

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Sciences des matériaux, nanomatériaux et multimatériaux

Présentée et soutenue par :

Mona Ibrahim

le : jeudi 9 février 2012

Titre :

Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

LPCNO-INSA

Directeur(s) de Thèse :

Guillaume Viau, Professeur, INSA Toulouse

Sébastien Lachaize, Maître de Conférences, INSA Toulouse

Rapporteurs :

Noureddine Jouini, Professeur, Université Paris 13

Dominique Larcher, Professeur, Université de Picardie-Jules Verne

Membre(s) du jury :

Mme Catherine Amiens, Professeur, Université de Paul Sabatier, Toulouse

Jean-Yves Piquemal, Maître de Conférences HDR, Université Paris 7 – Paris Diderot

A ma famille en France : Elizabeth et Bernard Antony

A mon père, ma mère et mes 3 sœurs

A mon oncle, P. Joseph Ibrahim

Remerciements

Remerciements:

Je tiens à remercier Mr. Noureddine Jouini et Mr. Dominique Larcher qui ont jugé ce travail, Mr. Emmanuel Flahaut et Mr. Jean-Yves Piquemal pour leur présence au jury, ainsi que Mme Catherine Amiens qui a accepté de présider le Jury. Ils m'ont tous fait l'honneur d'être présents à ma soutenance de thèse et leurs remarques m'ont été très bénéfiques.

Je suis redevable à l'INSA de Toulouse, en particulier à mon Laboratoire d'accueil, le LPCNO ainsi qu'à Xavier Marie et Bruno Chaudret pour m'avoir accueillie pendant mes années de thèse. Ils m'ont offert un cadre de travail très enrichissant.

Je remercie mon directeur de thèse Guillaume Viau et mon co-directeur de thèse Sébastien Lachaize. Je tiens ensuite à remercier profondément Guillaume pour son soutien continu ainsi que pour avoir mis à ma disposition sa vaste expérience et ses conseils et interprétations pour m'aider à accomplir ce travail, qui n'aurait pu être mené à bien sans son entière implication, sa patience et sa gentillesse.

De nombreuses personnes ont participé à ce travail et permis son aboutissement. Je tiens à leur exprimer ma gratitude. Je remercie particulièrement les microscopistes, dont notamment Vincent Collière (LCC), Simon Cayez, Pier Francesco Fazzini, Lise-marie Lacroix et Cécile Garcia (LPCNO), Jean-Luc Gauffier pour les analyses EDX, Benedict Warrot (CEMES) pour l'imagerie EELS, ainsi que Antoine Zwick pour les analyses RAMAN. Un grand Merci à Jean-Yves Piquemal pour les DRX en température (ITODYS). Je tiens à remercier Alain Mari pour toutes les mesures magnétiques et Yannick Coppel pour les expériences de RMN. Je remercie Marie-Claire Barthelemy pour les mesures BET(CIRIMAT) et Francis Chouzenoux pour les mesures ATG.

Je tiens à remercier aussi tous les membres de l'équipe de chimie du LPCNO : Cécile Garcia pour son support et son aide le long de ma thèse, Maria Rodriguez pour son soutien tout le long de ma thèse, Katerina Soulantica pour les notions de sécurité.

Remerciements

Mes remerciements vont ensuite à tous mes collègues, Rym, Will, Vinciane, Benoit, Nikos, Pierre, Marc, Anaïs, Héloïse, Sergio, Ophelie et Charbel

Je remercie Imad malaeb pour ses encouragements et son soutien continu. Je remercie ensuite Raphael Raphael, Marwan Cheaito, hanna Dib, Marie Benedict Antony, Nicolas Noël et tous mes amis.

Je remercie l'Abbé Ribetton pour son soutien et ses prières.

Ma profonde gratitude et mon obligeance va ensuite envers ma famille, mes parents Makhoul Ibrahim et Afife Abdallah, mes trois sœurs Marie, Christelle et Dayane, mon oncle Père Joseph Ibrahim. Leur foi en moi et leur soutien m'ont été primordiaux.

Finalement, un immense merci à ma famille en France Elizabeth et Bernard Antony leur présence m'a été cruciale durant ma vie en France et pour la concrétisation de mon travail. Ils m'ont enrobée d'amour et d'affection pendant les moments les plus délicats.

Table de matière

Sommaire

Sommaire:

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

Chapitre I : Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

I. Introduction.....	9
II. Propriétés magnétiques des nanoparticules et applications	12
II.1. Propriétés magnétiques	12
II.1.1. Cycle d'hystérésis	12
II.1.2. Origine du phénomène d'hystérésis.....	13
II.1.3. Aimantation à saturation.....	14
II.1.4. Ferromagnétisme et Superparamagnétisme	15
II.2. Anisotropie magnétique	15
II.2.1. L'anisotropie magnétocristalline	16
II.2.2. L'anisotropie de forme.....	16
II.3. Hyperthermie avec des nanoparticules magnétiques	17
II.4. Elaboration d'aimants à base de nanoparticules magnétiques.....	19
II.5. De la nécessité d'enrober les particules magnétiques métalliques	23
III. Synthèses de nanoparticules de cobalt	24
III.1. Particules isotropes	24
III.2. Particules anisotropes	29
III.2.1. Décomposition thermique	29
III.2.2. Procédé polyol	31
IV. Enrobage de nanoparticules métalliques magnétiques.....	33

Table de matière

Sommaire

IV.1. Introduction	33
IV.2. Passivation de surface par une couche d'oxyde natif.....	34
IV.3. Enrobage par des métaux précieux.....	34
IV.4. Enrobage par une couche de silice	36
IV.5. Enrobage par une couche de carbone	40
IV.6. Utilisation des acétylacétonates métalliques	43
V. Conclusion du chapitre I.....	45
Référence bibliographiques du chapitre I.....	46

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de cobalt

I. Introduction.....	57
II. Synthèse de nanoparticules sphériques de cobalt.....	58
II.1. Protocole expérimental et paramètres étudiés.....	58
II.2. Morphologie des particules de cobalt	59
II.2.1. Influence de la température.....	59
II.2.2. Influence de la concentration en ruthénium.....	61
II.2.3. Influence du diol	63
II.3. Caractérisation structurale	63
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	63
II.3.2. Microscopie électronique à haute résolution	65
II.3.2.1 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 250°C.....	65
II.3.2.2 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 300°C.....	66
II.4. Propriétés magnétiques	69
II.5. Conclusion	70
III. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt.....	71
III.1. Formation des nanobâtonnets	71
III.1.1. Schéma réactionnel.....	71

Table de matière

Sommaire

III.1.2. Protocoles expérimentaux	73
<i>III.1.2.1. Synthèse du laurate de cobalt</i>	73
<i>III.1.2.2. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt</i>	73
III.2. Morphologie des nanobâtonnets	74
III.3. Caractérisation structurale	76
III.3.1. Diffraction des rayons X	76
III.3.2. Mesure de la taille moyenne des cristallites	76
III.3.3. Image microscopie haute résolution.....	82
III.4. Propriétés magnétiques.....	84
IV. Conclusion.....	85
Référence bibliographiques du chapitre II	86

Chapitre III : Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

I. Introduction.....	91
II. Mise en évidence d'un enrobage des bâtonnets de cobalt par une couche carbonée.....	93
II.1. Partie expérimentale.....	93
II.1.1. Protocole	93
II.1.2. Méthodes d'analyse de la modification des bâtonnets.....	93
II.1.3. Spectroscopie Raman.....	94
<i>II.1.3.1. Carbone</i>	94
<i>II.1.3.2. Oxyde de cobalt</i>	95
II.2. Traitements menant à l'enrobage par une fine couche de carbone.....	97
II.3. Traitements menant à l'enrobage par une couche épaisse de carbone.....	99
II.3.1. Images MET	99
II.3.2. Spectroscopie Raman.....	101

Table de matière

Sommaire

II.3.3. Diffraction des rayons X.....	102
II.3.4. Microscope électronique en transmission à haute résolution	103
II.4. Traitements menant à une dégradation des bâtonnets de cobalt	106
II.4.1. Images MET	106
II.4.2. Diffraction des rayons X.....	108
II.4.3. Spectroscopie Raman.....	109
II.5. Traitement des nanoparticules de cobalt sphériques dans l'oleylamine.	111
II.6. Bilan sur le traitement des particules de cobalt en milieu organique à haute température	113
III. Etude de l'évolution des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche de matière carbonée lors de traitements thermiques en voie sèche	116
III.1. Diffraction des rayons X en température sous N ₂ (O ₂ <0,1 ppm): étude in-situ	116
III.1.1. Etude des bâtonnets de cobalt non-enrobés.....	117
III.1.2. Bâtonnets enrobés par une fine couche de matière carbonée	119
III.1.3. Bâtonnets enrobés par une couche épaisse de matière carbonée.....	124
III.2. Etude en microscopie électronique : étude ex-situ	127
III.2.1. Evolution morphologique en température des bâtonnets non traités.....	127
III.2.2. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une fine couche de carbone	129
III.2.3. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone.....	130
III.3 Etude en microscopie électronique à haute résolution des bâtonnets traités à 400°C sous N ₂ (O ₂ <0,1ppm)	133
III.4. Etude par spectroscopie Raman des bâtonnets enrobés et traités thermiquement.	137
III.5. Analyses thermo-gravimétriques	139
III.5.1. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt non enrobés	139
III.5.2. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de matière carbonée.....	141

Table de matière

Sommaire

III.5.3. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche épaisse de matière carbonée	143
III.5.4. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone et traités thermiquement à 400°C sous atmosphère N ₂	145
IV. Conclusion du chapitre III	148
Bibliographie de chapitre III	151

Chapitre IV : Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

I. Introduction.....	157
II. Décomposition des acétylacétonates métalliques.....	158
II.1. Nanoparticules d'oxydes métalliques	158
II.2. Nanoparticules métalliques	160
III. Etude de la réactivité de Fe(acac)₃ et de Mg(acac)₂ pour l'enrobage de particules de cobalt.....	162
III.1. Etude préliminaire de la réactivité de Fe(acac) ₃ en phase liquide à haute température	162
III.1.1. Protocole expérimental.....	162
III.1.2. Caractérisation des particules	163
III.1.2.1. Diffraction des rayons X.....	163
III.1.2.2. Microscopie électronique	164
III.1.3. Conclusion.....	168
III.2. Décomposition d'un mélange Co(acac) ₂ /Fe(acac) ₃ en phase liquide à haute température	169
III.3. Etude de la réactivité de Mg(acac) ₂ en phase liquide à haute température	172
III.3.1. Protocole expérimental.....	172
III.3.2. Formation de MgO dans l'oleylamine.....	172

Table de matière

Sommaire

III.3.3. Suivi en température de la formation de MgO dans l'oleylamine.....	174
III.3.4. Effet de l'ajout d'un diol dans l'oleylamine.....	178
III.3.5. Formation de MgO dans le DBE.....	180
III.3.6. Conclusion sur la formation de MgO.....	182
IV. Enrobage de particules de cobalt par une couche de fer ou d'oxyde de fer. ...	183
IV.1. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de Fe(acac) ₃ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine.....	183
IV.1.2. Etude morphologique des particules.....	184
IV.1.3. Caractérisation structurale.....	187
IV.1.3.1. Diffraction des rayons X.....	187
IV.1.3.2. Microscopie électronique à haute résolution.....	189
IV.1.4. Analyses chimiques locales par spectroscopie EELS.....	192
IV.1.5. Estimation du rendement de la réaction d'enrobage.....	198
IV.1.6. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec Fe(acac) ₃ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine.....	200
IV.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de Fe(acac) ₃ dans l'oleylamine pure.....	201
IV.2.1 Protocole expérimental.....	201
IV.2.2. Caractérisation des nanoparticules Co/Fe.....	202
IV.2.3. Analyse EELS.....	208
IV.2.4. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec Fe(acac) ₃ dans l'oleylamine.....	214
V. Enrobage de particules de cobalt par une couche de MgO.	216
V.1. Protocole expérimental.....	216
V.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de Mg(acac) ₂ dans l'oleylamine pure.....	216
V.3. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de Mg(acac) ₂ dans une solution de TeDD/oleylamine dans le DBE.....	222
V.4. Synthèse et discussion.....	222

