimique CeO_2 . Le degré d'oxydation des atomes d'oxygène et cérium sont respectivement (-II) et (+IV). Cependant la forte mobilité des atomes d'oxygène dans la maille cristalline de l'oxyde de cérium et la forte réductibilité de Ce^{4+} qui peut entraîner la formation des lacunes en oxygène, certains atomes de cérium peuvent avoir un degrés d'oxydation (+III) à fin de conserver l'électro-neutralité de la maille[24]. L'oxyde de cérium à une structure cristalline de type fluorite. Il correspond à un empilement cubique à face centrée dans lequel 100% des sites tétraédriques sont occupés par des ions O^{2-} (**figure I.4**)

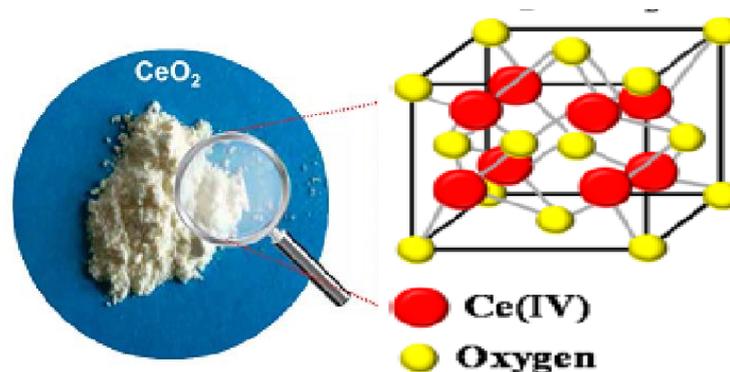


Figure I.4 : Structure cristalline de l'oxyde de cérium.

Lavalley et al. ont évoqué que l'oxyde de cérium possède un caractère acido-basique déterminé par la présence des anions O^{2-} qui offrent un caractère de type base de Lewis; alors que les cations Ce^{4+} correspondent à des sites " acide de Lewis" [25]. Cette caractéristique offre à l'oxyde de cérium le pouvoir de réagir avec une grande diversité de molécules. Notons que ces propriétés peuvent être ajustées par :

- La modification de la composition par dopage ou par incorporation d'ions dans la maille cristalline de l'oxyde de cérium, peut permettre de modifier ses propriétés (renfort mécanique, mobilité des ions d'oxygène) [26].
- Par modification de la surface (fonctionnalisation) qui par le greffage ou l'interaction avec des agents de fonctionnalisations, peut donner accès à d'autres types de nanocristaux en orientant la croissance des matériaux et en autorisant ainsi un contrôle des tailles, morphologies, plans cristallins des surfaces [26].

La synthèse de l'oxyde de cérium se fait principalement par précipitation qui se présente comme la voie la plus simple et la plus utilisée[27]. Les étapes classiques mises en jeux dans cette méthode de synthèse sont représentées sur la **figure I.5**

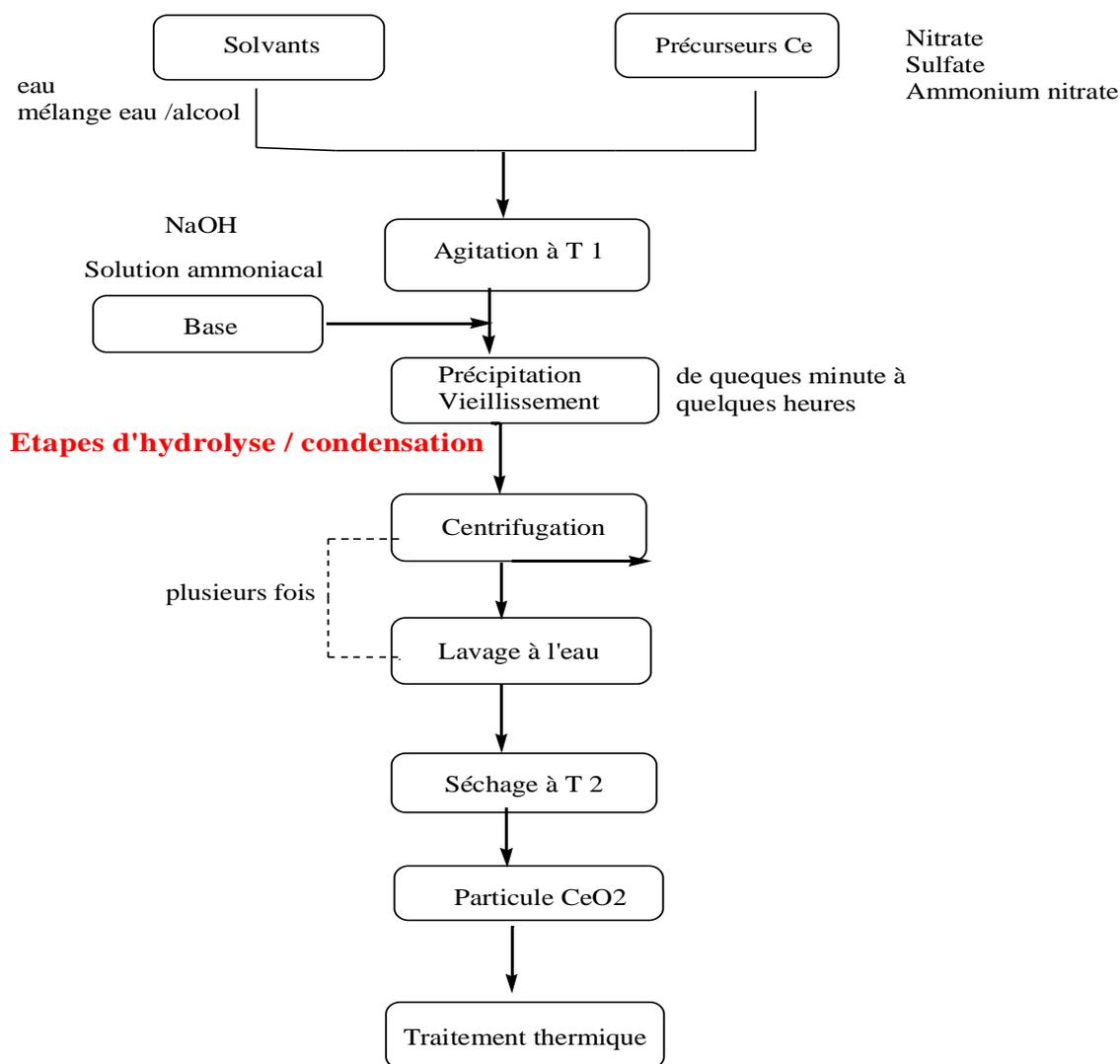
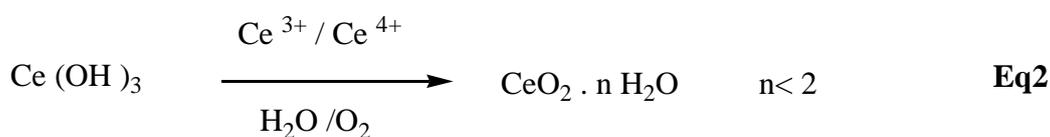


Figure I.5 : Principe de la synthèse des particules de CeO₂ par précipitation.

Le mécanisme associé à cette méthode de synthèse passe tout d’abord par la formation d’un précipité blanc ou jaunâtre de Ce (OH)₃ lors de l’ajout d’une base (**Equation. 1**). Ensuite, l’oxydation de Ce (OH)₃ se produit généralement à l’air libre et à température ambiante conduisant à la formation du Ce (OH)₄ qui est un oxyde hydraté décrit également sous forme : CeO₂·2H₂O ; qui se déshydrate progressivement afin de donner CeO₂·nH₂O (avec n ≤ 2) (**Equation. 2**)[28].



Par cette variante, on peut obtenir des particules de cérine ayant des tailles < 5 nm avec une très bonne distribution de taille. Notons, par exemple, les travaux de Deshpande et al. [29] qui ont synthétisé des nanoparticules de CeO_2 avec des tailles de l'ordre de 3,5 nm par la même méthode.

I.3.3 Méthodes de préparation des matériaux mésoporeux

Il existe plusieurs méthodes de préparation des matériaux mésoporeux, on cite brièvement les plus couramment utilisées :

I.3.3.1 La méthode Soft Template

Elle se fait généralement par le procédé Sol-gel ou bien par synthèse hydrothermale

- ✓ **Le procédé sol-gel** : découvert par Ebelmann et al. En 1846. Ce procédé est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $\text{M}(\text{OR})_z$, s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gel » [30].
- ✓ **Synthèse hydrothermale** : peut être menée des manières différentes. La plus répandue consiste à faire précipiter en présence d'une base (NaOH ou NH_4OH), une solution de sel métallique suivi par une filtration, un séchage et une calcination pour obtenir l'oxyde correspondant.

I.3.3.2 Hard Template

On utilise un autre matériau que l'on considère comme un moule « une réplique », comme la SBA-15 qui est silicatée comme ça peut être un autre matériau, qui est dégagé par la suite par calcination.

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'autoassemblage coopératif ou CTM (coopérative templating mécanisme). Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé Sol-gel, le processus de formation de SMO de type SBA-15 est présenté sur la **figure I.6** [12].

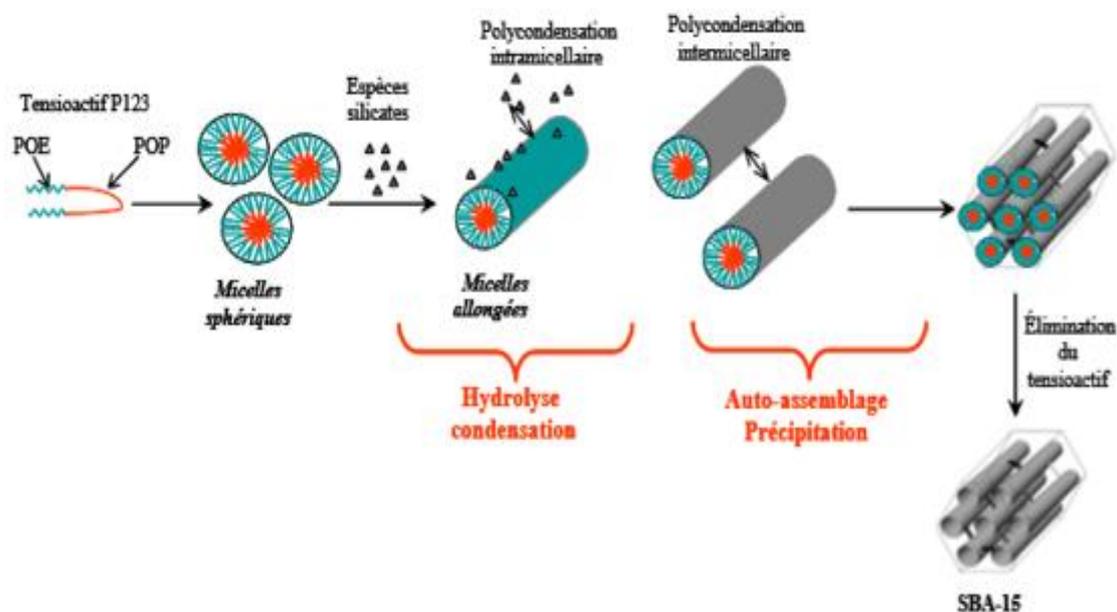


Figure I.6 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15.

I.4 Modification des matériaux mésoporeux

L'incorporation des métaux tels que Ag, Cu, Pd et Au dans des oxydes mésoporeux a été mise en application pour créer des sites catalytiquement actifs, une capacité d'échange ionique et par conséquent, une activité catalytique plus élevée.

Il y'a deux différentes méthodes de modification dans le système mésoporeux :

I.4.1 La modification par voie directe

Les matériaux mésoporeux préparés par synthèse hydrothermale directe dont le précurseur du métal est introduit directement dans la synthèse.

I.4.2 La modification par voie post-synthétique

Dans ce cas l'incorporation du métal se fait après la préparation du matériau, c.-à-d. en deux étapes.

Pour cela on utilise plusieurs méthodes de modification post-synthétique :

✚ L'imprégnation à humidité naissante

Pour la préparation de matériaux hétérogènes supportés, la méthode la plus utilisée est l'imprégnation à humidité naissante [31].

La méthode de l'imprégnation d'un solide par un sel de précurseur métallique comporte trois étapes :

- Mis en contact du support oxyde avec la solution contenant le précurseur métallique qui consistera la phase active d'imprégnation durant une période définie.
- Séchage du solide résultant à une température déterminée afin d'évacuer le solvant liquide.
- Activation du matériau par calcination ou un autre traitement approprié.

La mise en contact c'est en fonction du volume total de la solution. L'imprégnation avec un volume de solution égal ou inférieur au volume poreux du support, dénommée imprégnation à humidité naissante ou imprégnation sèche.

En pratique, lorsque l'imprégnation sèche est effectuée sur un support poreux hydrophile, celui-ci doit être probablement séché, afin de libérer totalement l'accès à la porosité.

✚ La déposition précipitation à l'urée (DPU)

Le dépôt précipitation à l'urée (DPU) consiste à préparer des nanoparticules métalliques supportées sur oxyde métallique. Son principe est l'adsorption des anions de métal qui sont hydrolysés par une augmentation du pH de la solution pour former groupe hydroxyles isolable dans l'eau et déposer sur le support[32, 33].

Pour réussir le procédé la surface idéale du support doit contenir une grande quantité de groupe hydroxyles et une surface spécifique large pour obtenir une dispersion élevée des particules de métal ayant des tailles réduites.

L'hydrolyse de l'urée est l'un des paramètres le plus bénéfique pour la formation des particules métalliques possédant des tailles réduites, cela est dû à l'hydrolyse lent de cette base à une température de 80°C selon l'équation 3 :



La DPU permet également d'éliminer le maximum de chlorure qui se trouve dans le matériau avec un lavage qui suit la déposition. La taille des nanoparticules de métal obtenue après réduction est de l'ordre de 2 nm ; indépendamment de la teneur en métal et de la nature de support[34].

I.4.3 La modification par les métaux nobles

Le terme de métal noble date du 14^{ème} siècle et définit un métal qui est non réactif à l'air, résistant à l'oxydation et la corrosion. Communément, la liste est constituée de 8 métaux

comprenant le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), palladium (Pd), l'argent (Ag), l'or (Au), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt).

Le **tableau I-2** regroupe une recherche bibliographique des matériaux à base de métaux plasmoniques.

Tableau I-2 : Exemples des matériaux à base de métaux plasmoniques.

Matériaux	Résultats	Références
Au/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> L'or (Au) ont une Forte résonance plasmonique Sous forme sphérique 	[35]
Les tiges d'Or plasmonique /oxyde de grafène	<ul style="list-style-type: none"> Présence de la bande plasmon 	[36]
Les nanoparticule plasmonique d'argent 2D / marériaux semiconducteurs.	<ul style="list-style-type: none"> Un Fort champ élémagnétique plasmonique des nanoparticules d'Ag. 	[37]
Synthèse contrôlée des nanoparticules plasmoniques à base d'Ag et Pd.	<ul style="list-style-type: none"> Contrôle de la forme des nanoparticules par la bande résonance plasmon. 	[38]

I.5 Résonance plasmon de surface

La spectroscopie UV est une technique qui mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm).

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, le matériau est soumis aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible) (**voir le chapitre II**).

Plusieurs logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux. L'une des méthodes connues utilise le Peak-

Fit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie [39].

Le Peak-Fit mène à détecter, séparer et à quantifier les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres. La bande résonance plasmon apparaît dans la partie visible du spectre aux alentours de 500 nm, sa forme dépend de la quantité du métal incorporé ainsi que de la forme de nanoparticules et leurs états d'oxydation.

I.6 Conclusion de l'étude bibliographique

Les matériaux mésoporeux sont très utilisés dans la littérature, en raison de leur grande surface spécifique et leur structure mésoporeuse bien organisée[40]. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux peuvent être améliorées, conduisant à des meilleures propriétés structurales, texturales, optiques etc[41]

Notre but est de préparer des matériaux mésoporeux dopés à des métaux de caractère plasmonique avec différentes teneurs. Faire une étude structurale et texturale de ces matériaux par les techniques d'analyses les plus connues DRX, UV-Visible en RD, FTIR et BET.

Chapitre 2 :

Partie expérimentale

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes de préparation des matériaux ; ainsi que les méthodes de caractérisation employées au cours de notre étude.

II. Produits utilisés

Les caractéristiques des produits utilisés au cours de la présente étude sont regroupées dans le **Tableau II-1**

Tableau II-1 : Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Utilisation	Pureté	Caractéristiques
Isopropoxide de titane (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	Précurseur de titane	97%	M=284,22g/mol d=0,96
Acide acétique (CH ₃ COOH)	Solvant	≥ 99%	M=60,05g/mol d=0,497
Pluronique (P123)	Agent structurant	80%	d=1,018
Ethanol (C₂H₅OH)	Solvant	96%	M=46,07g/mol d=0,789
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	Précurseur d'argent	≥ 99%	M=169,87 g/mol
Nitrate de palladium (Pd(NO ₃) ₂)	Précurseur de palladium	≥ 99%	M=230.43 g/mol
Acide chloraurique (HAuCl ₄)	Précurseur d'or	≥ 99%	M=339.8 g/mol d=3,9
Urée (NH₂CONH₂)	Base	>99%	M=60 g/mol
Cerium nitrate (Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O)	Précurseur de cerium	>99%	M=434.22 g/mol
Nitrate de platinePt (NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Précurseur de platine	>99%	M=339.785 g/mol

II.1 Préparations des matériaux

II.1.1 Préparation de TiO₂ mésoporeux

Le protocole suivant décrit la préparation de TiO₂ mésoporeux, utilisé par Dr. H. Chaker et son groupe [42] qui est la méthode soft-template ; divisée en deux étapes :

-Etape 1 : Préparation de la solution « A », obtenue par l'ajout de 5 g d'isopropoxide de titane goutte à goutte à 30 mL d'une solution d'acide acétique à 20%, l'ensemble est maintenu sous

agitation durant 4 h à température ambiante. D'autre part, 3 g de tribloc copolymère (pluronique P123) ont été dissoutes dans 20 mL d'éthanol pour l'obtention de la solution « B ».

-Etape 2 : La solution « B » était ajoutée goutte à goutte à la solution « A ». Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation durant 24 h à température ambiante, transféré par la suite dans des autoclaves en téflon et mis dans une étuve à 100 °C pendant 48 h.

Le précipité obtenu a été filtré et bien lavé avec l'eau distillée puis séché dans une étuve à 80°C durant une nuit. Enfin, le solide obtenu est calciné à 500°C (1°C/min) durant 4h.

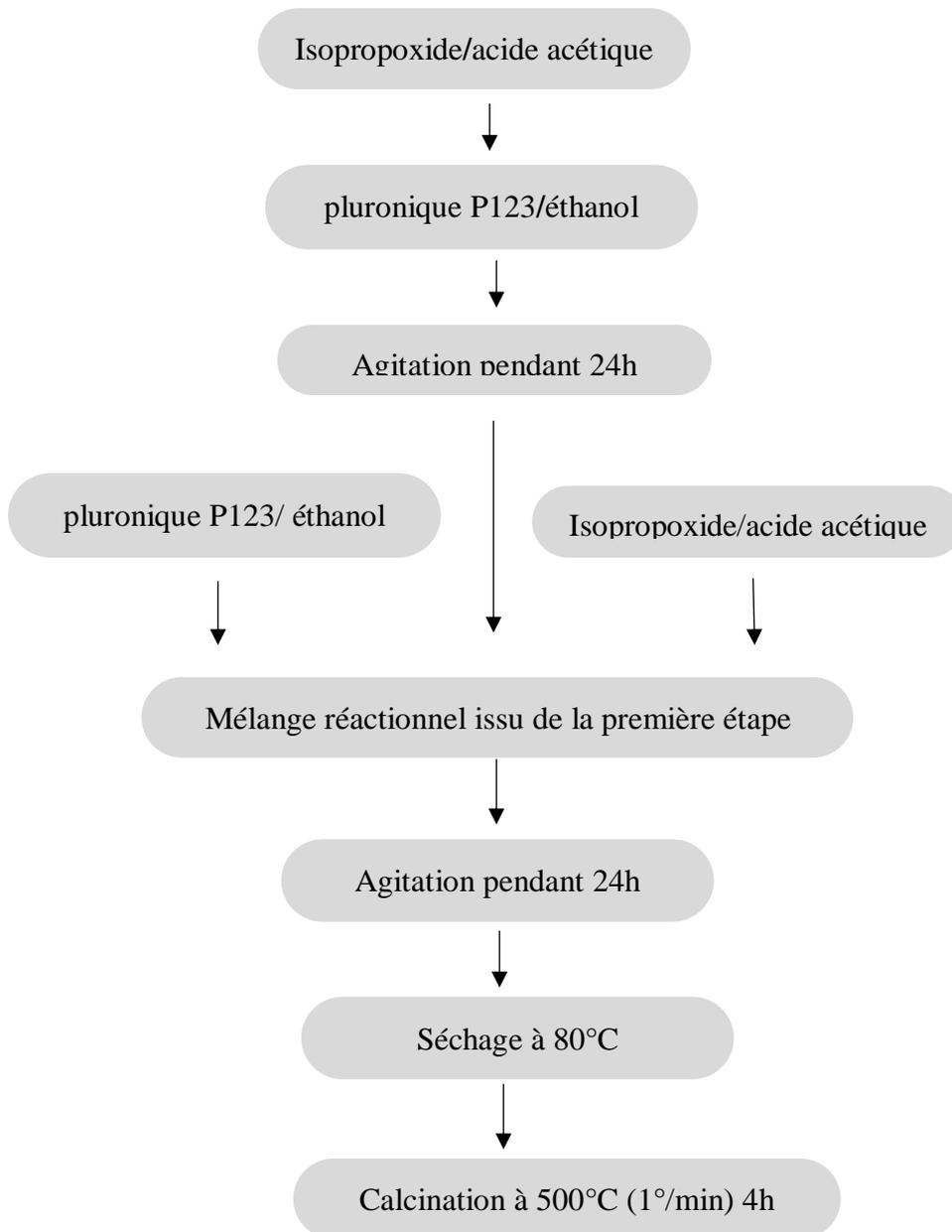


Figure II.1 : Organigramme proposé pour la préparation de TiO₂ mésoporeux selon la méthode Soft Template.

II.1.1.1 Préparation de TiO₂ mésoporeux dopé par des métaux nobles

II.1.1.2 Préparation des matériaux à base d'argent

Les matériaux X%Ag/TiO₂ ont été préparés par imprégnation par voie humide naissante[42]. Le protocole de préparation est décrit comme suit :

- ⊙ La dispersion de 1g de TiO₂ dans 100 mL d'une solution aqueuse de AgNO₃ avec le choix d'un pourcentage en poids massique égal à : 0,5, 1,5, 3 pour 100 %
- ⊙ L'agitation de mélange pendant 1 h dans un évaporateur rotatif à 60 °C.
- ⊙ Pour élimination d'eau en fait une évaporation sous vide de la solution obtenue.
- ⊙ Séchage du solide obtenu à 80 °C pendant 24 h.
- ⊙ Calcination sous air à 400°C durant 4 h avec une montée de 1°/min.

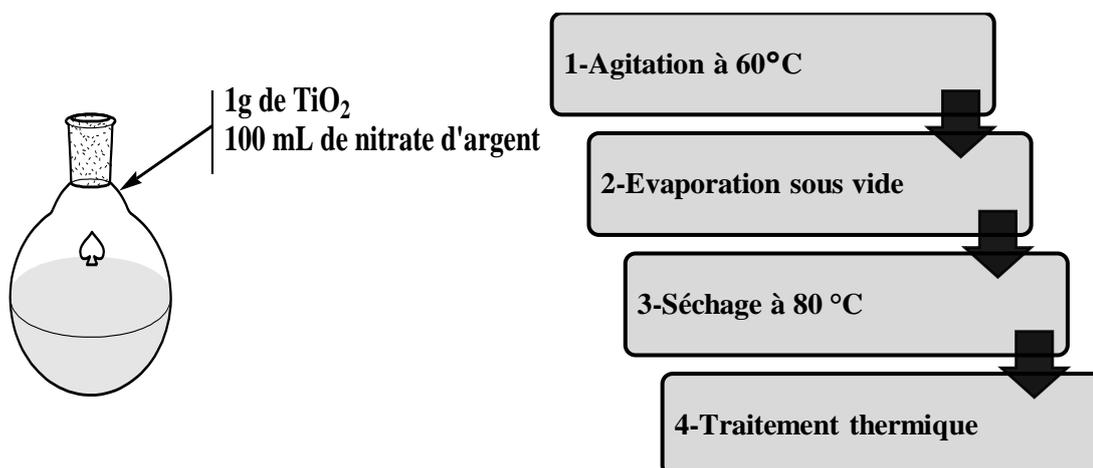


Figure II.2 : Préparation du matériau Ag/TiO₂ par imprégnation à humidité naissante



Figure II.3 : Évaporateur rotatif.

II.1.1.3 Préparation des matériaux à base de palladium

Les matériaux X%Pd/TiO₂ ont été préparés également par la méthode d'imprégnation à humidité naissante. A des teneurs en Pd variant de 0,5 ; 1 et 3% en poids massique. Le protocole de préparation est décrit comme suit :

- Ⓢ 100 mL d'une solution aqueuse de Pd (NO₃)₂ est mélangée avec 1 g de TiO₂,
- Ⓢ L'agitation de mélange obtenue pendant 1 h dans un évaporateur rotatif à 60 °C,
- Ⓢ La solution est évaporée sous vide,
- Ⓢ Séchage de solide pendant 24 h,
- Ⓢ Calcination sous air à 400 °C (1°C/min) durant 4 h.

II.1.1.4 Préparation des matériaux à base d'or

Le précurseur d'or est un produit très sensible à la lumière, pour cela les matériaux à base des nanoparticules d'or sont préparés par dépôt précipitation à l'urée (DPU) à trois teneurs en or : 0,5%, 1,5% et 3%.

La préparation de matériaux par la méthode DPU est réalisée dans un réacteur en verre à double parois, permettant d'obtenir une température très homogène et bien contrôlée (**figure II.4**)

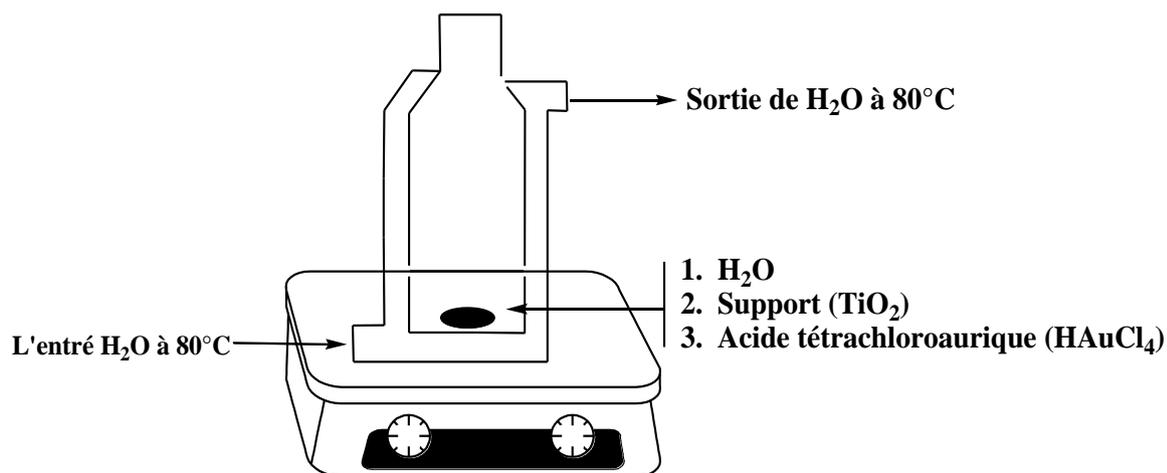


Figure II.4 : Réacteur employé pour la préparation des matériaux à base d'or.