Table de matière

Sommaire

VI. Conclusion sur l'enrobage de particules de cobalt en utilisant Fe(acac)₃ et Mg(acac)₂.....	224
Bibliographie de chapitre IV	227

Chapitre V : Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

I. Introduction.....	233
II. Synthèse de nanoparticules d'oxydes à partir de nanoparticules d'alcoxydes.....	235
III. Synthèse de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG)	236
III.1. Protocole expérimental	236
III.2. Morphologie des particules d'alcoxyde d'aluminium	236
III.3. Caractérisation de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG).....	239
III.3.1. Analyse par spectroscopie Infra rouge	239
III.3.2. Diffraction des Rayons X	240
III.3.3. RMN	241
<i>III.3.3.1. RMN de la solution.</i>	242
<i>III.3.3.2. RMN du composé solide Al(EG).</i>	244
III.3.4. Analyse thermique.....	246
III.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des alcoxydes d'aluminium obtenus dans l'éthanediol.....	247
III.4.1. Influence de la concentration de l'hydroxyde de sodium.....	247
III.4.2. Influence de la concentration d'Al(acac) ₃	247
III.4.3. Recristallisation de l'Al(EG).....	249
III.4.4. Température de cristallisation de Al(EG).....	250
<i>III.4.4.1. Morphologie de Al(EG)</i>	250
<i>III.4.4.2. Diffraction des Rayons X</i>	253
III.5. Discussion finale.....	254

Table de matière

Sommaire

IV. De l'alcoxyde Al(EG) à l'oxyde d'aluminium Al₂O₃.....	255
IV.1. Calcination de Al(EG).....	256
IV.2. L'Infra rouge	257
IV.3. Diffraction des rayons X	258
IV.4. RMN.....	259
IV.5. Image MET.....	261
IV.6. Adsorption de diazote.....	263
IV.6.1. Les isothermes d'adsorption.....	263
IV.6.2. Cycle d'hystérésis	265
IV.6.3. Partie expérimentale	266
IV.7. Discussion finale.	270
V. Conclusion du chapitre V.....	271
Référence bibliographiques du chapitre V.....	273
Conclusion générale.....	279
ANNEXE	287

**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale :

Le XXI^{ème} siècle sera sûrement classé par les historiens comme celui des nanomatériaux. En effet les nanoparticules sont désormais impliquées dans de nombreuses applications qui couvrent des disciplines aussi variées que l'électronique, le stockage d'information, les télécommunications, les sciences des matériaux, le monde du vivant ...

Les nanoparticules magnétiques, en particulier, trouvent des applications aussi bien dans les nano-biotechnologies que dans les matériaux nanostructurés. Au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets plusieurs axes de recherches s'intéressent à la synthèse et à l'étude des propriétés de nanoparticules magnétiques pour des applications dans le domaine des aimants permanents, de l'électronique de spin ou de la lutte contre le cancer par hyperthermie magnétique. Dans ces différents domaines d'applications les particules métalliques (fer ou cobalt métallique) présentent l'avantage sur les autres composés magnétiques (oxydes) de posséder une aimantation à saturation élevée qui permet d'envisager des performances bien meilleures.

Les méthodes de synthèse de nanoparticules qui sont développées sont des synthèses en phase liquide. Elles sont particulièrement intéressantes car outre leur simplicité de mise en œuvre, elles peuvent, si l'on maîtrise les étapes de nucléation et de croissance, permettre l'obtention de nanoparticules monodisperses avec des formes variées. Le contrôle de la morphologie des nanoparticules est en effet un enjeu très important pour l'utilisation des nanoparticules dans les différentes applications. Les nanobâtonnets sont intéressants pour l'élaboration d'aimants permanents et les particules sphériques sont intéressantes pour des applications dans la biologie ou l'électronique de spin.

La synthèse de nanoparticules magnétiques métalliques de forme contrôlée doit le plus souvent être poursuivie par la croissance en surface des particules d'une couche

Introduction générale

protectrice. Leur facilité à s'oxyder et leur toxicité limitent en effet l'intérêt des nanoparticules magnétiques métalliques de fer ou de cobalt pour des applications biologiques. Un enjeu très important est donc de développer des méthodes d'enrobage de ces particules pour les rendre biocompatibles et insensibles à l'oxydation. Nous verrons aussi dans ce travail l'intérêt des nanobâtonnets de cobalt comme brique de base d'aimants permanents originaux. Dans ce cas aussi la modification de surface des particules de cobalt est nécessaire pour les intégrer dans un procédé de mise en forme qui permettra d'obtenir des matériaux composites avec des fractions volumiques élevées sans dénaturer la forme anisotrope des bâtonnets de base.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte général de synthèse et d'enrobage de particules magnétiques métalliques. Plus précisément il traite de particules de cobalt. Ce métal même si il présente une aimantation plus faible que le fer est plus facile à synthétiser et a la particularité de cristalliser avec différentes structures et des formes variées, isotropes ou anisotropes.

Une autre ambition de ce travail a été de développer la chimie des acétylacétonates métalliques à la fois pour la synthèse de nanoparticules originales mais aussi pour l'enrobage des particules de cobalt synthétisées au préalable. Ces complexes métalliques ont la caractéristique de se décomposer assez facilement dans les solvants organiques à haute température pour donner des particules d'oxyde ou de métal, généralement bien cristallisées. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés plus précisément à la réactivité de trois acétylacétonates métalliques $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans des solvants organiques. La réactivité des « acac » sera le deuxième fil directeur de cette thèse. Les objectifs initiaux étaient d'utiliser ces précurseurs comme source d'enrobage des particules de cobalt. Une partie seulement des objectifs ayant été remplis nous ne présenterons pas dans ce manuscrit l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail. Nous mettrons l'accent sur l'utilisation de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Mg}(\text{acac})_2$ comme précurseurs pour l'enrobage de particules de cobalt dans des solvants organiques à haute température. Dans une deuxième partie, qui sera alors décollée de la première, nous présenterons des résultats sur l'utilisation de $\text{Al}(\text{acac})_3$ comme précurseur de nanoparticules d'alumine.

Introduction générale

Le manuscrit se divise en 5 chapitres :

Le chapitre I est une introduction bibliographique destinée à préciser l'état de l'art sur les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt et d'enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques. Deux axes d'applications de ces nanoparticules sont mis en avant.

Le chapitre II décrit les synthèses des particules de cobalt qui ont été mises en œuvre et qui serviront par la suite pour les expériences d'enrobage. La première partie du chapitre présente une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules isotropes de cobalt synthétisées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine. L'influence des divers paramètres expérimentaux (l'utilisation d'un agent nucléant, la présence d'un diol, température) sera examinée et leur maîtrise permettra d'obtenir des nanoparticules de cobalt isotropes. La deuxième partie présente la synthèse de nanobâtonnets de cobalt par réduction de laurate de cobalt dans un diol.

Les deux chapitres suivants s'intéressent plus précisément à la formation d'un enrobage autour des particules de cobalt. Comme nous avons obtenu les résultats les plus intéressants avec les bâtonnets, notre étude sera essentiellement consacrée à l'enrobage des nanobâtonnets de cobalt.

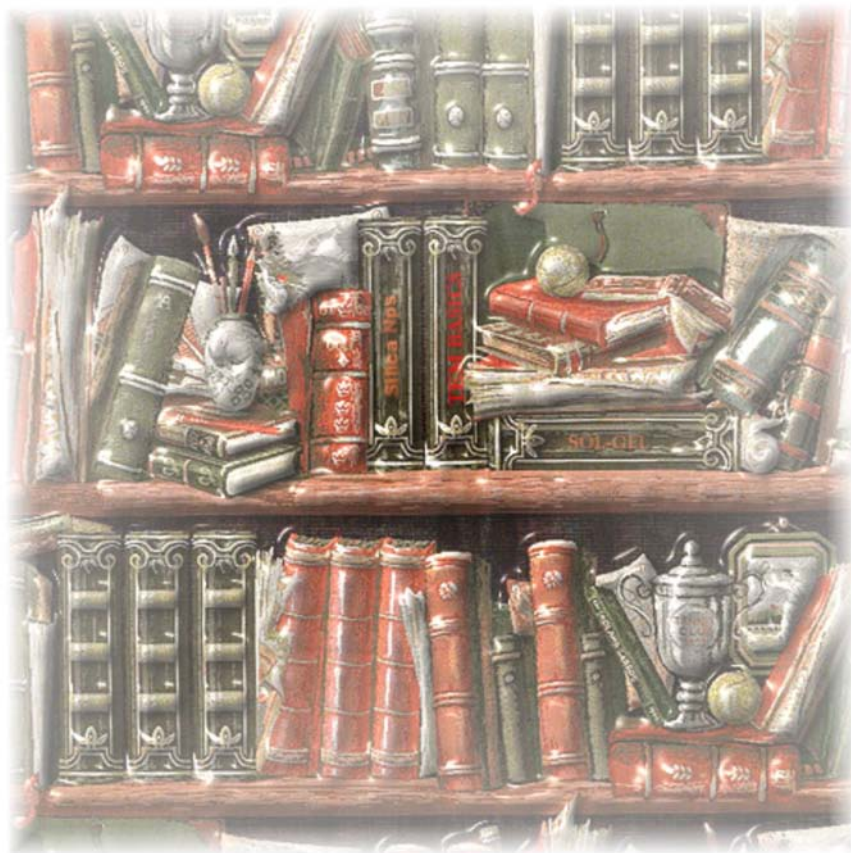
Avant de décrire les conditions d'obtention de nanoparticules enrobées par décomposition des précurseurs acétylacétonates métalliques nous présenterons d'abord, dans le chapitre III, l'étude réalisée sur la réactivité des nanobâtonnets de cobalt seul dans un solvant organique à haute température. Nous présenterons l'influence de certains paramètres expérimentaux sur l'enrobage des particules par une couche de carbone, sur la dégradation de la morphologie et la carburation de ces nanobâtonnets qui ont été suivis par microscopie électronique, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Dans le cas des bâtonnets enrobés une étude en température a été réalisée pour évaluer l'influence de l'enrobage par la couche de carbone sur la stabilité des bâtonnets à haute température.

Introduction générale

La première partie de chapitre IV présente une étude bibliographique sur la décomposition des acétylacétonates métalliques et une étude expérimentale sur la décomposition de l'acétylacétonate de fer et de l'acétylacétonate de magnésium dans un solvant organique (oleylamine ou dibenzyléther) à haute température. L'objectif était de déterminer au préalable les conditions de formation des oxydes de fer et de magnésium. L'analyse des poudres a été effectuée par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie infra-rouge. Dans la deuxième partie de ce chapitre, notre intérêt s'est porté sur l'enrobage des nanoparticules de cobalt en gardant les mêmes conditions expérimentales qui mènent à la formation des oxydes de fer et de magnésium. Les particules de cobalt traitées à haute température dans une solution de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans un solvant organique ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X. Nous avons complété ces études par une analyse EELS de la répartition Co/Fe ou Co/Mg dans ces particules pour préciser la nature de l'enrobage.