- ⊙ 1 g de support est mis en suspension avec 200 mL d'eau distillée et chauffée à 80°C.
- ⊙ On ajoute un volume d'une solution mère aqueuse de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} M) à la solution du support.
- ⊙ On ajoute en même temps une masse d'urée ($[\text{urée}] = 100 \cdot [\text{Au}]$) en excès.
- ⊙ La température est maintenue jusqu'à 80°C et le mélange est fermé et maintenu sous agitation pendant 16 h.
- ⊙ Ensuite, le mélange est filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée à 60°C à plusieurs reprises afin d'éliminer les ions Cl^- et NH_4^+ .
- ⊙ Le matériau est séché pendant 24h à 80°C.
- ⊙ Enfin, le matériau est calciné sous air à 400°C pendant 4 h.

La présence des chlorures et celle de l'or dans les filtrats et les solutions de lavages a été vérifiées avec AgNO_3 et NaBH_4 , respectivement. Les matériaux sont nommés X % Au/ TiO_2 où X correspond au pourcentage massique en or.

II.1.2 Préparation de CeO_2 mésoporeux (CeNPs)

Les nanoparticules d'oxyde de cérium (CeNPs) ont été préparées par précipitation [43]. Typiquement, une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de concentration 0,9 mol/L est mélangée sous agitation avec une solution d'ammoniac (0,5 mol/L) goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 10. La précipitation se produit instantanément. Le mélange est laissé pendant 6 h à une température de 85°C. Le précipité formé est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et l'éthanol. Le solide récupéré est séché à 120°C pendant une nuit. Finalement, le solide est broyé et calciné à 500°C pendant 6 h avec une montrée de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les nanoparticules de cérium sont désignées par CeNPs.

II.1.2.1 Métallisation de la cérine nanostructurée

La métallisation des CeNPs a été réalisée par un dépôt précipitation à l'urée (DPU) suivant le procédé décrit dans les travaux d'équipe précédant [44-47] à une teneur théorique en métal de 2 %. Brièvement, une suspension du support est chauffée jusqu'à une température de 80°C. Quand la température se stabilise à cette valeur, on ajoute le volume correspondant du sel métallique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) à une concentration de 10^{-2}M avec l'urée ($[\text{urée}] = 100 * [\text{métal}]$). Le mélange est laissé ensuite sous agitation à la même température. Après une nuit d'agitation, le solide est récupéré, lavé à plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer toutes les ions résiduels (Cl^- , NO_3^- , NH_3). Enfin, il est séché à 80°C toute la nuit. On a calciné une partie de ces matériaux à 300°C pendant 4h avec une montée de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.2 Techniques de caractérisation

Pour caractériser la structure et la texture des solides synthétisés on utilise les différentes techniques habituelles pour les matériaux telles que :

- ✓ Adsorption-désorption d'azote,
- ✓ La diffraction des rayons X (DRX),
- ✓ Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
- ✓ Analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis/ RD).

II.2.1 Adsorption-désorption d'azote

II.2.1.1 Principe

C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux, elle sert à déterminer leurs différentes propriétés texturales dont la surface spécifique, le volume poreux et même la taille des pores. Le principe de cette technique consiste à évaluer la quantité du gaz physisorbée sur un solide. Une isotherme d'adsorption et de désorption est représentée par une courbe donnant la quantité d'azote adsorbée et désorbée par un matériau à température constante (77 K) en fonction de la pression ou de la concentration d'équilibre. Selon la classification de l'IUPAC [48]. La **figure II.5** présente les types d'isothermes qu'on peut obtenir classés suivant l'IUPAC.

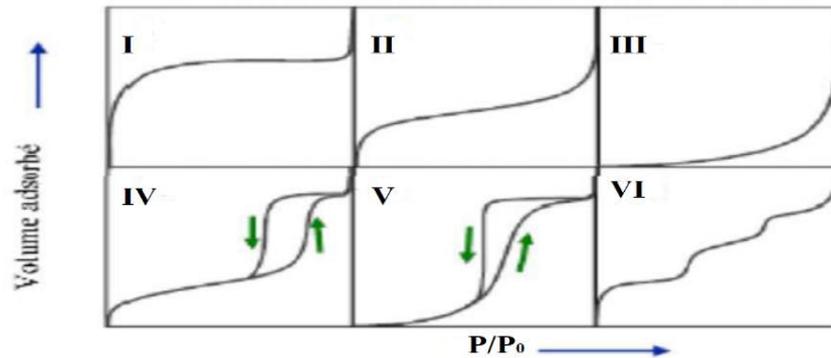


Figure II.5 : Les types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC[48].

- ❖ **Type I** : obtenu sur un adsorbant microporeux, $d < 2$ nm
- ❖ **Type II** : obtenu sur un adsorbant microporeux ou non poreux, $d > 50$ nm
- ❖ **Type III** : obtenu sur un solide macroporeux ou non poreux, il est très rare
- ❖ **Type IV** : obtenu sur un solide mésoporeux, $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
- ❖ **Type V** : obtenu sur un solide mésoporeux (rarement rencontré).
- ❖ **Type VI** : très rare obtenu sur un solide dont les surfaces sont assez bien définies.

II.2.1.2 Détermination de la surface BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules y compris la surface des pores ouverts elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température ce type de procédé repose sur les travaux (Brunauer, Emmett et Teller) (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses :

- i. La surface est homogène tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles,
- ii. L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième,
- iii. Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui se désorbent.

Les mesures de surfaces spécifiques du matériau mésoporeux et estimée par la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller) (1938) le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77K c'est à dire à température d'ébullition spécifique, le volume mésoporeux et le diamètre des pores

L'équation qui en découle (équation B.E.T) [49] est la suivant :

$$P / [V (P_0 - P)] = [1/(V_m \cdot C)] + [(C-1) / V_m \cdot C] P/P_0 \quad \text{Eq4}$$

- **P** : Pression d'équilibre,
- **P₀** : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure,
- **V** : Volume du gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P,
- **V_m** : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat
- **C** : constante caractéristique du système gaz/solide étudié.

Le volume V_m est calculé à partir d'une droite linéaire de formule $P / [V(P_0 - P)] = f(P/P_0)$ sachant que : la pente $\alpha = (C-1) / (V_m \cdot C)$, l'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m \cdot C$ est le volume ; sera calculé à l'aide de ces deux valeurs avec la relation : $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ puis la surface BET à partir de la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- **N** : nombre d'Avogadro (6,023.1023 mol),
- **A** : aire occupée par une molécule d'adsorbat en Å^2 (sachant que 16,2 Å^2 pour N_2),
- **M** : masse du solide dégazé,
- **V_M** : volume molaire ($V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

II.2.1.3 Appareillage

Les analyses ont été réalisées dans le laboratoire « LCSCO », avec un appareil NOVA 1000^e.



Figure II.6 : Appareil de mesure de la surface spécifique des matériaux « Nova1000 ».

II.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui apporte différentes informations sur les cristaux, leurs orientations dans le plan et notamment leur taille. Elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux.

II.2.2.1 Principe

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h,k,l). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0,15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées par la DRX ; Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée [50] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

- **n** : ordre de la diffraction (nombre entier)
- **λ (nm)**: la longueur d'onde du faisceau de rayons X
- **d_{hkl} (nm)**: distance interréticulaire du plan (hkl)
- **θ (°)** : angle de diffraction (angle d'incidence des rayons X)

II.2.2.2 Appareillage

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X a été effectuée au sein de laboratoire LCSCO sur un diffractomètre RigakuMiniFlex 600.



Figure II.7 : Diffractomètre RigakuMiniFlex 600.

II.2.3 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.2.3.1 Principe

Lors de l'irradiation d'un échantillon avec un rayonnement infrarouge, il se résulte des transitions électroniques entre les niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels des molécules du matériau analysé ; l'énergie absorbe une énergie qui varie selon la force des liaisons et la nature des atomes créant des bandes d'absorptions caractéristiques aux fonctions chimiques.

II.2.3.2 Appareillage

Les analyses ont été effectués au niveau du laboratoire LCSCO par un appareil Agilent technologies Cary 640 série IRTF.



Figure II.8 : Spectroscopie FTIR.

II.2.4 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)[51]

C'est une méthode d'analyse qualitative permettant d'identifier la nature des liaisons d'un échantillon et qualitative permet de déterminer les concentrations des espèces qui sont responsables de l'absorption dans les deux domaines : Ultraviolet compris entre 185 et 380 nm et le Visible de 380 à 800 nm ; l'absorption des molécules dans ces deux domaines sert également à identifier leurs structures électroniques. La spectroscopie électronique concernant les transitions électroniques (électrons de valence des ions) d'une orbitale moléculaire à une autre. Lorsqu'un rayon d'intensité I_0 traverse une espèce absorbante contenue dans un milieu homogène d'une épaisseur « l », l'atténuation de ce rayon lumineux est facilement mesurée par la spectroscopie électronique. La fameuse loi de Beer-Lambert fournit une relation qui donne l'intensité d'un rayon transmis :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$$

- ⊙ A : l'absorbance
- ⊙ I_0 : intensité de la lumière incidente $I < I_0$
- ⊙ I : intensité de la lumière transmise
- ⊙ ε ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): coefficient d'absorption molaire ou d'extinction
- ⊙ C : la concentration molaire de l'espèce absorbante.

Pour déterminer les concentrations des solutions à analyser on doit tracer une courbe d'étalonnage $A = f(c)$ pour diverses solutions étalons, on linéarise cette courbe sous forme $A = x \cdot c + y$, ensuite on déduit par une projection sur la courbe les concentrations.

II.2.4.1 Réflexion diffuse

Elle est applicable que pour les échantillons qui sont sous forme de poudres et de pâtes, la réflexion est formée de : la réflectance spéculaire « R_s » qui est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon et aussi la réflectance diffuse « R_d » a lieu quand la surface réfléchit la lumière dans divers orientations donne à la surface ce qui est connu par l'aspect mat.

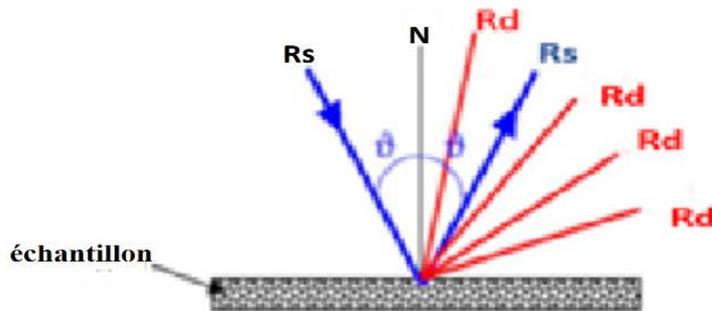


Figure II.9 : Schéma représentatif des deux composant de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

II.2.4.2 Appareillage

La caractérisation par spectroscopie UV-Visible des matériaux synthétisés a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de type « SPECORD 210 Plus » constitué d'une chambre de réflexion diffuse de model « Analytik Jina » au laboratoire de matériaux à Oran.

Chapitre 3 :
Résultats et discussions

Introduction

A l'aide de plusieurs techniques comme : DRX, UV-Vis/RD, IR et adsorption-désorption d'azote nous allons étudier l'évolution structurale et texturale de TiO₂ et CeO₂ nanostructurés en fonction de la nature du métal dopant (Au, Ag et Pt) et de sa teneur (pourcentage massique : 0,5, 1,5 et 3%).

III. Etudes des matériaux à base de TiO₂ mésoporeux

III.1 Caractérisation des matériaux à base d'or supportés sur TiO₂ mésoporeux

(Au/TiO₂)

Trois matériaux à 0,5, 1,5 et 3% en poids d'or supportés sur TiO₂ mésoporeux ont été préparés par DPU et calcinés à 400°C. Les matériaux sont nommés X% Au/TiO₂ où X est le pourcentage en poids de l'or.

III.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans chaque matériau, ainsi que la taille des cristallites métalliques (Au, Ag ou Pt) déposées sur le support.

Les diffractogrammes de TiO₂ et des matériaux 0,5, 1,5 et 3% Au supportés sur TiO₂ mésoporeux (**figure III.1**) montre la présence des raies à $2\theta=25^\circ, 22^\circ, 37,72^\circ, 48,08^\circ, 53,81^\circ, 54,61^\circ, 62,57^\circ, 69,56^\circ,$ et $70, 21^\circ$ et qui correspondent respectivement aux faces (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220) de la phase anatase de l'oxyde de titane. La comparaison de ces diffractogrammes montre que la structure de TiO₂ est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé.

Il est également à noter que pour des teneurs en or de 0,5 et 1,5%, les raies caractéristiques de l'or sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être détecté. Par contre pour une teneur en or de 3%, la raie de l'or à $2\theta= 44,5^\circ$ (200) est détectée (la raie de l'or à $2\theta=38^\circ$ (111) coïncide avec celle de TiO₂) ; ceci montre que les particules d'or sont moins bien dispersées que celles des matériaux à 0,5 et 1,5%, en or. Notons que les raies sont déplacées vers les petits angles pour les teneurs en or de 0,5 et 1,5% ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille ; ceci pourrait s'expliquer par le fait que les cations d'or Au³⁺ plus larges (rayon ionique 0.85 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Ti (IV) (rayon ionique 0.67 Å). A l'inverse pour une teneur de 3% les raies

sont déplacées vers les grands angles ce qui traduit une diminution du paramètre de maille ce qui pourrait s'expliquer par une densification de la mésostructure de TiO_2 à teneur élevée en or. Li et al. en reporté que les ions Ag^+ catalysent la densification de la mésostructure de TiO_2 ^[52].