Le dernier chapitre (V) fait état d'un travail plus exploratoire où nous avons étudié la cristallisation d'alcoxydes d'aluminium par réaction de l'acétylacétonate d'aluminium dans un milieu polyol basique à haute température. Nous présentons d'abord l'influence des différents paramètres expérimentaux (le solvant, la concentration, la basicité, la température) qui mènent à la formation de particules d'alcoxyde d'aluminium ayant des formes tubulaires originales. Nous avons ensuite calciné cet alcoxyde en voie sèche à haute température pour former des nanoparticules d'alumine. Ces particules ont été caractérisées par microscopie électronique, diffraction des rayons X, et adsorption de gaz.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART.
SYNTHÈSE & ENROBAGE
DES NANOPARTICULES
MÉTALLIQUES MAGNÉTIQUES.



Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

Plan du chapitre :

Chapitre I
*Synthèse et enrobage des nanoparticules
magnétiques métalliques : Etat de l'art*

I. Introduction.....	9
II. Propriétés magnétiques des nanoparticules et applications.....	12
II.1. Propriétés magnétiques	12
II.1.1. Cycle d'hystérésis	12
II.1.2. Origine du phénomène d'hystérésis.....	13
II.1.3. Aimantation à saturation.....	14
II.1.4. Ferromagnétisme et Superparamagnétisme	15
II.2. Anisotropie magnétique	15
II.2.1. L'anisotropie magnétocristalline	16
II.2.2. L'anisotropie de forme.....	16
II.3. Hyperthermie avec des nanoparticules magnétiques	17
II.4. Elaboration d'aimants à base de nanoparticules magnétiques.....	19
II.5. De la nécessité d'enrober les particules magnétiques métalliques	23
III. Synthèses de nanoparticules de cobalt.....	24
III.1. Particules isotropes	24
III.2. Particules anisotropes	29
III.2.1. Décomposition thermique	29
III.2.2. Procédé polyol.....	31
IV. Enrobage de nanoparticules métalliques magnétiques.....	33
IV.1. Introduction	33
IV.2. Passivation de surface par une couche d'oxyde natif.....	34
IV.3. Enrobage par des métaux précieux.....	34
IV.4. Enrobage par une couche de silice	36
IV.5. Enrobage par une couche de carbone.....	40
IV.6. Utilisation des acétylacétonates métalliques	43

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

V. Conclusion du chapitre I.....45

Référence bibliographiques du chapitre I.....46

I. Introduction

Les nanoparticules magnétiques de part leur taille et bien sûr grâce à leurs propriétés magnétiques disposent d'atouts exploitables dans plusieurs domaines comme la biologie, la médecine et la nanoélectronique avec des applications comme aimants nanométriques en tri magnétique de biomolécules ou de cellules [1], sources locales de chaleur en hyperthermie (MFH) [2], agents de contraste en IRM [3], capteurs de biotoxine [4,5], vecteurs de médicaments [6,7] ou encore comme matériau à forte susceptibilité magnétique en microélectronique [8,9]. Leur utilisation comme brique élémentaire de matériaux hybrides nanostructurés se développe également. Leur individualité y est préservée afin de tirer parti, à l'échelle macroscopique, de leurs propriétés originales conférées par leurs dimensions nanométriques [10]. De plus, ces propriétés peuvent être avantageusement modulées par des effets collectifs en fonction de la nature de la matrice et/ou de la densité de nanoparticules.

Parmi les matériaux magnétiques, et au regard des applications citées ci-dessus, on peut distinguer deux catégories : (i) les matériaux relativement stables à l'air et dans les milieux biologiques qui sont généralement des oxydes métalliques ou des alliages contenant des métaux nobles, et (ii) les métaux comme le fer, le cobalt et le nickel (et leurs alliages) qui présentent l'inconvénient de s'oxyder. Les nanoparticules à base de matériaux peu oxydables ne nécessitent pas de précautions particulières quant à leur utilisation. Ainsi, de nombreux efforts de recherche et de développement ont été menés en premier lieu sur des nanoparticules de magnétites (Fe_3O_4) et de maghémites (Fe_2O_3). Cependant, si l'on considère des applications telles que le tri magnétique, la détection de biomolécules, le transport de principes actifs vers un récepteur spécifique ou l'hyperthermie, plusieurs études montrent que les nanoparticules magnétiques métalliques donnent ou donneraient de meilleurs résultats notamment grâce à leur aimantation à saturation M_S plus élevée que celle des oxydes correspondants (Tableau I.1). En nanoélectronique, ce sont leurs propriétés conductrices qui permettent d'envisager de nouvelles applications (en spintronique par exemple) que l'utilisation d'oxydes n'autorise pas. Enfin, le développement de nouveaux aimants permanents à

Chapitre I

base de nanoparticules magnétiques (si possible sans terres rares) est basé sur des matériaux magnétiques à forte anisotropie magnétique et forte aimantation à saturation. Là encore, si l'on compare uniquement les propriétés magnétiques, les nanoparticules d'oxydes métalliques ne peuvent concurrencer les nanoparticules à base de fer et/ou de cobalt.

Malheureusement, la pleine exploitation du potentiel des nanoparticules magnétiques métalliques se heurte à leur instabilité vis-à-vis de l'oxydation. Les stratégies pour palier à cet inconvénient consistent à encapsuler ces nanoparticules dans une couche protectrice, soit individuellement, soit en assemblée.

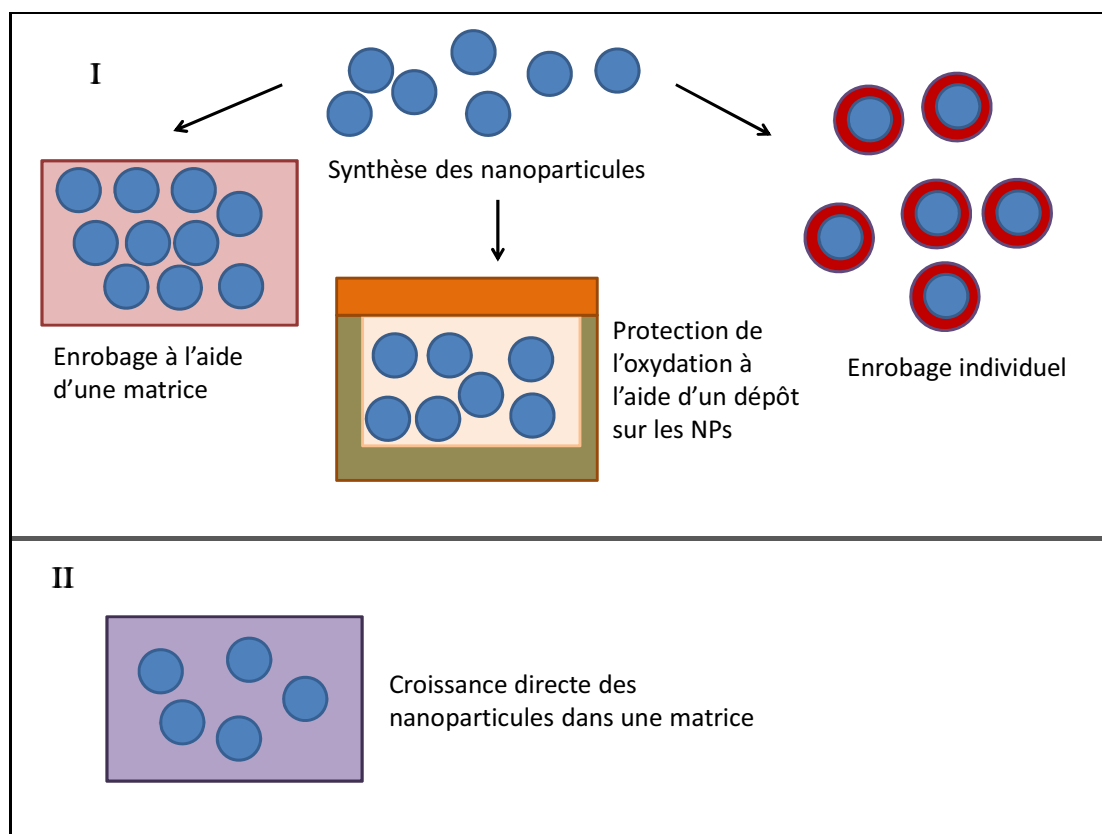


Figure I.1 : Schéma de méthodes d'enrobage de nanoparticules métalliques.

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

La protection d'assemblée de nanoparticules, intégrées par exemple dans des dispositifs technologiques, peut se faire facilement par confinement à l'aide d'un dépôt recouvrant l'ensemble, dépôt en général obtenu par des méthodes physiques (sputtering, évaporation) [11]. On obtient aussi des assemblées de nanoparticules protégées de l'oxydation en les faisant croître directement dans une matrice protectrice [12]. Enfin, une alternative consiste à enrober individuellement des nanoparticules préformées de façon à produire des objets uniques et stables, utilisables à la fois en biologie ou comme briques élémentaires dans des dispositifs technologiques ou pour des matériaux hybrides. Cette dernière stratégie permet ainsi d'avoir des objets individuels de type cœur/coquille et d'optimiser les propriétés de ces 2 couches de manière quasiment indépendante l'une de l'autre. Elle se base généralement sur des méthodes de synthèse par voie chimique qui mettent en jeu des précurseurs de la couche d'enrobage et une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques métalliques. C'est cette approche que nous avons adoptée pour développer un enrobage de nanoparticules de cobalt.

Dans ce chapitre introductif sur l'enrobage de nanoparticules magnétiques et métalliques, nous mettons tout d'abord en relation les propriétés magnétiques et les applications liées à ces objets de façon à bien comprendre quelles sont les propriétés physiques et chimiques à préserver avec un enrobage. Dans cette première partie, nous focalisons la présentation sur deux applications activement développées au LPCNO : l'hyperthermie et l'élaboration d'aimants permanents sans terres rares. Dans la seconde et la troisième partie, nous présentons l'état de l'art sur la synthèse de nanoparticules métalliques magnétiques puis sur les principales méthodes d'enrobage par voie chimique en fonction de la nature de la couche protectrice.

II. Propriétés magnétiques des nanoparticules et applications

II.1. Propriétés magnétiques

Nous allons commencer par indiquer les informations que peuvent apporter le cycle d'hystérésis de particules magnétiques, avant de nous intéresser aux propriétés magnétiques des particules métalliques magnétiques. Etant donnée la gamme de taille qui nous intéresse, nous ne discuterons que des propriétés des nanoparticules magnétiques monodomaines, *i.e.* avec une seule orientation commune pour tous les moments magnétiques atomiques au sein d'une même nanoparticule. Ceux-ci auront par conséquent un comportement collectif vis-à-vis d'une excitation magnétique extérieure.