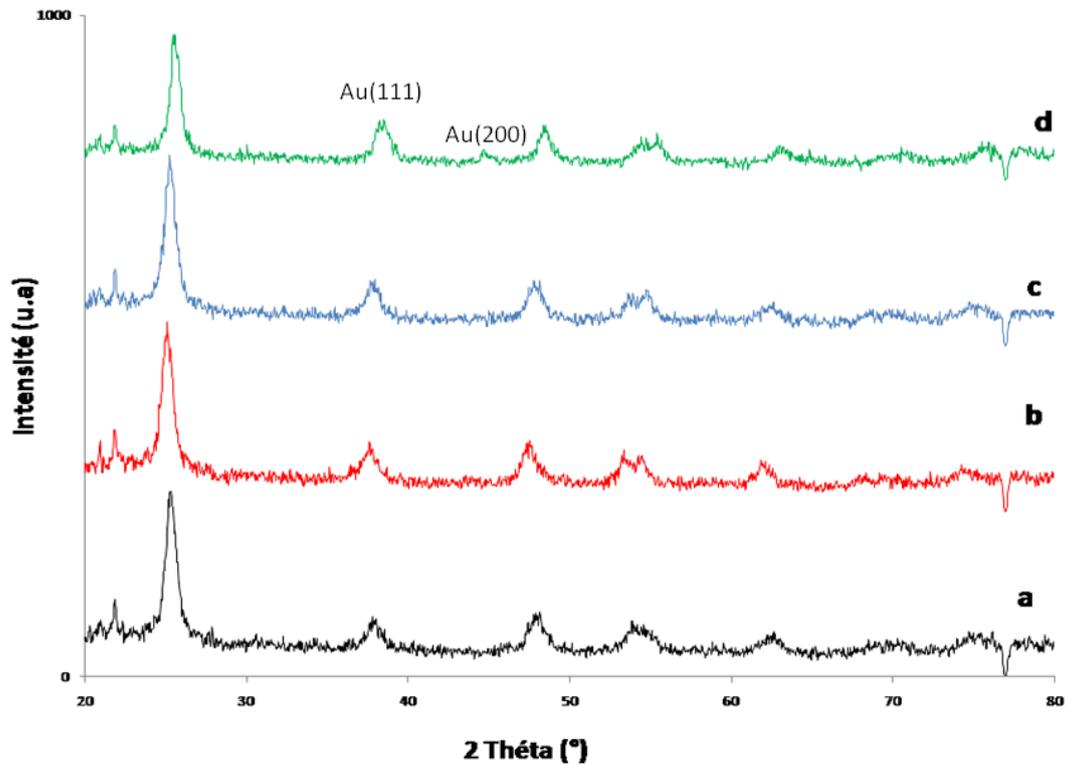


Figure III.1 : Diffractogrammes RDX des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5% Au/TiO_2 , (c) 1,5% Au/TiO_2 et (d) 3% Au/TiO_2 .

III.1.2 Caractérisation par UV-Vis en RD

Les analyses UV-Vis en RD ont été effectuées sur TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3%. Les spectres sont reportés sur la **figure III.2**. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support [53]. Après ajout de l'or on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [54] et d'autre part l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm pour des teneurs en or de 1,5 et 3%. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Il est important de noter que pour une teneur en or de 3%, on observe un élargissement de la bande ce qui est attribué à une plus grande taille de particules d'or ce qui est en accord avec les résultats DRX.

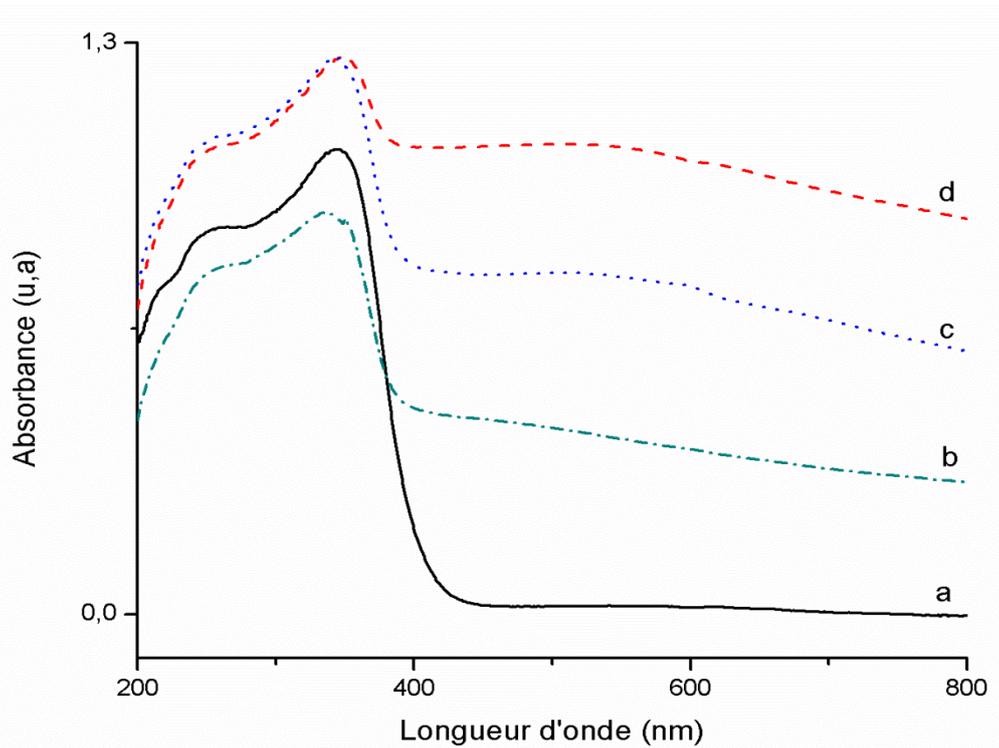


Figure III.2 : Caractérisation par UV-Vis en RD des matériaux (a) TiO₂, (b) 0,5% Au/TiO₂, (c) 1,5% Au/TiO₂ et (d) 3% Au/TiO₂.

La déconvolution des spectres (**figure III.3**) montre que la bande du phénomène de résonance du plasmon de surface est centrée à 529 nm pour le matériau 0,5% Au/TiO₂ et est caractéristique des particules d'or métallique de forme sphérique. En effet, Eustis et al. [55] ont rapporté que les particules d'or sphériques montrent une bande de résonance autour de 550 nm, alors que les particules non sphériques montrent deux bandes de résonance l'une autour de 550 nm et l'autre vers 620 nm (**figure III.4**). Les bandes à 429 et 572 nm visibles sur le spectre déconvolué du matériau à 1,5% en or sont attribuées respectivement aux clusters d'or ($1 < Au_n < 10$) [56] et aux particules d'or sphériques [56]. Pour le matériau à 3% en or, les bandes à 430, 593 et 684 nm sont visibles sur le spectre déconvolué et sont attribuées respectivement aux clusters d'or [56], aux particules d'or sphériques et aux particules d'or non sphérique [55].

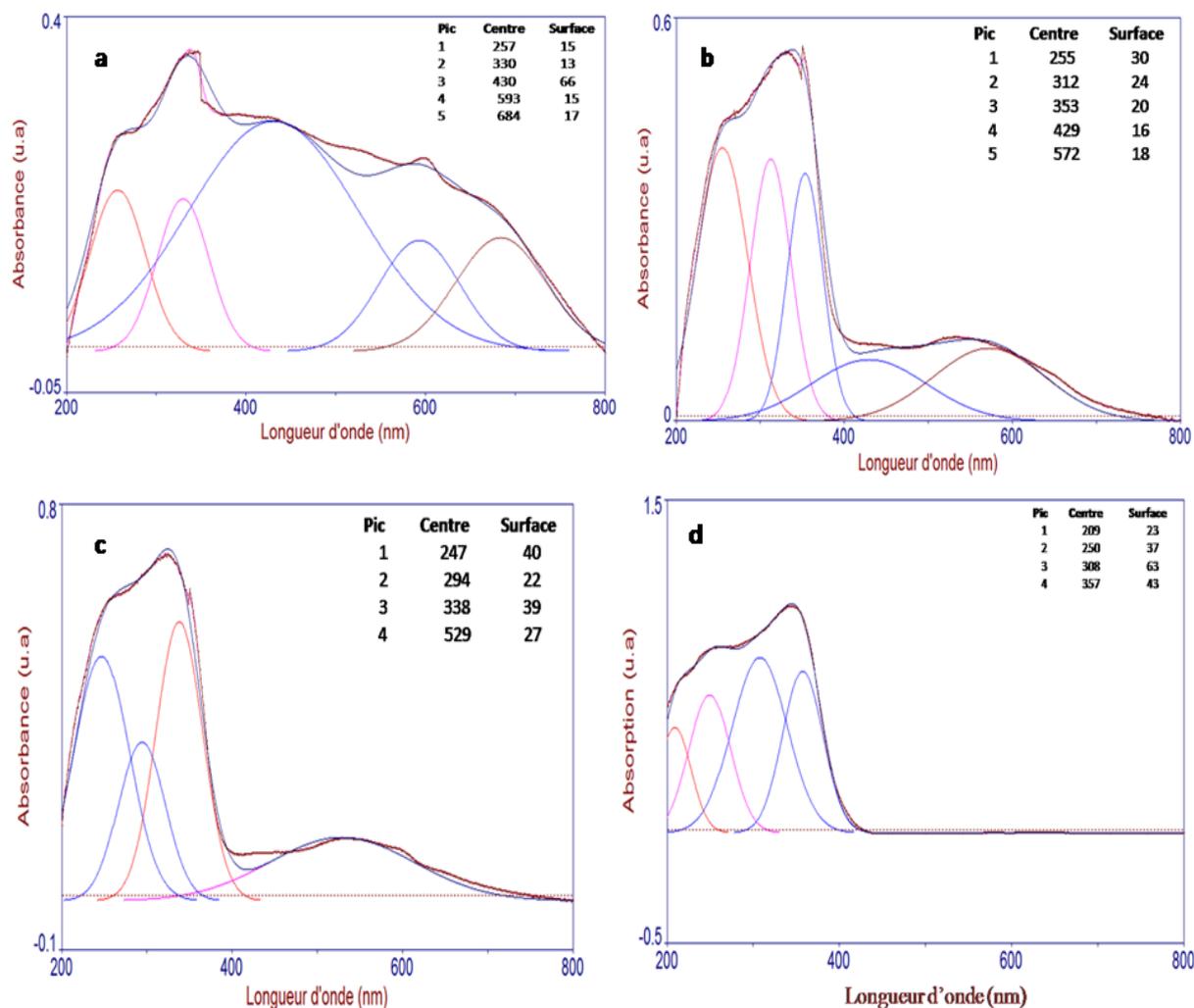


Figure III.3 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux : (a) 3% Au/TiO₂ (b) 1,5% Au/TiO₂ (c) 0,5% Au/TiO₂ et (d) TiO₂.

La **figure III.4** montre l'effet de la forme des nanoparticules d'or sur la bande résonance plasmon ; la bande plasmon des nanoparticules d'or est composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transversal et du mode longitudinal [55, 57, 58]. Dans le cas des nanoparticules ayant une forme sphérique, la bande résonance plasmon est composée d'un seul maximum situé à environ 550 nm. En revanche, si les nanoparticules possèdent des formes non-sphériques la bande résonance plasmon est formée de deux maximums ; le premier situé à 550 nm et l'autre autour de 620 nm.

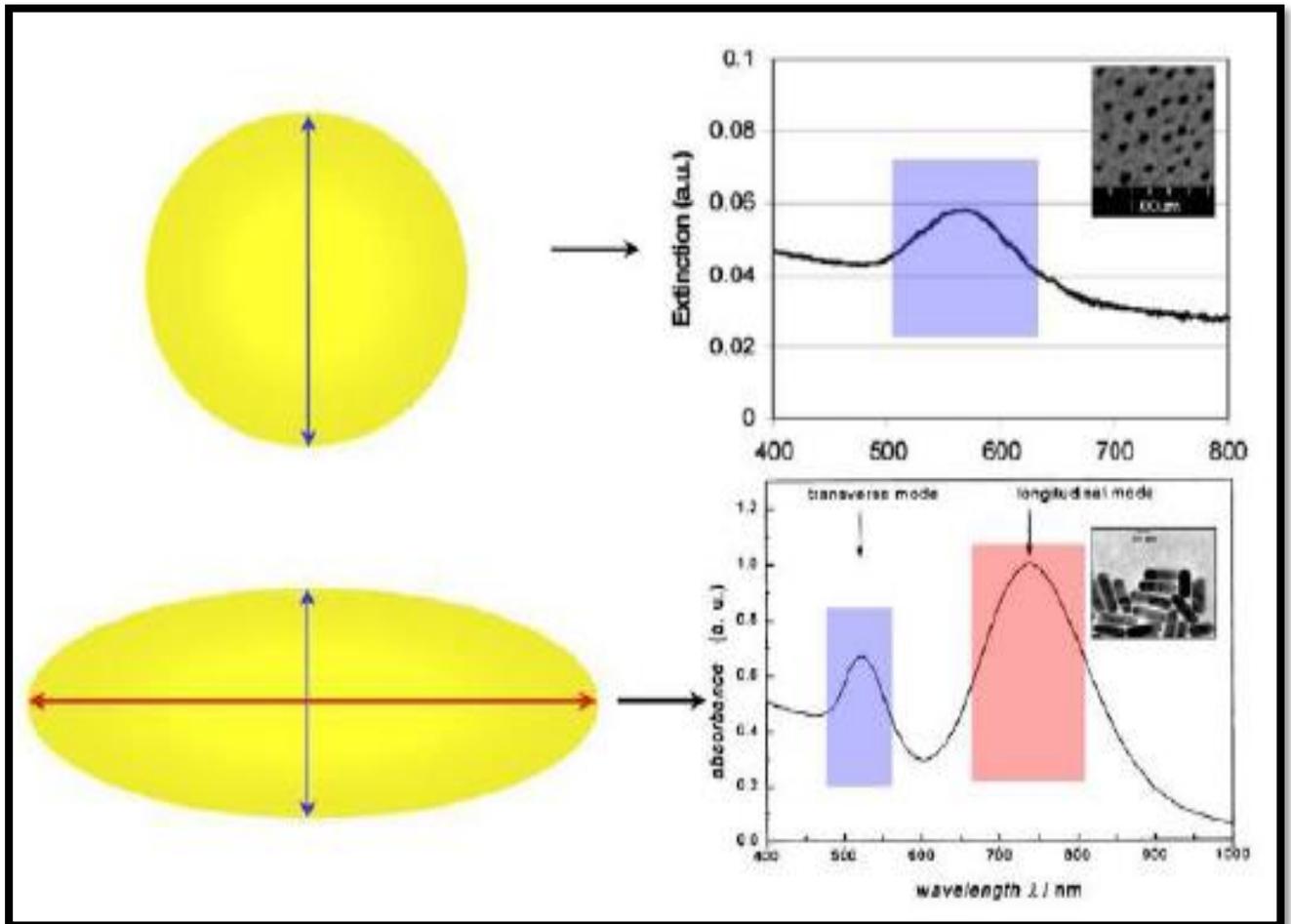


Figure III.4 :Effet de la forme des nanoparticules d'or sur la bande résonance plasmon[55, 57, 58].

III.1.3 Caractérisation par FTIR

Les spectres FTIR de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentés sur la **figure III.5**. La **figure III.5** montre pour TiO₂ la présence d'une bande vers environ 600 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O de la phase anatase de l'oxyde de titane [59, 60]. Outre la présence de cette bande, une bande de faible intensité apparaît aux environs de 2330 cm⁻¹ attribuée aux particules de CO confinées dans les pores[61]. Il est à noter la présence de deux nouvelles bandes de faible intensité dans la zone 1367-1734 cm⁻¹ après introduction de l'or et attribuées à la vibration de la molécule d'eau adsorbée physiquement (vibration de la liaison H-O-H) [59].

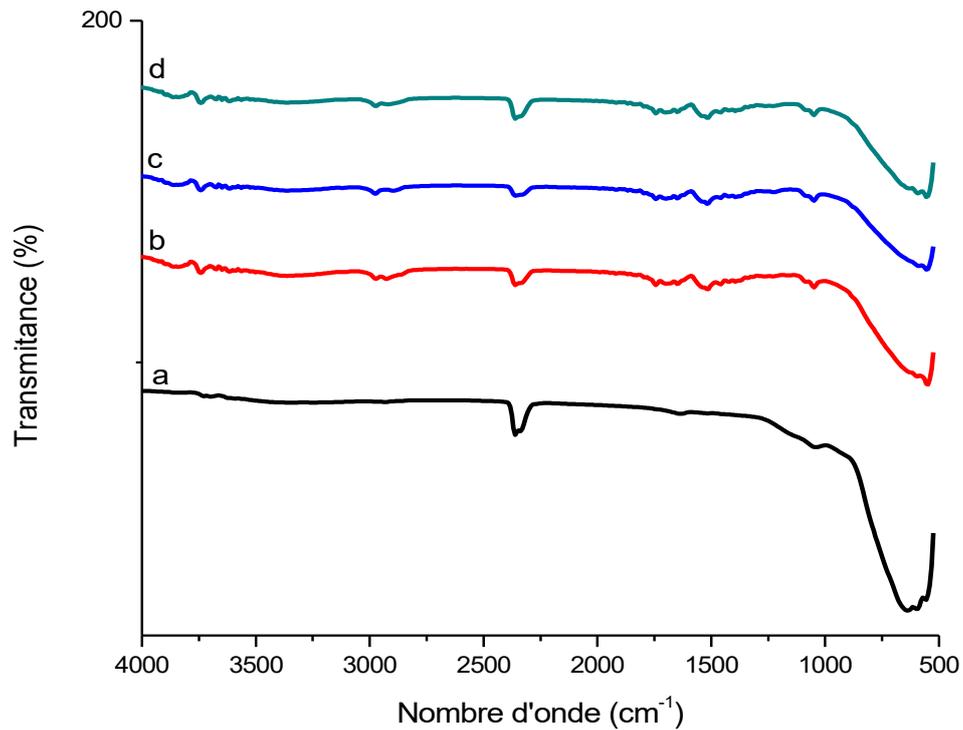


Figure III.5 : Caractérisation par FTIR des matériaux à base d'or :**(a)** TiO₂, **(b)** 0,5% Au/TiO₂, **(c)** 1,5 % Au/TiO₂, **(d)** 3% Au/TiO₂.

III.1.4 Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentées sur la **figure III.6**. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC[62], les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux; ceci indique que la structure mésoporeuse de TiO₂ est retenue après ajout de l'or et ceci quelle que soit la teneur en or utilisée. La **figure III.6** montre que les distributions de la taille des pores pour les teneurs en or de 0,5 et 1,5% sont similaires à celle de TiO₂ pur ; elle est légèrement plus large pour une teneur en or de 3%.

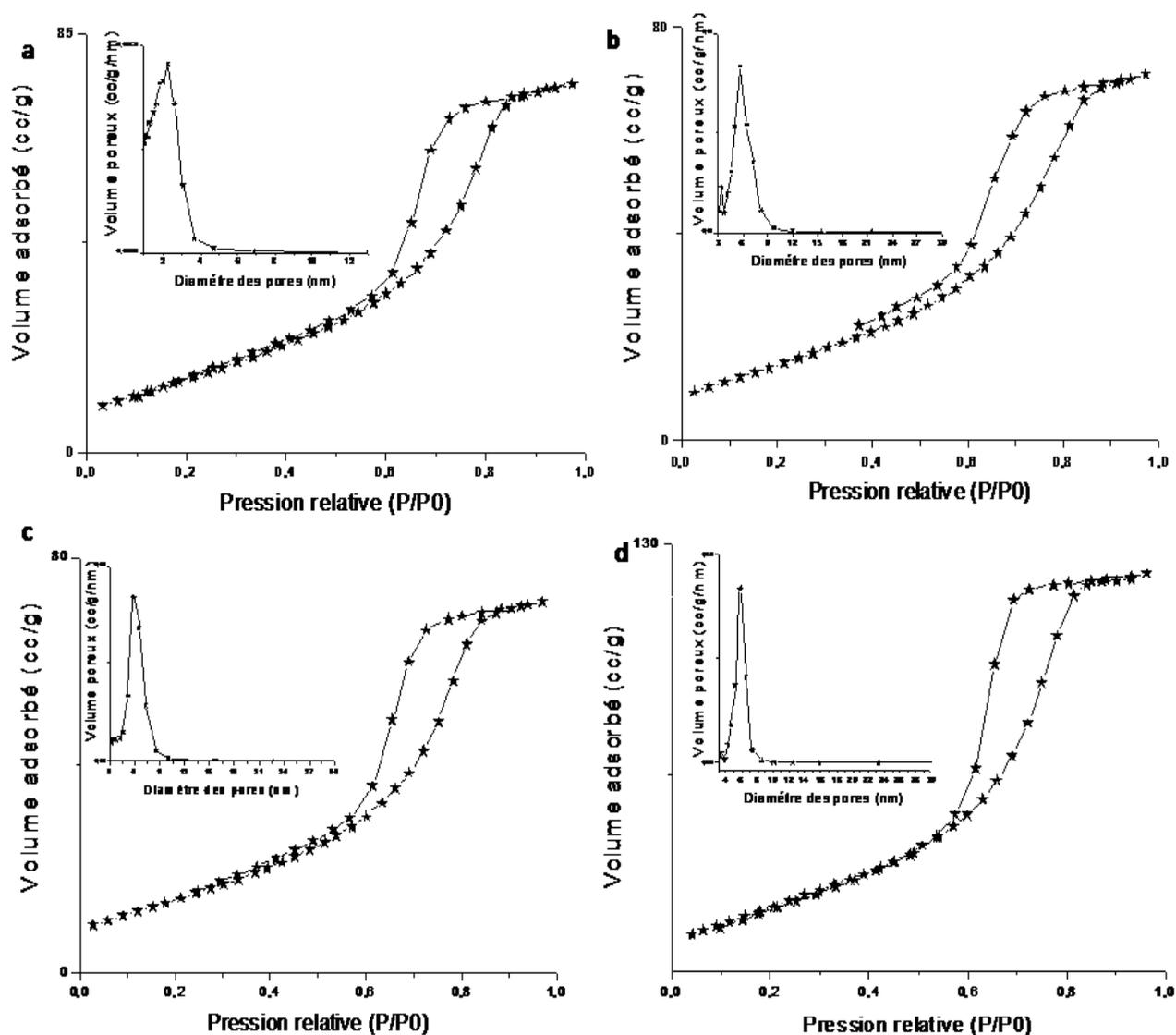


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) 3% Au/TiO₂ (b) 1,5% Au/TiO₂, (c) 0,5% Au/TiO₂ et (d) TiO₂.

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à l'or sont plus faibles que celle de TiO₂ pur (**Tableau III-1**) ; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or. Notons que la diminution de la surface spécifique est plus importante pour une teneur en or de 3% ce qui pourrait s'expliquer, en accord avec les résultats DRX, par la plus grosse taille des particules d'or dans ce matériau.

Tableau III-1 : Propriétés texturales des matériaux X% Au/TiO₂.

Matériaux	S _{BJH} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètre des pores (nm)
TiO ₂	140	0,202	5,7
0,5%Au/TiO ₂	78	0,118	5,7
1,5%Au/TiO ₂	76	0,113	5,7
3%Au/TiO ₂	64	0,116	2,3

III.2 Caractérisation des matériaux à base d'argent supportés sur TiO₂ mésoporeux (Ag/TiO₂)

III.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des matériaux 0,5, 1,5 et 3% Ag supportés sur TiO₂ mésoporeux (**figure III.7**) montre que la structure de la phase anatase de TiO₂ est maintenue après introduction de l'argent et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en argent utilisé. Il est à noter que les échantillons dopés à l'argent tout comme ceux dopés à l'or sont mieux cristallisés que TiO₂ pur. Il est également à noter que quelle que soit la teneur en argent utilisée, les raies caractéristiques de l'argent sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent est en trop faible quantité pour être détecté. Notons que les raies sont déplacées vers les grands angles pour une teneur en argent de 3% ce qui traduit une diminution du paramètre de maille ce qui pourrait s'expliquer par une densification de la mésostructure de TiO₂ à teneur élevée en argent [52]. Pour les teneurs en argent de 0,5 et 1,5%, le déplacement des raies n'est pas observé.

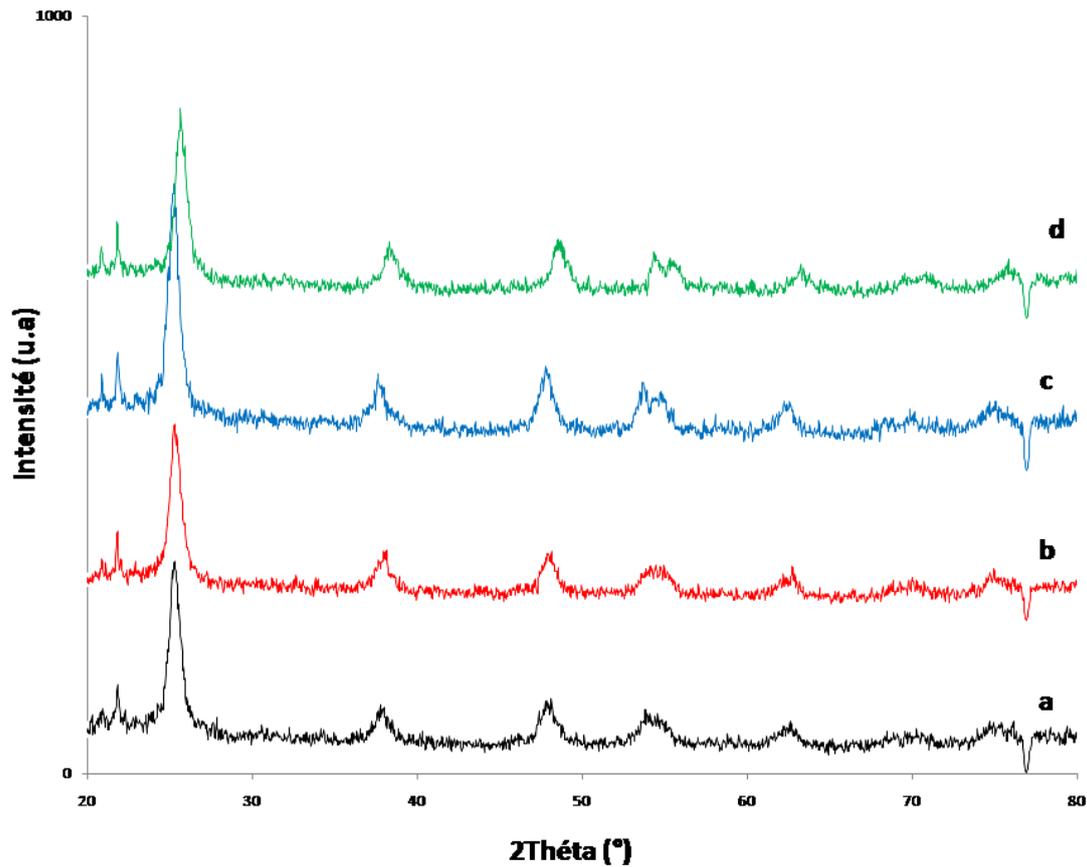


Figure III.7 : Diffractogrames DRX des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5% Ag/TiO₂, (c) 1,5% Ag/TiO₂ et (d) 3% Ag/TiO₂.

III.2.2 Caractérisation par UV-Vis en RD

Les analyses UV-Vis en RD ont été effectuées sur TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3%. Les spectres sont reportés sur la **figure III.8**. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support [53]. Après ajout de l'argent on observe que l'intensité de l'absorption dans cette zone a changé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support[54].

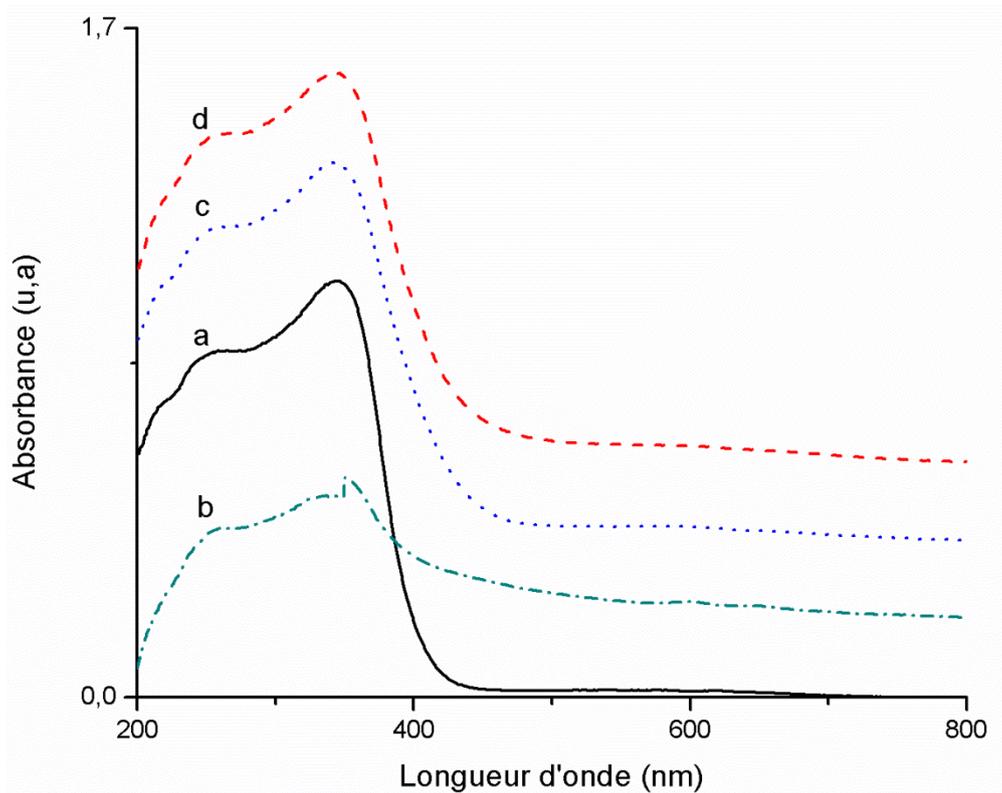


Figure III.8 : Spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) TiO_2 , (b) 0,5% Ag/ TiO_2 , (c) 1,5% Ag/ TiO_2 et (d) 3% Ag/ TiO_2 .