II.1.1. Cycle d'hystérésis

La mesure de l'aimantation du matériau en fonction du champ appliqué permet de déterminer les propriétés magnétiques du matériau. Le cycle d'hystérésis est obtenu en mesurant l'aimantation du matériau sous l'application d'un champ magnétique décroissant puis croissant. Il permet de définir les principaux paramètres qui définissent les propriétés magnétiques des matériaux : **l'aimantation à saturation M_s** est l'aimantation maximale du matériau ($H \rightarrow \infty$), c'est une propriété intrinsèque du matériau, **l'aimantation rémanente M_R** est l'aimantation résiduelle après coupure du champ appliqué (aimantation quand $H = 0$), et le **champ coercitif H_C** est le champ à appliquer afin de retrouver une aimantation nulle du matériau ($M = 0$), le **champ d'anisotropie H_S** correspond au champ de fermeture du cycle (champ de saturation pour lequel $M \approx M_S$). [13]

Chapitre I

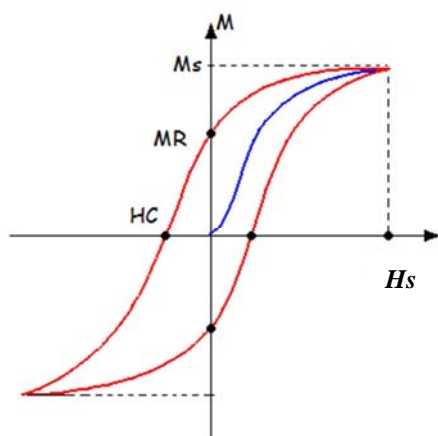


Figure I.2 : Cycle d'aimantation obtenu pour une particule multidomaine. M_R et M_s correspondent respectivement à l'aimantation rémanente et à saturation, et H_c et H_s au champ coercitif et de saturation.

II.1.2. Origine du phénomène d'hystérésis

Les mécanismes qui gouvernent ce phénomène d'hystérésis sont de nature différente pour les matériaux massifs et les particules monodomaines.

Matériaux massifs

Les matériaux massifs ferromagnétiques se présentent en configuration poly-domaines. Le phénomène d'hystérésis est dû à des déplacements irréversibles des parois [13]. En effet pour un matériau initialement non aimanté, sous l'effet d'un champ croissant, le processus d'aimantation peut se décomposer en trois étapes :

- D'abord pour les faibles champs, une augmentation de l'aimantation par des modifications réversibles telles que des rotations des moments de faibles amplitudes et des déformations et déplacements de parois ;
- Puis l'augmentation de l'aimantation se fait par des déplacements de parois irréversibles dus à des ancrages sur des défauts ;
- Et enfin, l'aimantation atteint la saturation, avec la disparition des parois puis la rotation des moments magnétiques pour s'orienter selon la direction du champ externe.

L'irréversibilité du processus d'aimantation aux champs élevés est responsable du cycle d'hystérésis. Lors de la décroissance du champ extérieur, le matériau garde en mémoire la direction de ce champ. Donc à champ nul, il subsiste une aimantation rémanente. Un champ supplémentaire, champ coercitif, est nécessaire pour vaincre cette aimantation.

Chapitre I

Particules monodomaines

Dans le cas des particules monodomaines, les parois étant inexistantes par définition, le phénomène d'hystérésis ne peut pas être dû seulement aux retournements d'aimantation des particules [14]. Un champ minimum est nécessaire pour vaincre l'énergie d'anisotropie (magnétocristalline, de forme, de surface...) de la particule qui tend à conserver l'aimantation de la particule dans la direction dite de facile aimantation. Les cycles d'hystérésis pour des particules monodomaines sont caractérisés par des aimantations rémanentes et des champs coercitifs élevés par rapport à ceux des matériaux massifs, ce qui en fait leur attrait.

II.1.3. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation des métaux comme le fer, le cobalt et leurs alliages, est beaucoup plus élevée que celle des oxydes de fer (voir Tableau I.1) d'où un intérêt certain pour préserver le caractère métallique des nanoparticules. En effet, leur oxydation partielle (oxydation de la surface) ou à cœur, va induire une dégradation de leurs propriétés magnétiques.

	Fe	Co	Ni	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4
Réseau cristallin ^a	c.c	h.c	c.f.c	spinelle	spinelle
$M_s(\text{emu}/\text{cm}^3)$ à 300K	1710	1400	485	70-80	90-92
$M_s(\text{emu}/\text{g})$	220	162	55		
$T_c(^{\circ}\text{C})$	770	1120	358	600	580
Ha (Oe)	550	5800	130		
Axe de facile aimantation	[100]	[001]	[111]		

^acc : cubique centré ; hc : hexagonal compact ; cfc : cubique faces centrées

Tableau I.1 : principales données magnétiques des métaux purs : Fer, Cobalt, Nickel et des oxydes de fer, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 .

M_s : aimantation à saturation ; T_c : température de Curie ; Ha : champ d'anisotropie magnétocristalline [15].

Chapitre I

II.1.4. Ferromagnétisme et Superparamagnétisme

Au-dessus de la température de Curie, un matériau ferromagnétique massif, en absence de champ magnétique extérieur, s'organise en domaines magnétiques, séparés par des parois de Bloch. Dans chaque domaine il existe une résultante magnétique caractérisée par une direction spécifique dite direction de facile aimantation. Lorsque le matériau n'est pas aimanté la somme vectorielle de tous ces macromoments magnétiques est nulle. Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, le matériau s'aimante. Le domaine magnétique possédant un vecteur d'aimantation parallèle à la direction du champ s'agrandit au détriment des autres. La figure I.3 présentée ci-dessous explique le phénomène d'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

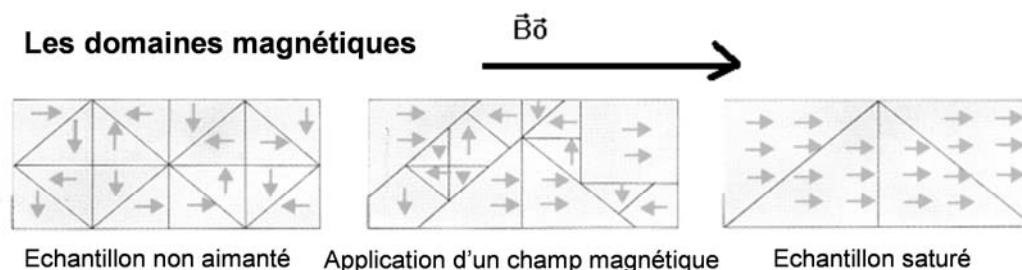


Figure I.3 : Aimantation d'un matériau ferromagnétique. [16]

Lorsque la taille du domaine magnétique est réduite à quelques dizaines de nanomètres ou à quelques nanomètres, la création de parois de Bloch devient très coûteuse en énergie. Le matériau va alors préférer s'organiser en monodomaine magnétique. L'orientation du vecteur d'aimantation total de ce domaine, en dessous de la température d'ordre ferromagnétique, va alors fluctuer sous l'effet de l'agitation thermique autour de sa direction de facile aimantation. Il en résulte une aimantation nulle. C'est le phénomène de superparamagnétisme.

II.2. Anisotropie magnétique

Pour garder les propriétés de ferromagnétisme des nanoparticules à température ambiante et éviter le phénomène de superparamagnétisme, il est possible d'augmenter la barrière d'énergie en augmentant l'anisotropie magnétique des particules. Il existe

Chapitre I

différentes sources d'anisotropie dont celle provenant de la structure des particules dite anisotropie magnétocristalline, et celle induite par la forme dite anisotropie magnétostatique.

II.2.1. L'anisotropie magnétocristalline

Pour un cristal ferromagnétique, selon sa symétrie cristalline, en raison du couplage spin-orbite, les spins des atomes le constituant s'orientent de façon à induire sur certains axes cristallographiques des directions d'aimantation privilégiées dites directions de facile aimantation (Figure I.4). Pour le cobalt en symétrie hexagonale, l'axe de facile aimantation est suivant la direction $[0001]$ tandis que pour le nickel en symétrie cubique, les directions $\langle 111 \rangle$ sont les directions de facile aimantation.

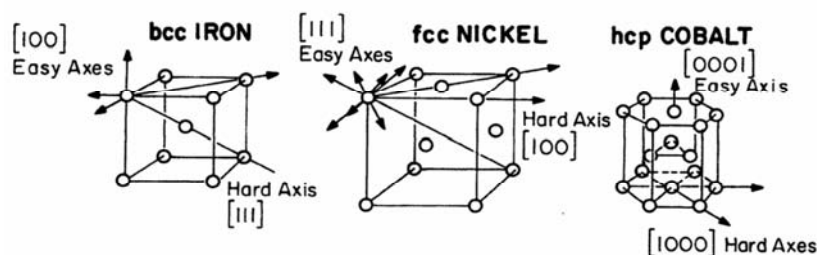


Figure I.4 : Axes de facile aimantation du cobalt hexagonal, du nickel cubique à faces centrées et du fer cubique centré.

II.2.2. L'anisotropie de forme

Le champ démagnétisant est le champ créé sur un système et qui s'oppose à sa propre aimantation. L'énergie dipolaire E_d est issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Elle dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon et est à l'origine de ce qu'on appelle l'anisotropie magnétostatique. Ainsi, la minimisation de l'énergie du système conduit à la situation suivante : dans tout système ouvert, non sphérique, et possédant une aimantation résultante non nulle, celle-ci tend à s'aligner selon la plus grande dimension [17].

Chapitre I

Pour un ellipsoïde de révolution uniformément aimanté, l'énergie dipolaire s'écrit :

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_a \cos^2 \theta + N_b \sin^2 \theta) \cdot V$$

où M_s est l'aimantation à saturation, V le volume de la particule, N_a et N_b sont les coefficients du champ démagnétisant respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de facile aimantation et θ est l'angle entre l'aimantation de la particule et son grand axe. Dans le cas d'un fil ou d'un ellipsoïde allongé, la direction de facile aimantation est le grand axe de la particule (dans le cas idéal d'un fil infini : $N = 0$ pour l'axe du fil et $N = 0,5$ pour les directions perpendiculaires). Cette énergie est proportionnelle au carré de l'aimantation à saturation M_s^2 ; elle est souvent dominante par rapport aux autres sources d'anisotropie et impose de ce fait la direction de l'aimantation à l'équilibre en l'absence de champ extérieur.

II.3. Hyperthermie avec des nanoparticules magnétiques

Une première application des particules magnétiques monodomaines développée au LPCNO est l'hyperthermie magnétique pour le traitement des cancers. Placées dans un champ magnétique, des nanoparticules fixes s'aimantent, leurs moments s'alignant progressivement suivant la direction du champ magnétique par rotation cohérente des moments (particules monodomaines). Pour ces processus d'aimantation irréversibles, la présence d'une hystérésis indique des pertes énergétiques dissipées dans l'environnement des nanoparticules sous forme de chaleur. La puissance spécifique absorbée (SAR) par les nanoparticules placées dans un champ magnétique alternatif, d'amplitude H_{max} et de fréquence f , peut-être simplement résumée par :

$$\mathbf{SAR} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{f}$$

avec A l'aire du cycle d'hystérésis observé pour ces conditions d'excitation (H_{max} et f). Pour maximiser cette puissance, l'aire du cycle d'hystérésis doit donc être maximale. Or

Chapitre I

celle-ci dépend à la fois des propriétés des nanoparticules étudiées et des paramètres du champ magnétique appliqué [18].

Il a été montré expérimentalement que les nanoparticules monodomaines présentent un fort potentiel pour l'hyperthermie. Leur cycle d'hystérésis dépend à la fois de paramètres externes tels que la température T , le champ appliqué (H_{max} et f) et les propriétés intrinsèques des nanoparticules [19,20]. Sa forme exacte, et donc son aire A , ne peut être rigoureusement déterminée que par calculs numériques. Deux cas limites sont pourtant connus et approximés soit par un cycle de Stoner-Wohlfarth [21], idéalement à température nulle ou fréquence d'excitation infinie, soit par une fonction de Langevin, idéalement encore à température infinie ou fréquence nulle (Figure I.5).