La déconvolution des spectres (**figure III.9**) montre la présence de deux autres bandes centrées à 406 et 591 nm, et à 450 et 574 nm respectivement pour les matériaux 0,5 et 3% Ag attribuées respectivement aux clusters d'argent et à la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique [55, 63, 64]. Pour le matériau à 1,5% en argent, il est important de noter d'une part l'absence de la bande caractéristique des clusters d'argent et d'autre part l'aplatissement de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique ; ceci est attribué à la présence de très petites particules ; en effet de très petites particules d'argent (taille < 2 nm) ne montre pas la bande du phénomène de résonance du plasmon de surface [65, 66].

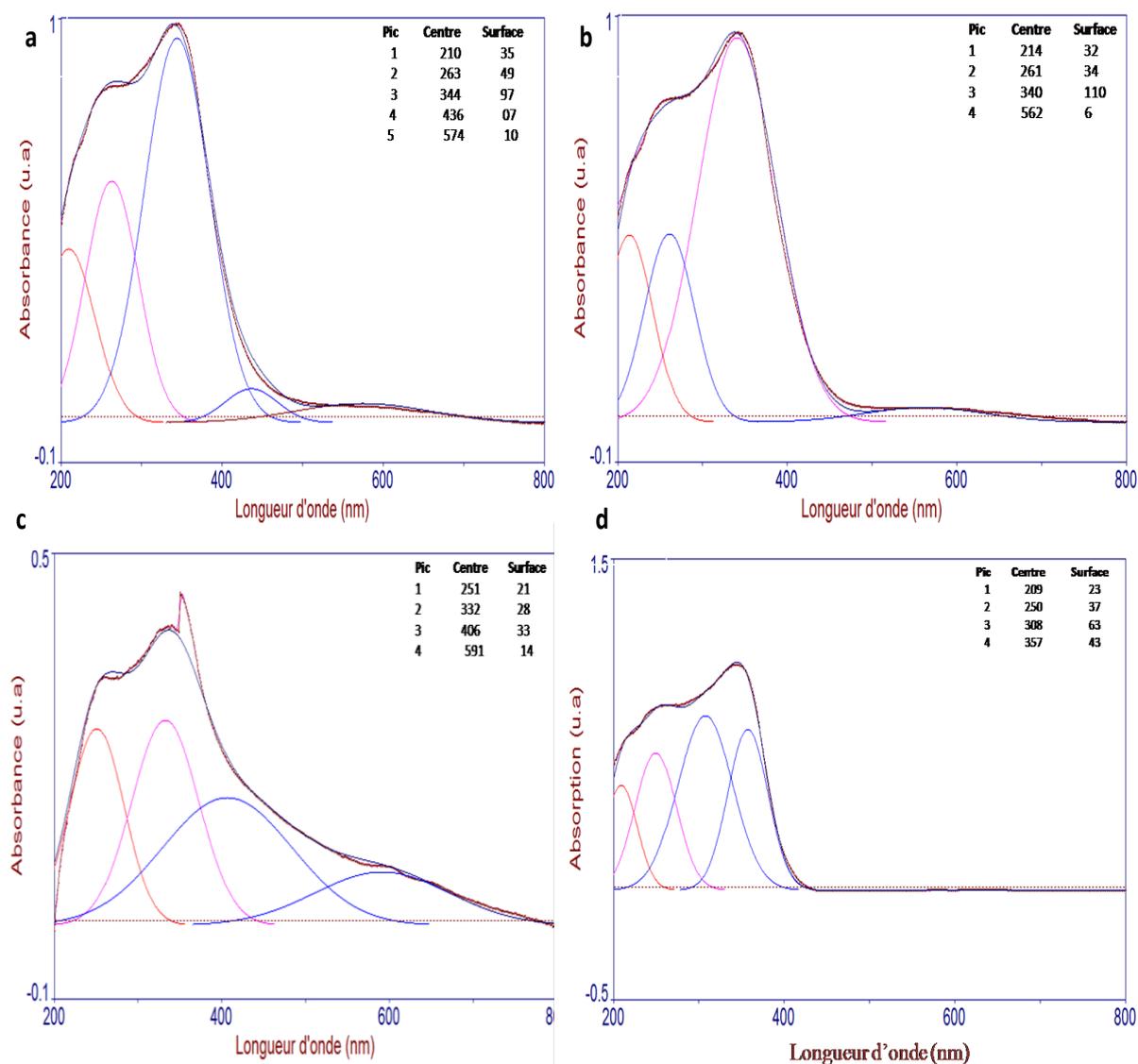


Figure III.9 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) 3% Ag/TiO₂, (b) 1,5% Ag/TiO₂, (c) 0,5% Ag/TiO₂ et (d) TiO₂.

III.2.3 Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentées sur la **figure III.10**. La comparaison des isothermes montre que la structure mésoporeuse est retenue après dopage à l'argent et ceci quelle que soit la teneur en Argent utilisée.

D'autre part les **figures III.10.a et III.10.c** montrent que pour TiO₂ pur et 1,5% Ag/TiO₂, le saut de condensation capillaire est très abrupt, signifiant des tailles de pores très homogènes ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores. Par contre pour 0,5% Ag/TiO₂ et 3% Ag/TiO₂ le saut de condensation capillaire n'est plus aussi prononcé (**figures III.10.b et III.10.d**) indiquant des tailles de pores moins homogènes ; les distributions poreuses

de ces deux matériaux le confirmer, elles sont plus larges que celle de TiO_2 ; ces distributions poreuses sont centrées à 5,7 nm pour TiO_2 , 0,5% Ag/TiO_2 , 1,5% Ag/TiO_2 et 3% Ag/TiO_2 .

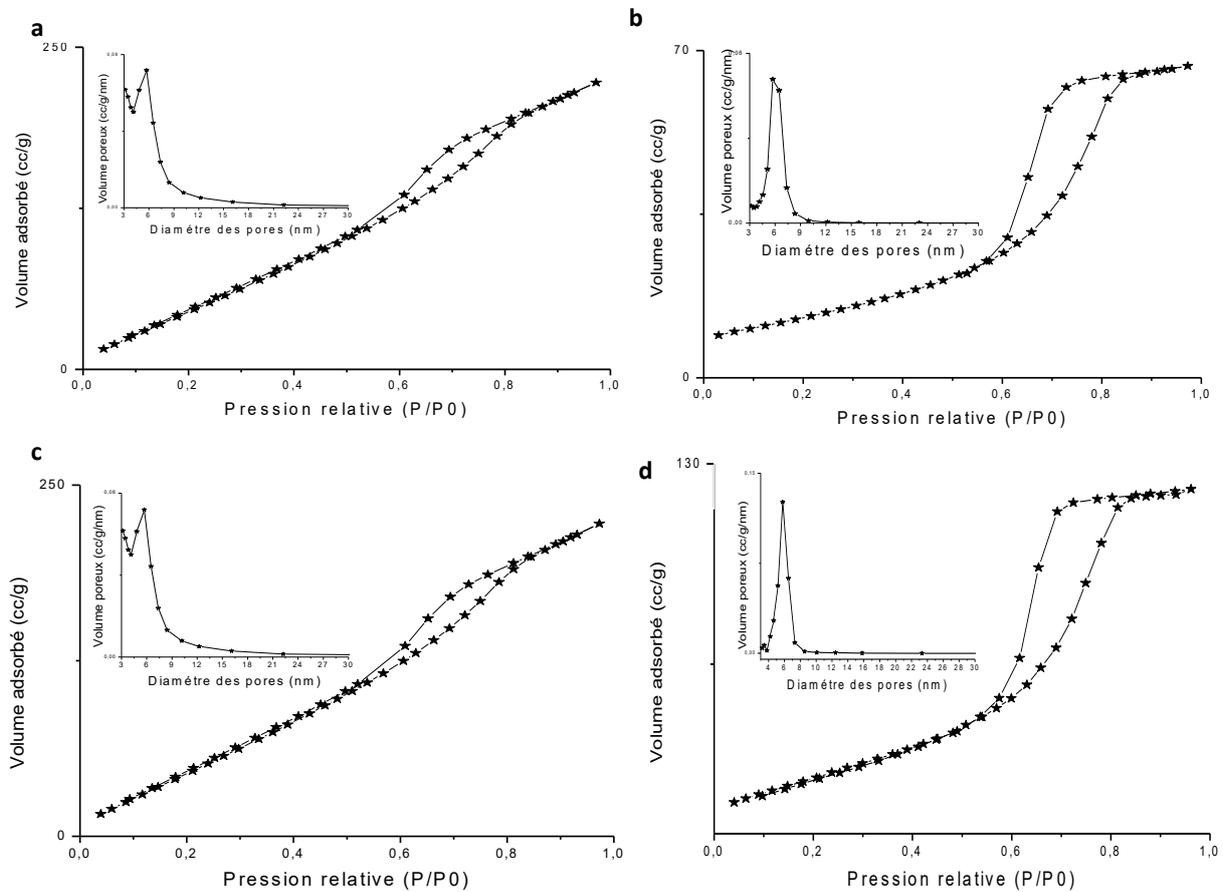


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) 3% Ag/TiO_2 , (b) 1,5% Ag/TiO_2 , (c) 0,5% Ag/TiO_2 et (d) TiO_2 .

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à 0,5% et 3% en argent sont plus élevées que celle de TiO_2 pur (**Tableau III-2**) ; ceci laisse penser que l'argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique ce qui est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [52, 67]. A l'inverse pour une teneur en argent de 1,5% la surface spécifique est plus faible ce qui pourrait s'expliquer par une localisation différente des particules d'argent.

Tableau III-2 : Propriétés texturales des matériaux X% Ag/TiO₂.

Matériaux	S _{BJH} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
TiO ₂	140	0,202	5,7
0,5%Ag/TiO ₂	182	0,274	5,7
1,5%Ag/TiO ₂	160	0,238	5,7
3%Ag/TiO ₂	230	0,336	5,7

III.3 Etudes des matériaux à base de CeO₂ mésoporeux

III.3.1 Caractérisation des matériaux M/CeO₂ (M : Au, Ag et Pt)

III.3.1.1 diffraction des rayons X (DRX)

La **figure III.11** montre les spectres DRX de la cérine dopée par les métaux nobles :Au, Ag et Pt, respectivement. La cérine présente les raies qui correspondent à la structure cubique de la fluorite (fichier JPCDS No. 01-080-4829). Toute fois, le dopage de la cérine par Ag ou Pt ne montre aucun changement dans les spectres résultants; ce qui est due à la faible teneur de l'argent et de platine d'une part et de l'autre part la faible taille des nanoparticules d'argent et de platine ce qui rend leur detection par DRX difficile.

Dans le cas du matériau Au/CeNPs on voie clairement qu'après calcination les nanoparticules se présetent à $2\theta=38^\circ$; $44,5^\circ$ et 64° (fichier JPCDS N°03-065-2870).

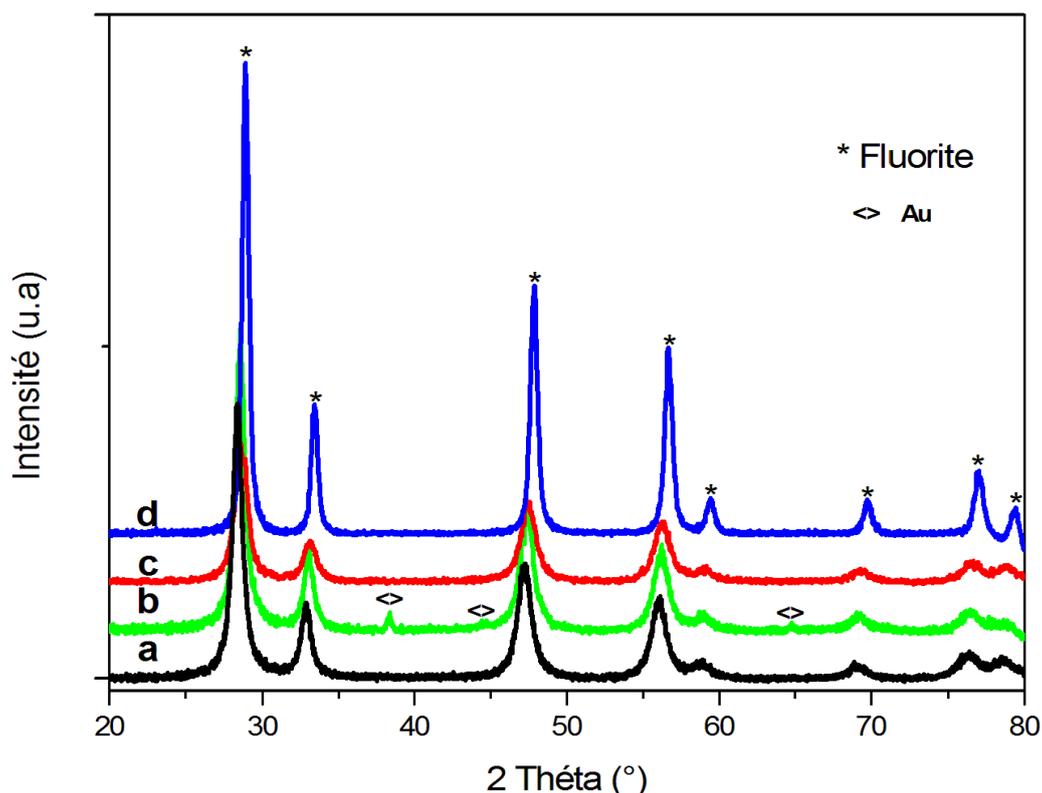


Figure III.11 : Spectres DRX des matériaux : (a) CeO₂, (b) Au/CeO₂, (c) Ag/CeO₂ et Pt/CeO₂.

La **figure III.12** présente les spectres UV–Vis en RD avec leurs déconvolutions. Il est facile de voir que les CeNPs ont quatre bandes caractéristiques des espèces de cérium. Les bandes centrées autour de 210-211 et 243-268 nm, sont liées aux transferts de charges des ions oxygénés vers les espèces cationiques présentes dans les états d'oxydations inférieurs (comme la transition de charges de O²⁻ à Ce⁴⁺) [68]. Les bandes à 292-340 nm sont liées à la transition intense du niveau d'énergie (4f - 5d) dans l'espèce Ce³⁺ [69]. Alors que les bandes centrées à 368-411 nm sont attribuées au niveau d'énergie (4f) de Ce, qui génère des paires e⁻/h⁺ sous des irradiations de lumière visible [70, 71]. Le matériau Au/CeNPs présente la bande résonance plasmon à 539 nm et à 674 nm liée aux nanoparticules d'or métalliques, non-sphériques et de tailles réduites ($2 < d_{Au} < 100$ nm)[47]. La même remarque est obtenue pour les AgNPs et un petit SPR est localisé à 389 nm [46]. Enfin, il a été constaté que le matériau Pt/CeNPs présente des absorptions qui sont attribuées au Pt, Pt(OH)₂ et PtO₂ [72].

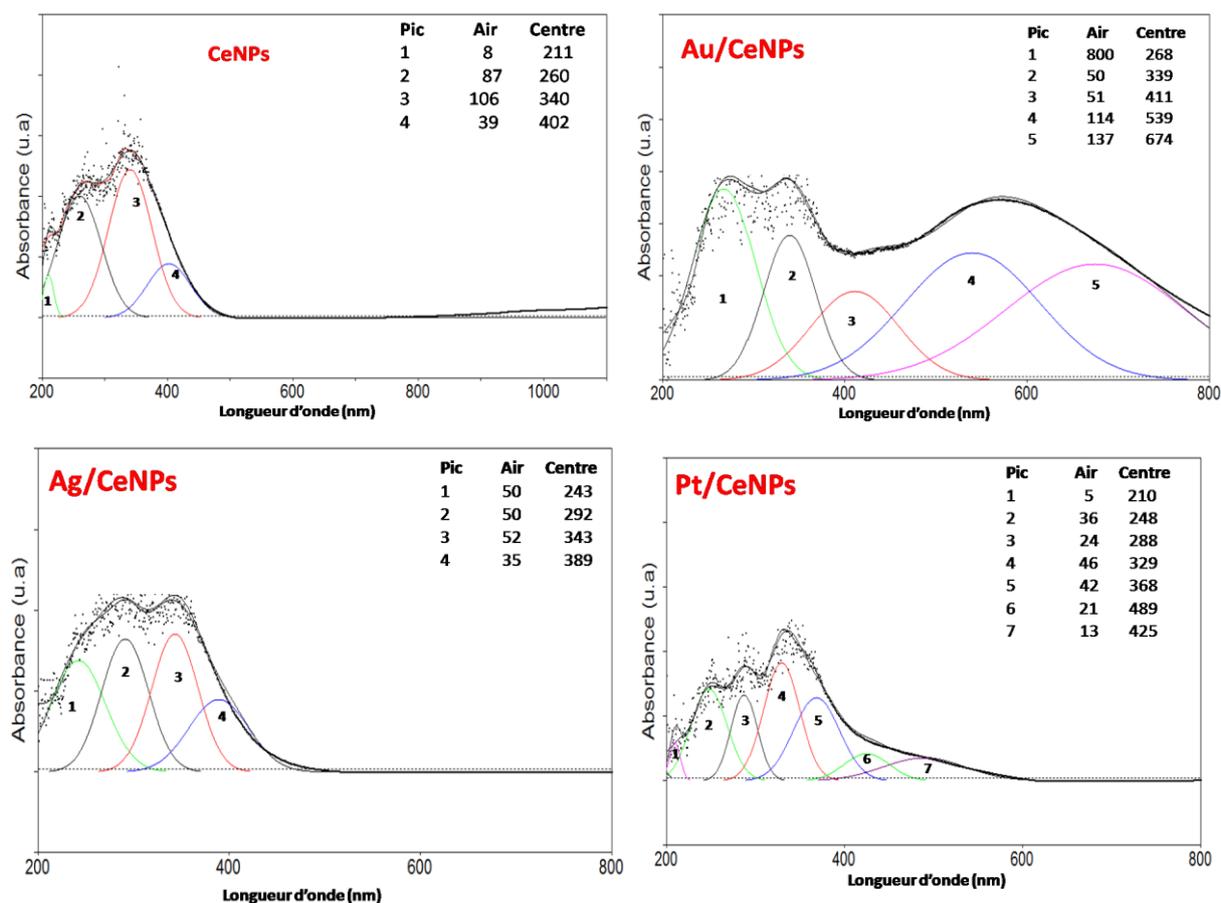


Figure III.12 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux : (a) CeO₂, (b) Au/CeO₂, (c) Ag/CeO₂ et Pt/CeO₂.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ du CeNPs est montrée dans la **figure III.13**. Ce matériau montre une surface BET (Brunauer–Emmett–Teller) et un volume poreux de l'ordre de 52 m².g⁻¹ et 0,10 cc.g⁻¹, respectivement. Le dopage avec l'argent, l'or et le platine entraîne une faible diminution de la surface BET ce qui peut être expliqué par le blocage des pores du support par les espèces métalliques.

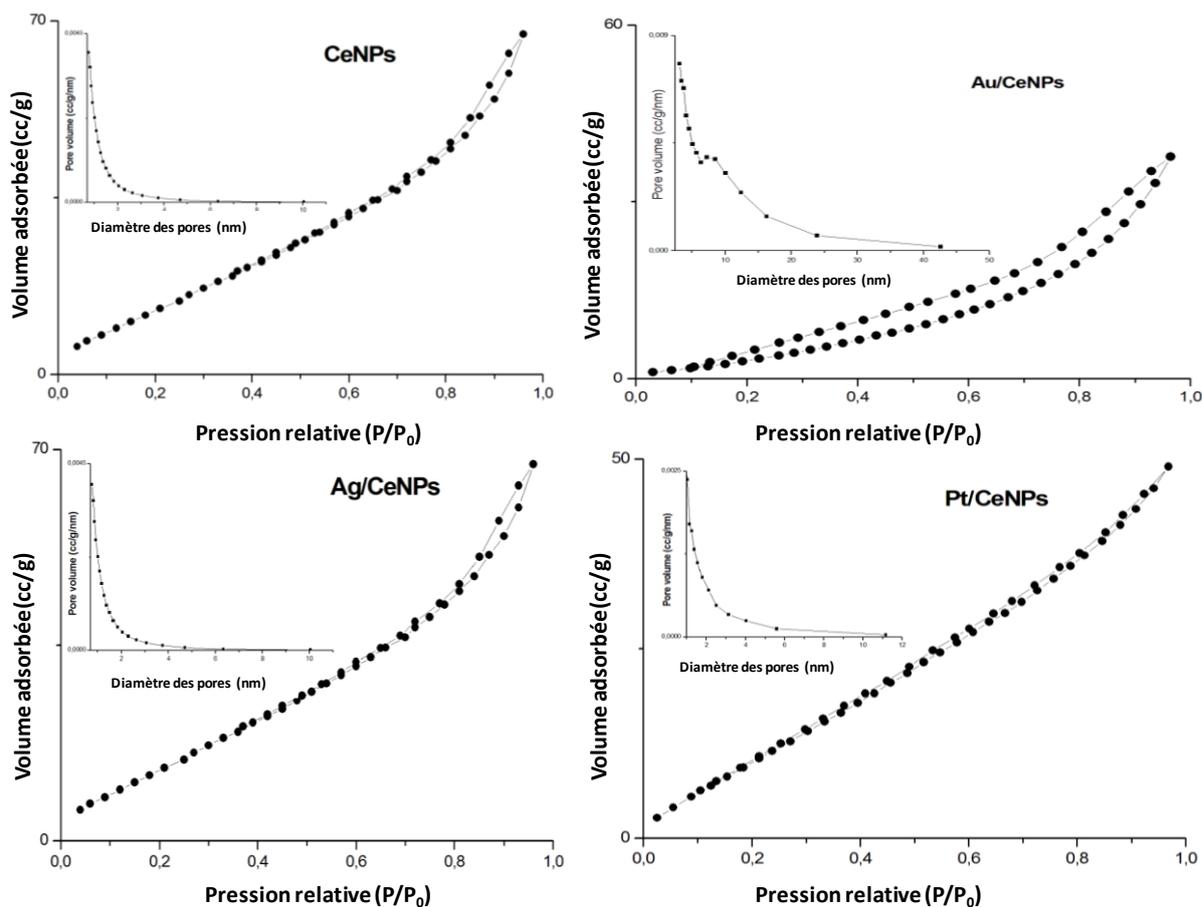


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption-desorption de N_2 et distribution de taille des matériaux préparés.

Tableau III-3 : Propriétés texturales des matériaux préparés.

Matériaux	d_{CeNPs} (nm)	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	Volume poreux (cc/g)	Diamètre des pores (nm)
CeNPs	16,3	52	0,10	3,8
Au/CeNPs	19,2	27	0,05	2,8
Ag/CeNPs	18,3	30	0,06	3,1
Pt/CeNPs	15,8	28	0,07	3,2

III.3.1.2 Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La **figure III.14** montre les spectres FTIR entre 4000 et 500 cm^{-1} des matériaux métallisés à base de Au, Ag et Pt. On constate que tous les matériaux montrent trois zones d'absorption importantes situées à 570 , $1000-1800$ et 3400 cm^{-1} . La bande intense centrée à 570 cm^{-1} peut être liée à la vibration d'élongation de la liaison Ce-O[73]. Alors que les bandes comprises entre $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence des groupements résiduels nitro-nitrate

et carbonate-carboxylate provenant des précurseurs employés lors de la préparation des échantillons (NH_3 , urée)[74]. Enfin, la vibration d'élongation des groupement O-H présents à la surface et l'eau résiduelle présente une bande à environ 3400 cm^{-1} [75].

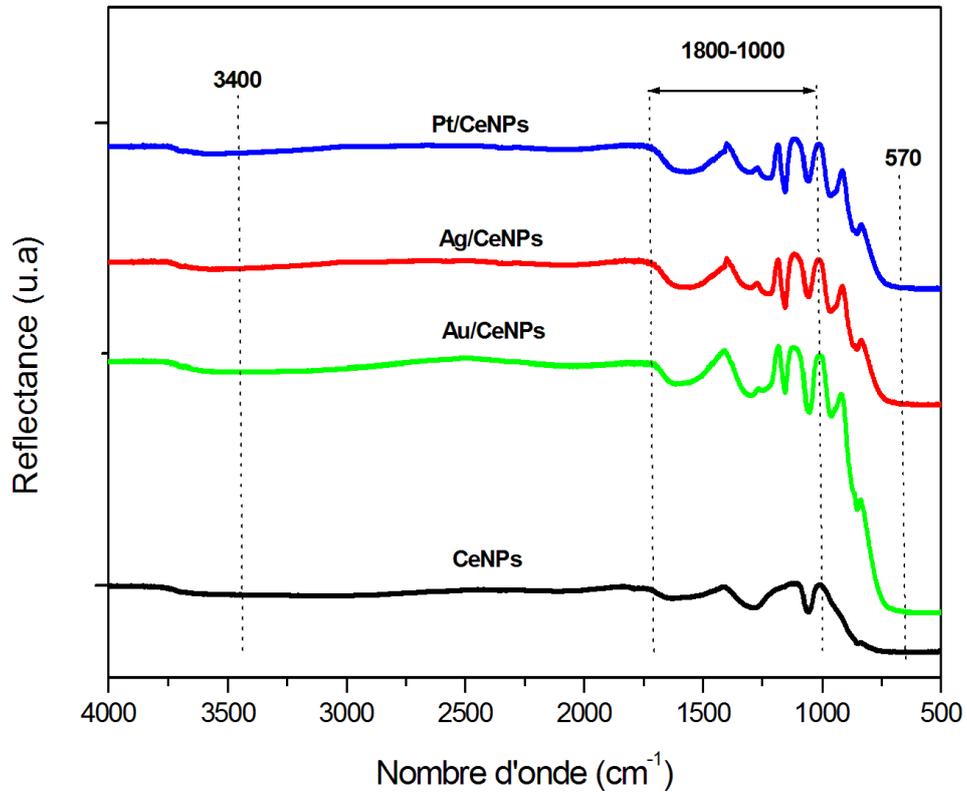


Figure III.14 : Spectres FTIR des particules de CeO_2 dopés.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction est de préparer des matériaux nanostructurés à base des métaux nobles supportés sur TiO_2 et CeO_2 mésoporeux. Une étude sur l'évolution structurale et texturale de ces matériaux en fonction de plusieurs méthodes d'analyse physico-chimique telles que (DRX, UV-Vis en RD, FTIR et l'adsorption d'azote) a été faite.

Les résultats de la caractérisation montrent que le caractère plasmonique des matériaux dépend de plusieurs facteurs :

- La taille des nanoparticules et leurs formes ; les grosses particules montrent la bande du phénomène du plasmon, tandis que les très petites particules ne montrent pas cette bande.
- La forme des nanoparticules ; Les nanoparticules ayant une forme sphérique : montrent une bande résonance plasmon composée d'un seul maximum. Alors que les nanoparticules non sphériques leurs bandes résonances plasmons sont formées de deux maximums.
- Le type de dopant et sa teneur : pour les matériaux dopés à l'or supporté sur TiO_2 avec une teneur de 1,5 et 3%, on a l'apparition d'une large bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Tandis que pour 3% on observe un élargissement de la bande.
- Pour les matériaux dopés à l'argent avec les teneurs 0,5 et 3%, on a la présence de deux bandes attribuées à la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métalliques. Tandis que pour 1,5% on observe un aplatissement de la bande à cause de la très petite taille des particules d'argent. Donc on conclut que les nanoparticules à petite taille ne montrent pas la bande résonance plasmon.
- Le type de support : la structure de TiO_2 obtenue est l'anatase, elle est maintenue quel que soit le pourcentage massique en dopant. Elle a une grande stabilité et résistance thermique et une bonne absorbance dans l'UV-Visible et cela conduit à l'amélioration du caractère plasmonique. Pour le CeO_2 la structure obtenue est cubique elle a une faible stabilité et non résistance thermique et une détection par DRX difficile donc on a une

faible absorbance dans l'UV-Visible et cela conduit à une diminution du caractère plasmonique.