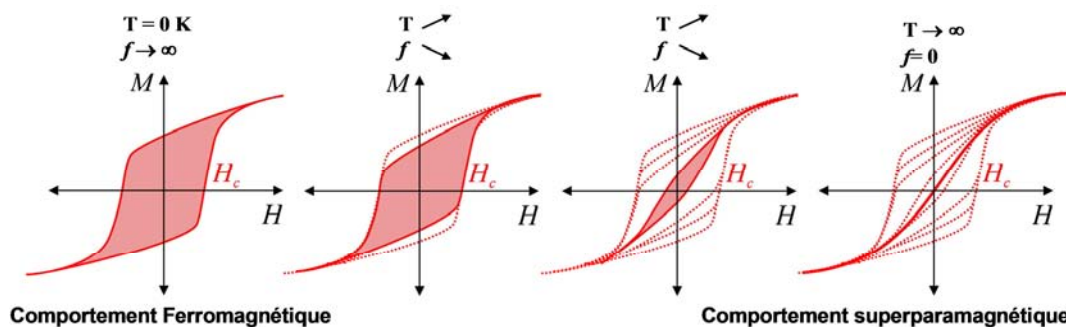


Figure I.5 : Schéma d'évolution des cycles d'hystérésis avec la température et la fréquence de l'excitation magnétique alternative. Les cycles évoluent progressivement d'un comportement ferromagnétique décrit par un modèle de Stoner-Wohlfarth vers un comportement superparamagnétique décrit par une fonction de Langevin.

Les matériaux à fort potentiel pour l'hyperthermie sont donc des nanoparticules monodomaines à forte aimantation à saturation M_S et, si possible, avec un champ coercitif H_C adapté à la valeur H_{max} de l'excitation magnétique alternative extérieure (en général proche de 30 mT). Le cobalt et ses alliages avec le fer sont par conséquent des matériaux de choix pour cette application. Le champ coercitif des nanoparticules est de plus facilement ajustable en jouant sur la taille et la forme de celles-ci. Pour avoir des coercitifs faibles avec le cobalt, il est cependant préférable d'utiliser des nanoparticules sphériques plutôt que des particules anisotropes dont l'aimantation est plus difficile à retourner.

Chapitre I

II.4. Elaboration d'aimants à base de nanoparticules magnétiques

Une deuxième application des particules magnétiques développée au LPCNO est le développement d'aimants permanents à base de nanoparticules de métaux de transition.

La technologie des aimants permanents a fait des progrès considérables tout au long du 20^{ème} siècle : les alliages "AlNiCo" développées dans les années 40/50 ont été progressivement remplacés par des ferrites hexagonales pour les applications à bas coûts et surtout par des composés à base de terres rares pour les aimants les plus performants. Les composés "SmCo" ont été développés dans les années 60-70 et ont un intérêt pour les applications hautes températures. Les composés "NdFeB" ont été développés dans les années 80 et sont les aimants qui présente le meilleur rapport performance/coût à température ambiante.

Les terres rares (lanthanides), pourtant présentes dans de nombreux gisements en Chine, Russie, Etats-Unis, Australie..., sont produites (séparation à partir du minerai) presque exclusivement par la Chine à raison de 1200t/an (97% de la production minière mondiale est faite en Chine, qui possède 36% des réserves mondiales). Les Etats-Unis et la Russie possèdent respectivement 13 et 19%, mais n'extraient pas ou ont abandonné l'extraction des terres rares pour des raisons écologiques [22].

Cette position de monopole de la Chine pose la question de l'approvisionnement en matières premières et de la dépendance des pays industrialisés et notamment européens vis-à-vis d'un seul pays. L'exemple du dysprosium développé récemment dans l'Actualité Chimique [22] illustre bien la question. *« Le dysprosium est un élément utilisé pour la fabrication de lasers, de barres de contrôle dans le nucléaire et entre dans les matériaux pour le stockage de l'information (disques durs). Lorsque le dysprosium remplace 6% du néodyme dans les aimants néodyme-fer-bore, il renforce considérablement les propriétés exigées pour la fabrication des moteurs des véhicules hybrides. Or le prix du dysprosium, produit à 100t/an, est passé de 15,5 \$ en 2003 à 290 \$/Kg en 2010. Cette application nécessite 100g de dysprosium par véhicule et*

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

conduirait Toyota à utiliser la totalité de la production actuelle pour construire les deux millions de véhicules par an annoncés dans son plan de développement. Cela montre que la substitution des véhicules à moteurs thermiques – un milliard dans le monde- par des véhicules hybrides n'est pas convenable avec une production de dysprosium, déclarée stratégique par la Chine, aussi limitée. » Le même constat pourrait être fait pour le développement de l'énergie éolienne qui nécessite des aimants performants pour la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique.

Pour briser le monopole de la Chine, les pays industrialisés dont l'Union Européenne finance des programmes de recherches pour développer des nouveaux matériaux sans terre rare répondant aux besoins spécifiques de chaque utilisation. Pour fabriquer des aimants performants sans terres rares des solutions de rupture technologique sont nécessaires [23]. Une solution qui a été envisagée au sein du projet *Magafil* financée par l'ANR et rassemblant quatre laboratoires français (LPCNO, LLB, ITODYS et LPMTM) consiste à développer des matériaux à base de nanoparticules magnétiques de forme anisotrope. Un matériau composite constitué d'une fraction volumique de l'ordre de 50% de nanoparticules magnétiques, de rapport d'aspect élevé et assemblées en faisceau parallèle, de diamètre nanométrique avec une forte aimantation à saturation pourrait présenter à la fois une forte aimantation rémanente et un champ coercitif élevé. La Figure I.6 représente les cycles d'hystérésis d'assemblées de nanobâtonnets magnétiques en fonction de leur distribution d'orientation par rapport à la direction du champ magnétique de la mesure. La situation la plus favorable pour former un aimant permanent est d'avoir le cycle le plus ouvert qui est obtenu avec les bâtonnets parallèle au champ [24]. La Figure I.7 situe les matériaux composites basés sur une assemblée de particules magnétiques anisotropes (fils ou bâtonnets) de cobalt dans le panorama des aimants permanents [24]. Les meilleurs aimants sont ceux qui présentent à la fois la plus forte induction rémanente B_R et le champ coercitif H_{CM} le plus élevé. On voit que de tels matériaux sont potentiellement intéressants car ils remplissent un gap entre les matériaux « AlNiCo » et les ferrites d'une part et les aimants à base de terres rares, d'autre part.

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

Pourquoi de telles performances sont attendues avec des particules magnétiques anisotropes de cobalt de fer ou d'alliages fer-cobalt ?

Comme nous l'avons vu, l'aimantation à saturation des métaux 3d est très élevée. On peut donc espérer des aimantations rémanentes élevées mais à condition d'avoir une barrière d'énergie qui empêche le retournement de l'aimantation. Cette barrière d'énergie provient de l'énergie magnétostatique dans les nanoparticules de forme anisotrope. Si on considère le cas idéal d'une particule anisotrope de rapport d'aspect infini et d'aimantation à saturation M_S pour laquelle le retournement de l'aimantation se produit selon un processus uniforme le champ coercitif s'écrit comme :

$$\mathbf{H_C} = \mathbf{M_S/2} \text{ (unités SI) ou } \mathbf{2\pi M_S} \text{ (unités c.g.s.)}$$

On comprend alors l'intérêt d'utiliser des particules anisotropes de métaux magnétiques. Leur forte aimantation est la garantie d'avoir à la fois une aimantation rémanente et un champ coercitif élevés.

En fait l'anisotropie de forme des inclusions de cobalt-nickel dans les alliages « AlNiCo », développés dès les années 40 était déjà à l'origine de leur caractère magnétique dur. Toutefois la maîtrise des procédés de synthèse de nanoparticules métalliques à base de cobalt acquise ces dernières années qui seront détaillée plus loin laisse envisager un renouveau des aimants basés non pas sur la composition chimique des particules mais sur leur forme anisotrope avec des performances supérieures à celles des aimants AlNiCo.

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

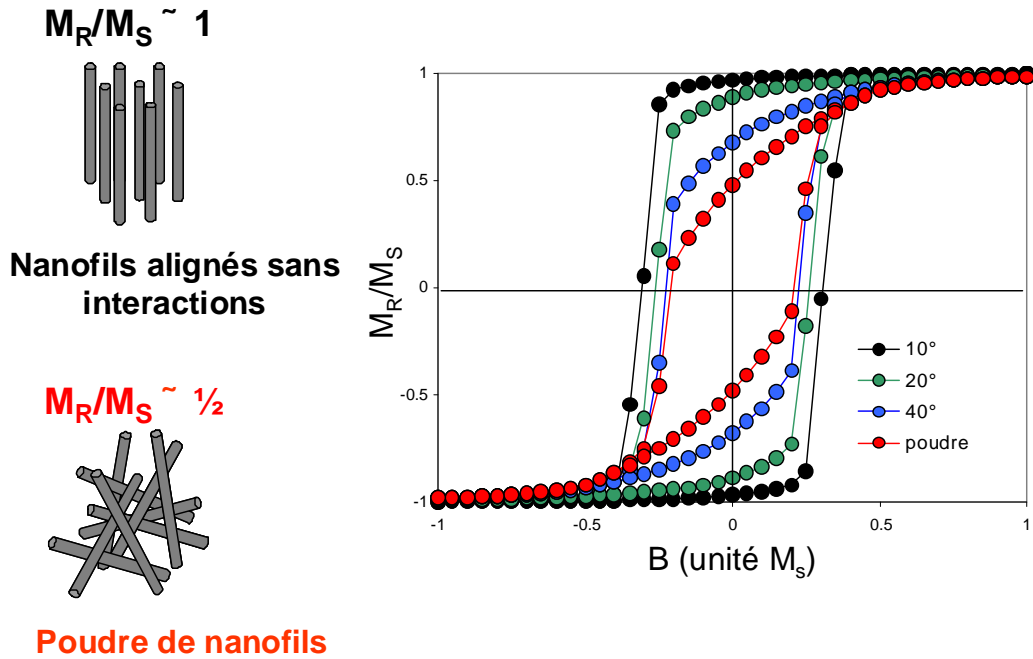


Figure I.6 : Cycles d'hystérésis d'assemblées de nanofils magnétiques en fonction de la distribution des axes de facile aimantation avec la direction du champ magnétique appliqué pour la mesure.

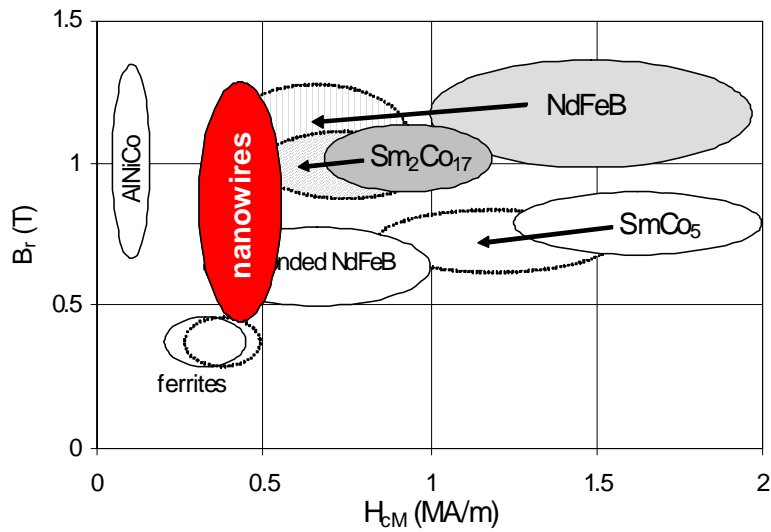


Figure I.7 : Panorama des aimants permanents incluant des matériaux composites à base de nano fils magnétiques.