References

1. Lutz, S. and S.J. Benkovk*, Protein Engineering by Evolutionary Methods. Protein Science Encyclopedia: online, 2008: p. 177-213.
2. Wulff, G., Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers. Chemical reviews, 2002. 102(1): p. 1-28.
3. Lebeau, B. Généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et applications. 2007.
4. Benamor, T., Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, 2011, Mulhouse.
5. Deville, H.d.S.C. and H. Debray, Comptes Rendus Acad. Sci, 1862. 54: p. 324.
6. Barrer, R., Synthesis of zeolites, in Studies in surface science and catalysis 1985, Elsevier. p. 1-26.
7. Pauling, L., The rotational motion of molecules in crystals. Physical Review, 1930. 36(3): p. 430.
8. Bernard, S., Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées.
9. Sing, K.S., et al., International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis* reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem, 1985. 57(4): p. 603-619.
10. Behrens, P., Mesoporous inorganic solids. Advanced Materials, 1993. 5(2): p. 127-132.
11. Kresge, C., et al., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. nature, 1992. 359(6397): p. 710-712.
12. Beck, J.S., et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society, 1992. 114(27): p. 10834-10843.
13. Ku, Y., R.-M. Leu, and K.-C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. Water Research, 1996. 30(11): p. 2569-2578.

14. Maeda, M. and T. Watanabe, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films. *Surface and Coatings Technology*, 2007. 201(22-23): p. 9309-9312.
15. de AA Soler-Illia, G.J., et al., Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic–inorganic networks. *New Journal of Chemistry*, 2001. 25(1): p. 156-165.
16. de AA Soler-Illia, G.J. and C. Sanchez, Interactions between poly (ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic–inorganic composites. *New Journal of Chemistry*, 2000. 24(7): p. 493-499.
17. Ong, W.-J., et al., Self-assembly of nitrogen-doped TiO₂ with exposed {001} facets on a graphene scaffold as photo-active hybrid nanostructures for reduction of carbon dioxide to methane. *Nano Research*, 2014. 7(10): p. 1528-1547.
18. Zhang, Y., et al., Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? *ACS nano*, 2011. 5(9): p. 7426-7435.
19. Leary, R. and A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 2011. 49(3): p. 741-772.
20. Sun, L., et al., Anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets on graphene sheets via molecular grafting for enhanced photocatalytic activity. *Nanoscale*, 2012. 4(2): p. 613-620.
21. Lavergne, M.-A., Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible, 2014.
22. Wu, X. and S. Kawi, Synthesis, growth mechanism, and properties of open-hexagonal and nanoporous-wall ceria nanotubes fabricated via alkaline hydrothermal route. *Crystal growth & design*, 2010. 10(4): p. 1833-1841.
23. Zhang, D., et al., A highly reactive catalyst for CO oxidation: CeO₂ nanotubes synthesized using carbon nanotubes as removable templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 117(1-2): p. 193-200.
24. Hull, S., et al., Oxygen vacancy ordering within anion-deficient ceria. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009. 182(10): p. 2815-2821.
25. Binet, C., M. Daturi, and J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today*, 1999. 50(2): p. 207-225.
26. Slostowski, C., Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium, 2012.

27. Katta, L., et al., Preparation of silica supported ceria–lanthana solid solutions useful for synthesis of 4-methylpent-1-ene and dehydroacetic acid. *Catalysis Science & Technology*, 2012. 2(5): p. 995-1004.
28. Djuričić, B. and S. Pickering, Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(11): p. 1925-1934.
29. Deshpande, A.S., et al., Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticle Sols. *Chemistry of materials*, 2004. 16(13): p. 2599-2604.
30. Ellsworth, M.W. and B.M. Novak, Mutually interpenetrating inorganic-organic networks. New routes into nonshrinking sol-gel composite materials. *Journal of the American Chemical Society*, 1991. 113(7): p. 2756-2758.
31. Chary, K.V., K.R. Reddy, and C.P. Kumar, Dispersion and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on titania. *Catalysis Communications*, 2001. 2(9): p. 277-284.
32. Geus, J. and J. Van Veen, Preparation of supported catalysts. *catalysis: an integrated approach*, second ed., 1999. 123: p. 459-485.
33. Haruta, M., Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold bulletin*, 2004. 37(1-2): p. 27-36.
34. El Kolli, N., L. Delannoy, and C. Louis, Bimetallic Au–Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. *Journal of catalysis*, 2013. 297: p. 79-92.
35. Lu, Y., et al., Integrating plasmonic nanoparticles with TiO₂ photonic crystal for enhancement of visible-light-driven photocatalysis. *Environmental science & technology*, 2012. 46(3): p. 1724-1730.
36. Lim, D.-K., et al., Enhanced photothermal effect of plasmonic nanoparticles coated with reduced graphene oxide. *Nano letters*, 2013. 13(9): p. 4075-4079.
37. Obiakara, C. and M.A. Mahmoud, Electromagnetic plasmonic field of nanoparticles tune the band gap of two-dimensional semiconducting materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019. 7(12): p. 3675-3687.
38. Lu, X., et al., Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annual review of physical chemistry*, 2009. 60: p. 167-192.
39. Rouessac, F., A. Rouessac, and D. Cruch??, *Analyse chimique* 2004: Dunod.
40. Chandra, D., et al., Template directed synthesis of mesoporous ZnO having high porosity and enhanced optoelectronic properties. *Chemical communications*, 2009(17): p. 2384-2386.

41. Wang, C., et al., Facile synthesis of size-tunable Cu₃₉S₂₈ micro/nano-crystals and small-sized configuration enhanced visible-light photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 2013. 15(29): p. 5792-5798.
42. Chaker, H., et al., Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016. 318: p. 142-149.
43. Yang, S., M. Besson, and C. Descorme, Catalytic wet air oxidation of formic acid over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts at low temperature and atmospheric pressure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 100(1-2): p. 282-288.
44. Ameer, N., et al., Influence of nanoparticles oxidation state in gold based catalysts on the product selectivity in liquid phase oxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013. 374: p. 1-6.
45. Ameer, N., et al. Preparation and characterization of Au/Al₂O₃ and Au-Fe/Al₂O₃ materials, active and selective catalysts in oxidation of cyclohexene. in *Advanced Materials Research*. 2014. Trans Tech Publ.
46. Ameer, N., et al., A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives. *Materials Research Express*, 2019. 6(12): p. 125051.
47. Ferouani, G., N. Ameer, and R. Bachir, Preparation and characterization of supported bimetallic gold-iron nanoparticles, and its potential for heterogeneous catalysis. *Research on Chemical Intermediates*, 2020. 46(2): p. 1373-1387.
48. Eustis, S. and M.A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, 2006. 35(3): p. 209-217.
49. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. 60(2): p. 309-319.
50. Ouahes, R., *JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9. *Clay Minerals*, 1990. 25(2): p. 245-245.
51. CHAKER, H., *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, 2016.
52. Li, X.S., et al., The synthesis of Ag-doped mesoporous TiO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 111(1-3): p. 639-642.

53. J.A.Tossell, *Lunar Planet. Sci*, 1979. 10: p. 1236–1238.
54. A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, and B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, 2005. 232: p. 96-101.
55. Susie Eustis and M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev*, 2006. 35: p. 209-217.
56. Kàtia R. Souza, Adriana F.F. de Lima, and L.G. Fernanda F. de Sousa, *Appl, Applied Catalysis A: General*, 2008. 340: p. 133-139.
57. M. B. Mohamed, et al., *Chemical Physics Letters*, 2000. 317: p. 517-523.
58. A. S. Reddy, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010. 318: p. 60-67.
59. W. Choi, A. Termin, and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 1994. 98: p. 13669.
60. Ahmed MA, El-Katori EE, and G. ZH., Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 553: p. 19-29.
61. Zukal, A., et al., Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 146(1–3): p. 97-105.
62. IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, A., Part 1 Colloid and Surface and C.P.A.C. 578.
63. 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(2): p. 357-367.
64. Ledo, A., et al., Synthesis of Ag clusters in microemulsions: A time-resolved UV–vis and fluorescence spectroscopy study. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. 398(2): p. 273-277.
65. Papavassiliou, G.C., Optical properties of small inorganic and organic metal particles. *Progress in Solid State Chemistry*, 1979. 12(3–4): p. 185-271.
66. Kreibig, U., et al., A Short Survey of Optical Properties of Metal Nanostructures, in *Functional Properties of Nanostructured Materials*, R. Kassing, et al., Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 75-110.
67. Mogal, S., et al., Single-Step Synthesis of Silver-Doped Titanium Dioxide: Influence of Silver on Structural, Textural, and Photocatalytic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. 53: p. 5749-5758.
68. Berrichi, A., et al., Heterogeneous bimetallic Au–Co nanoparticles as new efficient catalysts for the three-component coupling reactions of amines, alkynes and CH₂Cl₂. *Research on Chemical Intermediates*, 2019. 45(6): p. 3481-3495.

69. Wu, J., et al., Chemically controlled growth of porous CeO₂ nanotubes for Cr(VI) photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 174-175: p. 435-444.
70. Chen, Q., et al., Visible-light-activated Ce–Si co-doped TiO₂ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2009. 255(18): p. 7918-7924.
71. Silva, A.M.T., et al., Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol. *Catalysis Today*, 2009. 144(1): p. 13-18.
72. Chen, H.-W., Y. Ku, and Y.-L. Kuo, Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Research*, 2007. 41(10): p. 2069-2078.
73. Chenari, H.M., L. Riasvand, and S. Khalili, The synthesis condition and characterization of thermally treated CeO₂ and ZnOCeO₂ composite fibers. *Ceramics International*, 2019.
74. Kantcheva, M., et al., In situ FT-IR investigation of the reduction of NO with CO over Au/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in the presence and absence of H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 88(1): p. 113-126.
75. Cui, Q., et al., Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. *Journal of Rare Earths*, 2008. 26(5): p. 664-669.

Résumé :

Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux depuis longtemps. Plus particulièrement à la maîtrise de leurs textures comme le volume et la taille des pores et leurs surfaces spécifiques. Ainsi qu'aux méthodes de synthèse et à la meilleure compréhension de leurs états de surfaces et leurs modifications.

Dans cette étude, nous avons préparé des matériaux mésoporeux TiO_2 et CeO_2 dopés par différents métaux nobles (Au, Ag, Pd, Pt). La caractérisation de ces matériaux par les méthodes physico-chimique a été faite. L'étude de l'influence de ces métaux sur le support avec différents pourcentages en poids massiques est réalisée à l'aide des techniques suivante ; DRX, UV-Vis/RD, FTIR, Adsorption d'azote. Les résultats obtenus montrent une bonne dispersion des nanoparticules métalliques due à la grande surface spécifique de support. Ce constat est observé pour les faibles teneurs en métal, où la bonne dispersion, l'homogénéité et la petite taille des cristallites sont confirmées par DRX contrairement pour les fortes teneurs en dopant ou il y a une possibilité de la formation des agglomérats. Le caractère plasmonique de ces matériaux dépend de la teneur, la nature des métaux incorporés dans la matrice de ces matériaux, de la nature de support, et de la taille et l'état d'oxydation des nanoparticules formées etc.

Abstract:

Researchers have been interested in mesoporous materials for a long time. More particularly in the mastery of their textures such as the volume and size of the pores, specific surface. As well as synthetic methods and a better understanding of their surface states and their modifications. In this study, we prepared mesoporous materials TiO_2 and CeO_2 doped with different noble metals (Au, Ag, Pd, Pt). The characterization of these materials by physico-chemical methods has been done. The study of the influence of these metals on the support with different percentages by weight by mass using the following techniques; DRX, UV-Vis / RD, FTIR, Nitrogen adsorption. The results obtained show a good dispersion of the metal nanoparticles due to the large specific surface of the support. This observation is observed for low metal contents, where the good dispersion, homogeneity and small size of crystallites are confirmed by DRX unlike for high dopant contents where there is a possibility of the formation of agglomerates. The plasmonic character of these materials depends on the content and nature of the metals incorporated in the matrix of these materials, the nature of the support, the size and the oxidation state of the nanoparticles formed, etc.

ملخص:

اهتم الباحثون بالمواد المسامية لفترة طويلة. بشكل خاص في إتقان قوامها مثل الحجم وحجم المسام، ومساحة السطح المحددة. بالإضافة إلى الطرق التركيبية وفهم أفضل لحالات سطحها وتعديلاتها.

في هذه الدراسة، قمنا بإعداد مواد مسامية TiO_2 و CeO_2 مخدرة بمعادن نبيلة مختلفة (Au، Ag، Pd، Pt). تم توصيف هذه المواد بالطرق الفيزيائية والكيميائية. دراسة تأثير هذه المعادن على الدعامة بنسب مختلفة بالوزن حسب الكتلة باستخدام التقنيات التالية؛ DRX، UV-Vis / RD، FTIR، امتصاص النيتروجين. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تشبهاً جيداً للجسيمات النانوية المعدنية بسبب السطح النوعي الكبير للدعم. لوحظت هذه النتيجة بالنسبة للمحتويات المعدنية المنخفضة، حيث يتم تأكيد التشبث الجيد والتجانس وحجم البلورات الصغير بواسطة DRX على عكس المحتويات عالية الشوائب حيث توجد إمكانية تكوين التكتلات. يعتمد الطابع البلازموني لهذه المواد على محتوى وطبيعة المعادن المدمجة في مصفوفة هذه المواد، وطبيعة الدعامة، وحجم وحالة الأكسدة للجسيمات النانوية المتكونة، إلخ.