II.5. De la nécessité d'enrober les particules magnétiques métalliques

Pour les deux applications décrites les particules magnétiques de fer ou de cobalt présentent donc l'avantage d'une forte aimantation laissant espérer des performances supérieures aux autres composés magnétiques. L'optimisation des propriétés physiques est liée au contrôle de la taille et de la forme des particules. Dans les deux cas l'utilisation de particules métalliques nécessite toutefois de les enrober.

- Pour les particules destinées aux applications biologiques et en particulier à l'hyperthermie magnétique il est nécessaire de protéger les particules métalliques de l'oxydation par les milieux biologiques.
- En ce qui concerne les particules métalliques anisotropes dont nous avons vu qu'elles pouvaient être des briques de base prometteuses pour l'élaboration d'aimants permanents l'enrobage peut avoir plusieurs fonctions. Un matériau composite à base de nanoparticules anisotropes aura les propriétés d'aimants si la fraction volumique des particules magnétiques est suffisante pour avoir une aimantation volumique importante. Cela suppose de mettre en œuvre des méthodes de mise en forme pour viser des fractions volumique de l'ordre de 50%. Mais ces méthodes de mise en forme doivent absolument préserver la forme anisotrope des particules pour conserver le caractère magnétique dur du matériau final. Une solution peut être d'enrober les particules d'une fine couche inorganique qui jouera le rôle de barrière de diffusion lors de la mise en forme des particules anisotropes.

III. Synthèses de nanoparticules de cobalt

Dans ce travail nous nous sommes exclusivement intéressés aux nanoparticules de cobalt. Le cobalt présente une aimantation inférieure au fer mais présente l'avantage d'être beaucoup plus facilement synthétisés par les méthodes en phase liquide car moins électropositifs. Un intérêt du cobalt vient de la richesse structurale et des propriétés magnétiques associées. Le cobalt est connu principalement sous deux variétés cristallines : β , de structure hexagonal compact (hcp) et α , de structure cubique à faces centrées (cfc). D'après le diagramme de phase, la phase hexagonale est stable à température ambiante et le reste jusqu'à 420°C [25]. Toutefois il est assez fréquent d'obtenir le cobalt sous forme cubique à température ambiante ; ceci peut s'expliquer par la très faible énergie libre associée à la transformation de phase entre les deux empilements compacts. La conséquence de cette richesse structurale est la grande variété morphologique des particules de cobalt qu'il est possible de synthétiser en phase liquide. A cette richesse structurale et morphologique sont associées des propriétés magnétiques différentes : particules magnétiques « douces » lorsqu'elles ont une forme sphérique et cristallisent dans la phase cfc, particules magnétiques « dures » pour les particules cristallisant dans la phase hcp et présentant une forme anisotrope. Dans ce paragraphe nous passons en revue les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt en distinguant les méthodes menant à des particules isotropes et anisotropes.

III.1. Particules isotropes

Murray et al. ont préparé des nano-cristaux de cobalt de structure hexagonale à partir d'une solution contenant de l'acétate de cobalt tetra-hydraté, de l'acide oléique et de la trioctylphosphine (TOP) dans le diphényléther (DPE). Une solution de 1,2-dodecanediol, l'agent réducteur, dans le DPE, est injectée à 200°C sous azote. Le mélange est chauffé à 250°C pendant 20 min. Les particules de cobalt métallique obtenues sont isotropes et monodisperses. Leur taille est ajustable dans le domaine 3-13nm en jouant sur les quantités d'agents stabilisant (acide oléique et TOP). Enrobées

Chapitre I

de tensioactifs, elles forment un réseau hexagonal sur la grille de microscopie après évaporation du solvant. On doit noter toutefois que le diagramme de diffraction X de ces particules de cobalt présente, un élargissement important de la raie [10-1] qui se traduit par une quantité importante de fautes d'empilement dans la structure hexagonale [26].

Par des procédés en phase liquide il est fréquent de synthétiser des particules de cobalt cristallisant dans une phase qui n'est pas connue à l'état massif notée ϵ -Co. Il s'agit d'une structure isomorphe de la phase β du manganèse (β -Mn) [27]. Cette phase a été obtenue par des procédés en phase liquide organique à des températures assez hautes. Des nanoparticules de ϵ -Co de taille moyenne comprise entre 3 et 17 nm ont été préparées par la décomposition de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans l'orthodichlorobenzène anhydre à 180°C sous argon en présence d'acide oléique, d'acide laurique et de trioctylphosphine. En utilisant le même précurseur, M.G. Bawendi et al. [28] ont aussi obtenu des particules ϵ -Co dans le toluène en présence d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) sous atmosphère inerte à 110°C. Les images MET montrent des particules sphériques de diamètre moyen 20 nm. Le diagramme de DRX montre une structure différente des 2 structures déjà connues, cfc et hcp (Figure I.8). Le paramètre de maille de ϵ -Co est $a=6.097 \pm 0,001 \text{ \AA}$ qui est proche de celui du β -manganèse (6,2 Å). La maille contient 20 atomes de cobalt divisés en deux types : types I (12 atomes), types II (8 atomes) qui diffèrent par leur coordination locale. Dans une structure compacte, le cobalt a 12 atomes voisins, tandis que dans la structure ϵ -Co, il a seulement 3 atomes voisins pour le cobalt type I et 8 atomes pour le type II. Ceci montre bien que le ϵ -Co est moins dense que le cobalt hcp (8,836 g.cm⁻³) et le cobalt cfc (8,788 g.cm⁻³) avec une densité de 8,635 g.cm⁻³. La décomposition thermique de $\text{Co}(\text{CO})_8$ dans le dichlorobenzène en présence d'oleylamine et le triphényle phosphine (TPP) à 220°C sous Ar donne des particules sphériques de Co qui varient entre 3-7 nm. La structure des particules de cobalt obtenues est la phase ϵ -Co ; cette phase chauffée à 500°C sous une atmosphère d'Ar contenant 5% de H₂ pendant 3h se transforme en phase fcc [29].

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

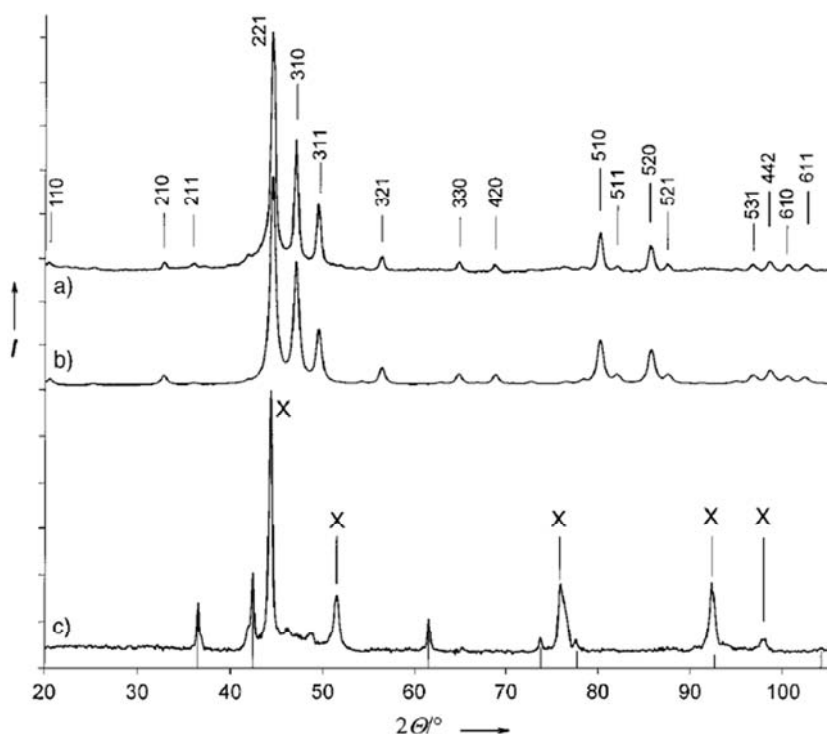


Figure I.8 : Diagramme de diffraction des rayons X de ϵ -Co, a) expérimental, b) calculé, c) après traitement à 500°C, les raies de Co fcc sont indexées par le symbole « x » [28].

Des nanoparticules de cobalt ont aussi été préparées par injection d'acétate de cobalt à la température d'ébullition d'une solution basique d'un polyol (triéthylène glycol ou tétraéthylène glycol) en présence d'oléate de sodium ou d'acétate de sodium. Suivant les conditions de synthèse (solvant et surfactant), différentes structures et taille moyenne ont été obtenues : ϵ -Co (11 nm), hcp (20nm) et fcc (10nm) [30].

La réaction de CoCl_2 anhydre avec l'acide oléique dans le dioctyléther à 200°C donne plusieurs tailles de nanoparticules de cobalt sphériques dont le diamètre varie entre 2-6 nm et 7-11 nm suivant le surfactant ajouté. La phase ϵ -Co est obtenue pour des particules de 9 nm. Ces particules, traitées à 300°C sous une atmosphère Ar/H_2 , adoptent la structure hcp. L'augmentation de la température du traitement thermique augmente le diamètre des particules de cobalt et change la structure pour un mélange hcp et fcc [31].

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

La décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou de $\text{Co}(\text{oléate})_2$ dans un éther à haut point d'ébullition, en présence de surfactants comme l'oleylamine, l'acide oléique ou le trioctylphosphine oxide (TOPO) à 180°C - 300°C pendant 60-180 min, donne des nanoparticules de cobalt de 10-15 nm suivant les conditions de synthèse. L'excès d'oxygène durant la réaction sous atmosphère ambiante, peut oxyder complètement les particules de cobalt et former Co_3O_4 . L'analyse magnétique de ces nanoparticules donne des valeurs de M_s à 35 emu/g et un champ coercitif de 500 Oe [32].

L'équipe de B. Chaudret a montré la possibilité d'obtenir des nanoparticules de cobalt par réduction du complexe $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ sous atmosphère de dihydrogène. Les nanoparticules sont obtenues de taille variable en jouant sur le solvant et la nature de l'agent stabilisant dans la solution. Dans l'anisole en présence de polyphényloxyde (PPO) les particules synthétisées présentent une taille moyenne de 4,2 nm. Dans le THF en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) les particules synthétisées présentent une taille moyenne de 1,4 nm. L'étude structurale de ces nanoparticules a montré une évolution de la structure hcp pour les particules les plus grosses à une structure polytétraédrique pour les plus petites [33].

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

Précurseur	solvant	T(°C)	tensioactifs	Structure	Taille	[Réf]
Co(acétate). 4H ₂ O	Diphénylether	250°C	-a. oléique -TOP	hcp	3-13 nm	[26]
Co ₂ (CO) ₈	o-dichlorobenzène	180°C	-a.oléique, -a.laurique -trioctyl phosphine	ε-Co	3-17 nm	[27]
Co ₂ (CO) ₈	toluène	110°C	oxyde de trioctylphosphine	ε-Co	20 nm	[28]
Co(CO) ₈	dichlorobenzène	220°C	- oleylamine - TPP	ε-Co	3-7 nm	[29]
l'acétate de cobalt	- triméthylène glycol - tetra éthylène glycol	ébullition	- oléate de sodium - acétate de sodium	- ε-Co - hcp	11 nm 20 nm	[30]
CoCl ₂	dioctylether	200°C	a.oléique	ε-Co	2-6 nm 7-11nm	[31]
Co ₂ (CO) ₈ Co(CH ₃ COO) ₂ Co(oleate) ₂	éther	180°C- 300°C	-Oleylamine, -a.oléique -TOPO	-----	10-15 nm	[32]
Co (η ³ -C ₈ H ₁₃) (η ⁴ -C ₈ H ₁₂)	- anisole - THF		- PPO - PVP	- hcp - polytétra édrique	- 4,2 nm - 1,4 nm	[33]

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes de synthèses des nanoparticules de cobalt.

Chapitre I

III.2. Particules anisotropes

III.2.1. Décomposition thermique

Des nanodisques de cobalt ont été synthétisés par Alivisatos et al. [34] par décomposition du complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'acide oléique (AO) et de TOPO dans l'orthodichlorobenzène (DCB). Le complexe organométallique est injecté dans une solution d'AO et de TOPO dans le DCB portée à ébullition sous atmosphère inerte d'argon. Les nanodisques de 4 nm d'épaisseur et de 30 nm de diamètre se forment dans les premiers stades de la réduction avant de se transformer en particules sphériques lorsque la réduction n'est pas stoppée. La formation des nanodisques est favorisée lorsque l'on utilise comme surfactant un mélange de TOPO et d'amine à longue chaîne carbonée. En augmentant la concentration des surfactants ou en injectant les amines en même temps que le complexe organométallique, on augmente la proportion des nanodisques. Les dimensions (épaisseur×diamètre) dépendent du temps de réaction après l'injection des complexes et du rapport entre les précurseurs organométalliques et les surfactants. Les tailles moyennes peuvent ainsi varier de 2×4 nm à 4×90 nm. Ces particules cristallisent dans la phase hexagonale compacte. La coordination spécifique des fonctions amines sur les faces (00.1) est supposée être à l'origine de la croissance de ces particules puisqu'elle aide à la formation de ces faces.

Des nanoparticules de cobalt colloïdales sous forme de petites aiguilles de structure hcp et de diamètre moyen 30nm sont obtenues par la réaction de $\text{Co}(\text{acac})_3$ avec le 1,2-hexadecanediol dans l'octyl éther à 290°C. D'autres morphologies, des nano-filaments et des nano-fleurs, peuvent être obtenues en ajoutant des surfactants comme l'oleylamine et l'acide oléique [35].

Des bâtonnets et des fils de cobalt [36,37] ont été obtenus par la réduction du complexe $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ dans l'anisole sous pression de dihydrogène en présence d'un mélange d'amine et d'acide carboxylique en proportion équivalente. Les dimensions des particules sont homogènes. Elles varient selon la nature du mélange des surfactants de 5 à 10 nm pour le diamètre et de 40 à 120 nm pour la longueur. La

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

longueur des chaînes alkyles des tensioactifs contrôle le rapport d'aspect et l'organisation de ces particules. Une augmentation de la concentration d'acide provoque la formation de nanofils plus longs. Les études du mécanisme réactionnel montrent que dans une première étape, des nanoparticules sphériques sont formées, ce qui pourrait être l'étape de nucléation ou une indication pour un mécanisme de coalescence orientée. La présence de dihydrogène dans cette synthèse est aussi déterminante pour former ces bâtonnets. Les auteurs supposent que le dihydrogène entraîne la décooordination des carboxylates à la surface des particules et permet ainsi leur coalescence et leur croissance. Ils suggèrent aussi la possibilité qu'il se forme dès le début de la réaction des carboxylates de cobalt stables, dont la décomposition lente nécessite la présence de dihydrogène et alimente ensuite la croissance des bâtonnets.

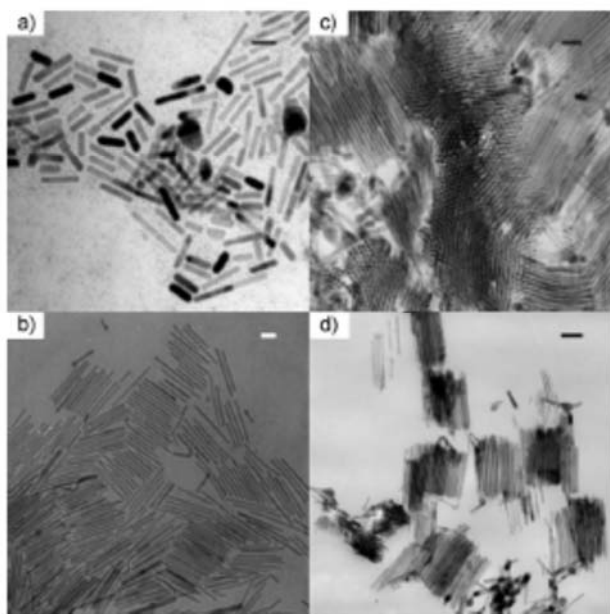


Figure I.9 : Image MET des bâtonnets synthétisés en utilisant l'hexadécylamine et a) l'acide octanoic, b) l'acide laurique, c) et d) l'acide stéarique.

Chapitre I

III.2.2. Procédé polyol

Le procédé polyol est une méthode de synthèse de particules métalliques qui consiste à réduire un sel métallique dans un diol liquide comme l'éthanediol ou le propanediol. Cette méthode permet la synthèse de particules de métaux nobles ou moins nobles comme le nickel et le cobalt. En ce qui concerne les particules magnétiques le procédé polyol a initialement été développé pour la synthèse de particules sphériques de cobalt ou polymétalliques cobalt-nickel et fer-cobalt-nickel [38]. La possibilité de synthétiser des particules magnétiques anisotropes de cobalt et de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ par le procédé polyol a été mise en évidence lorsque les conditions expérimentales favorisant la cristallisation dans la phase hexagonale au détriment de la phase cubique ont été déterminées. Cela a mené à la formation de particules sous forme de diabolos de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ et d'oursins de cobalt [39].

Diane Ung dans sa thèse [40] a montré la possibilité d'obtenir des particules anisotropes de formes variées telles que des oursins, des fils, des plaquettes mais également des particules de formes plus singulières comme des haltères. Chacune des morphologies est obtenue pour une gamme de concentration en soude bien déterminée [41]. Pour une composition chimique donnée, des oursins, des fils et des plaquettes sont observés successivement avec l'augmentation de la basicité. La présence de nickel modifie profondément les morphologies observées : les oursins de composition $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ présentent des aiguilles beaucoup plus longues que ceux de cobalt pur. La formation des fils est observée dans un large domaine de composition cobalt-nickel : de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ à $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$.

Y. Soumare dans sa thèse [15] a montré qu'il était possible de préparer des nanofils de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ et des nanobâtonnets de cobalt pur, bien individualisés dans le 1,2-butanediol, alors que les précédentes tentatives dans le 1,2-propanediol n'avaient conduit qu'à la formation de particules de type oursin, c'est-à-dire caractérisées par une croissance rapide non contrôlée de plusieurs fils à partir d'un même cœur métallique. Pour les particules $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, c'est uniquement le changement de nature du polyol, c'est-à-dire le remplacement du 1,2-propanediol par le 1,2-butanediol, qui a permis d'obtenir

Chapitre I

les fils [42], tandis que dans le cas du cobalt, il a fallu avoir recours à de nouveaux précurseurs métalliques, des carboxylates à longue chaîne, en remplacement de l'acétate généralement utilisé [43].

La figure I.10 illustre le type de particules de cobalt qu'il est possible d'obtenir par réduction du laurate de cobalt dans le 1,2 butanediol. Selon la rampe de température il est possible de former des plaquettes cristallisant dans un mélange de phase cfc+hcp ou des bâtonnets plus ou moins long cristallisant dans la phase hcp.

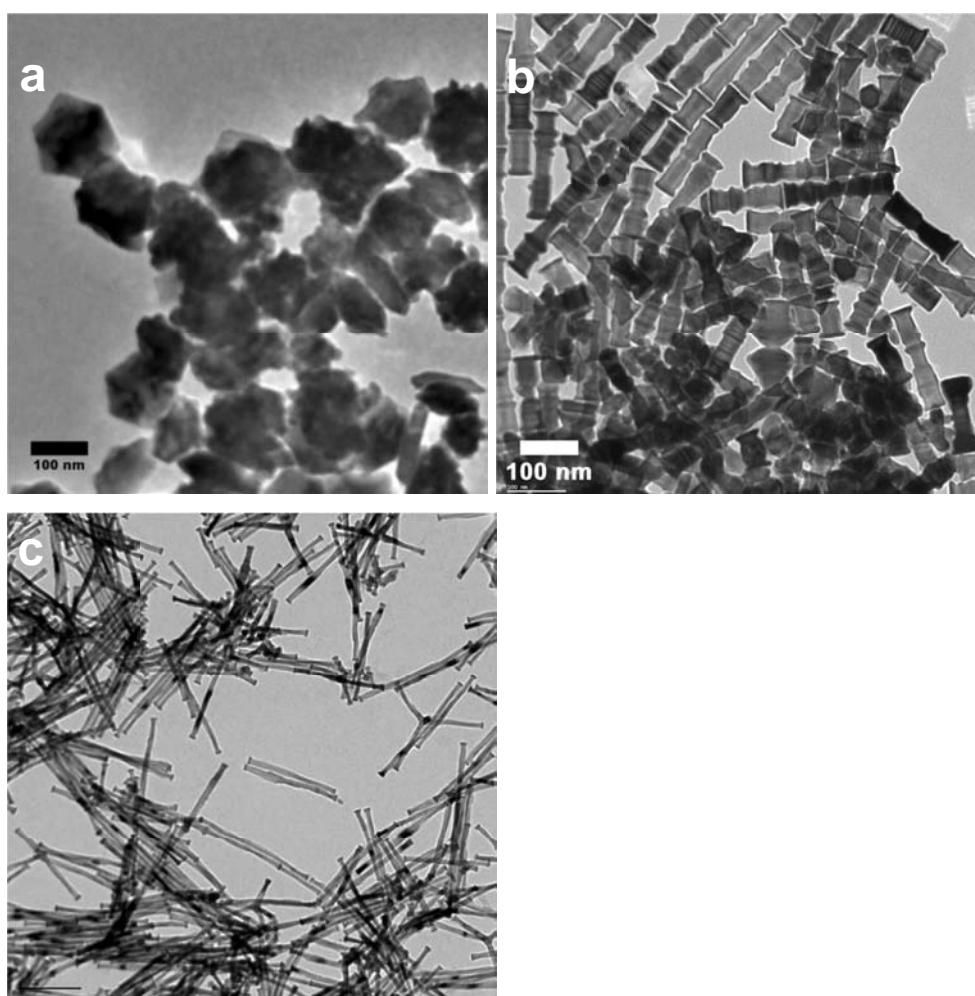


Figure I.10 : Images MET des nanobâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanol ([NaOH]=0,08M) ; (a) rampe de 2°C/min ; (b) rampe de 4°C/min ; (c) rampe $\geq 6^\circ\text{C}/\text{min}$. Tiré de [43]

IV. Enrobage de nanoparticules métalliques magnétiques

IV.1. Introduction

Les nanoparticules métalliques de Fe, Co et Ni, lorsqu'elles ne sont pas fortement stabilisées, sont chimiquement très actives et sont en particulier facilement oxydées à l'air. Comme nous l'avons vu, ceci entraîne une modification généralement néfaste de leurs propriétés magnétiques, avec notamment une perte d'aimantation à saturation.

Pour de nombreuses applications, il est donc crucial de développer des stratégies de protection pour stabiliser chimiquement les nanoparticules magnétiques métalliques et éventuellement rendre possible des fonctionnalisations ultérieures.

Lors de cette étape de protection il se forme une structure de type cœur/coquille, le cœur étant la nanoparticule magnétique et la coquille une couche d'un matériau bien choisi pour l'isoler de l'environnement. Les méthodes d'enrobage peuvent être divisées en deux groupes :

- Enrobage individuel avec des matériaux inorganiques comme le carbone [12], des métaux précieux tels que l'argent [44] et l'or [45,46], ou des oxydes comme par exemple de la silice. [47]
- Les nanoparticules magnétiques peuvent aussi être dispersées et intégrées dans une matrice, très souvent un polymère, de la silice, ou du carbone, pour former des composites, ce qui empêche ou minimise les agglomérations et l'oxydation. [48]

Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend de l'utilisation future prévue pour l'objet ou le composite formé. En fonction de la nature du matériau de la coquille, il est aussi parfois plus simple de privilégier une méthode par rapport à l'autre comme développé ci-après.

Chapitre I

IV.2. Passivation de surface par une couche d'oxyde natif

Pour protéger les particules magnétiques, il existe une approche très simple qui consiste en l'induction d'une oxydation contrôlée d'un noyau de métal pur. Si la couche d'oxyde est passivante, elle permet alors de préserver le caractère métallique du cœur. Cette oxydation peut être réalisée selon diverses méthodes. *Peng et al.* ont développé une méthode pour l'oxydation en phase gazeuse de nanoparticules en utilisant un appareil de dépôt de type condensation-plasma-gaz [49]. *Boyen et al.* ont montré qu'un contrôle de l'état de surface des nanoparticules de cobalt a été atteint par leurs exposition à un plasma d'oxygène [50]. Le contrôle de la couche d'oxyde a un impact énorme sur le changement de la morphologie du système où une épaisseur bien définie du noyau ferromagnétique et une coquille antiferromagnétique sont souhaitables. *Bönnemann et al.* ont rapporté la synthèse de nanoparticules de cobalt monodisperses, colloïdales et stables à l'air par thermolyse de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en présence d'aluminium alkyle [51]. En faisant varier la longueur de chaîne alkyle des composés d'aluminium, les tailles des particules de Co peuvent être ajustées dans la gamme de 3-11 nm. L'oxydation de la surface des nanoparticules de cobalt avec de l'air synthétique a été nécessaire pour obtenir des particules stables à l'air.

De manière générale, les nanoparticules magnétiques enrobées par une couche d'oxyde de surface peuvent être assez stables à l'air, mais elles ne le sont pas dans l'eau et peuvent être plus facilement attaquées par une solution acide. Par conséquent le développement d'autres méthodes pour protéger les nanoparticules magnétiques reste souhaitable.

IV.3. Enrobage par des métaux précieux

Les métaux précieux peuvent être utilisées pour enrober les nanoparticules magnétiques en utilisant soit des réactions de transmétallation redox [52,53,54], soit des réactions en phase microémulsion, [55,56] ou d'autres méthodes [57] pour protéger les noyaux contre l'oxydation.

Chapitre I

Cheon *et al.* ont rapporté une synthèse de cobalt enrobées de platine en chauffant à reflux pendant 8 h une solution colloïdale de nanoparticules de cobalt (environ 6 nm) dans du nonane, en présence de [Pt-(hfac)₂] (hfac = hexafluoroacétylacétonate) comme précurseur de platine, et de n-dodecylisonitrile (C₁₂H₂₅N⁺≡C⁻) comme stabilisant [54]. Ces particules sont stables à l'air et peuvent être redispersées dans divers solvants organiques. Un sous-produit de réaction a été séparé et analysé comme [Co(hfac)₂], indiquant que la formation des cœurs-coquilles est gouvernée par une réaction de transmétallation/oxydoréduction entre Co⁰ et Pt²⁺.

Guo *et al.* ont rapporté l'enrobage de nanoparticules de cobalt par réduction chimique d'un sel d'or [62]. Les particules de cobalt ont été synthétisées en utilisant le triéthylhydridoborate de lithium comme agent réducteur et le 3-(N,N-dimethyldodecylammonio) propanesulfonate comme tensioactifs pour éviter l'agglomération. Le sel d'or KAuCl₄ est ajouté aux nanoparticules de cobalt dans le tétrahydrofurane (THF) sous atmosphère inerte. La coquille d'or est formée par la réduction de Au³⁺ par les atomes de surface des cœurs de cobalt.

L'or est un matériau idéal pour former une coquille inerte. En revanche, il a été constaté que l'enrobage direct de particules magnétiques et surtout d'oxyde est très difficile avec l'or, en raison de la nature différente des deux surfaces [58-61]. Des progrès ont cependant été obtenus ces derniers temps : O'Connor *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de fer enrobées d'or composées d'un cœur d'environ 11 nm de diamètre et d'une coquille d'or d'environ 2,5 nm d'épaisseur [53]. Une solution jaune de FeCl₃ dans le 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMPO) a été ajoutée à une solution verte de NMPO contenant du sodium et du naphthalène sous intensive agitation à température ambiante ; les ions Fe³⁺ sont réduits par le sodium pour former les noyaux métalliques. Le chlorure de sodium est ensuite éliminé par centrifugation, les nanoparticules de fer sont ensuite dispersé dans du 4-benzylpyridine. L'ajout de H₂AuCl₄ anhydre dissous dans le NMPO à haute température permet d'obtenir des nanoparticules de fer enrobées d'or. Ces particules sont stables dans des solutions aqueuses acides ou neutres.

Chapitre I

Des nanoparticules de fer enrobées d'or sont aussi préparées en microémulsion [57]. Les micelles inverses sont formées avec du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme tensioactif, et du 1-butanol et de l'octane comme solvants. FeSO_4 y est réduit par NaBH_4 , puis, après addition de HAuCl_4 , les cœurs de fer sont enrobés d'or.

Zhang *et al.* ont développé une nouvelle méthode pour la préparation de particules type cœur-coquille de fer enrobé d'or, en combinant la chimie et l'irradiation laser. Des nanoparticules de fer pré-formées et une poudre d'or ont été irradiées par laser dans un milieu liquide pour déposer la coquille d'or [63]. Le cœur de fer de structure cubique centré et de 18 nm de diamètre est recouvert par une coquille composée de nanoparticules d'or (~3 nm, structure cfc) partiellement fusionnée. Ces particules cœur-coquilles sont superparamagnétiques à température ambiante avec une température de blocage T_B d'environ 170 K.

Avoir une couche d'or qui enrobe les nanoparticules magnétiques est particulièrement intéressant puisque la surface d'or peut facilement être fonctionnalisée avec des groupements thiols, ce qui permet la liaison avec des ligands fonctionnels qui peuvent rendre les matériaux mieux adaptés pour des applications catalytiques et optiques [64].

La difficulté de l'enrobage des nanoparticules de cobalt par de l'or réside dans le contrôle de la réaction de transmétallation entre le sel d'or et le cobalt qui induit une diminution de la taille du cœur métallique (et par conséquent une modification de ses propriétés magnétiques).

IV.4. Enrobage par une couche de silice

Les procédés sol-gel et la méthode Stöber ont été utilisés pour l'enrobage des nanoparticules magnétique avec la silice [65-69].

L'épaisseur de la couche peut être ajustée en faisant varier la concentration d'ammonium et le rapport tétraéthoxysilane/eau (TEOS/ H_2O). Les surfaces des

Chapitre I

nanoparticules magnétiques enrobées de silice sont hydrophiles et sont facilement fonctionnalisées avec d'autres groupes fonctionnels [70].

Une coquille de silice ne protège pas seulement les noyaux magnétiques de l'oxydation, mais les isole aussi de certaines interactions avec leur environnement. Par exemple, la fixation directe de molécules luminescentes à des nanoparticules magnétiques se traduit souvent par une extinction de luminescence. Ce problème est évité en greffant ces molécules sur une couche intermédiaire de silice [71].

L'enrobage des particules par une couche de silice comporte plusieurs avantages : stabilité en milieux aqueux (si la valeur du pH est faible), modification facile de surface et contrôle aisé des interactions entre les particules au sein des structures grâce à la variation de l'épaisseur de la coquille.

Les travaux de Varanda *et al.* [72] illustrent la difficulté d'obtenir du fer métal enrobé de silice. Ils présentent des nano-aiguilles de Fe_2O_3 enrobées par de la silice synthétisée en voie aqueuse (type Stöber). Les objets obtenus subissent ensuite un recuit à 400°C sous atmosphère réductrice de dihydrogène. La maghémite Fe_2O_3 se transforme en un mélange de $\alpha\text{-Fe}$ et d'une phase d'oxyde de type maghémite.

Wu *et al.* [73] ont présenté un procédé de synthèse par voie humide « one pot », suivie également d'un recuit sous atmosphère réductrice, pour former des nanograins (d'environ 35nm) de fer/ferrihydrate enrobés par la silice. La difficulté reste la même et l'aimantation à saturation obtenue à 165 emu/g est là aussi très inférieure à celle du massif (220 emu/g), et cela même après des recuits à des températures plus élevées (900°C). En parallèle des méthodes de chimie en solution, il existe des méthodes en phase vapeur (poudre de fer et de silice microniques soumises à une décharge d'arc électrique par exemple) qui permettent de former des particules sphériques de type cœur de fer / coquille de silice [74]. Les distributions en taille sont très larges (entre 10 et 90 nm) et l'aimantation à saturation reste encore très faible, de l'ordre de 110 emu/g, certainement à cause d'un mauvais contrôle du degré d'oxydation du fer à l'interface fer/silice.

Chapitre I

Parmi tous ces travaux, seule l'étude décrite par Tang *et al.* [75] montre la possibilité de former des nanoparticules de fer protégées par une couche de silice ou hybride carbone/silice présentant des propriétés magnétiques proche du massif. Des particules d'oxyde de fer enrobées de silice sont préparées en milieu aqueux par réduction de chlorure de fer, et hydrolyse/condensation de TEOS (en conditions Stöber). Ce sont ensuite des recuits à très haute température (800°C) sous hydrogène et sous acétylène qui assurent la formation des particules cœur de fer/coquille (la coquille pouvant être de la silice pure ou un composite silice/carbone). Les particules obtenues présentent des morphologies peu régulières (elliptiques et coalescées), et une large distribution en taille (diamètres de 50 à 120 nm). Elles semblent de plus agglomérées les unes aux autres. Toutefois les propriétés magnétiques quant à elles sont très intéressantes puisque l'aimantation à saturation est de l'ordre de 210 emu/g et qu'elle est stable au cours du temps.

L'enrobage direct de nanoparticules de fer métallique stabilisées par un mélange d'hexadécylamine et d'acide palmitique a été développé dans l'équipe NCO du LPCNO par Nancy El-Hawi, dans le cadre de sa thèse [76]. Deux approches ont été testées pour enrober les particules par de la silice. La première (méthode en une étape) consiste à additionner successivement le TEOS, l'amine et l'eau sur les nanoparticules de fer dans du THF. La seconde méthode consiste en deux étapes : la solution siliciée (eau, TEOS et amine) est préparée indépendamment dans le THF puis additionnée sur la solution de particules métalliques après un temps de pré-hydrolyse contrôlée. Après 10 jours de réaction, des objets de type cœur/coquille sont obtenus avec une épaisseur pour la gangue de silice évaluée à environ 6 nm.

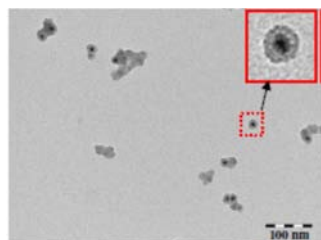


Figure I.11 : Clichés MET de nanoparticules de fer enrobées d'une coquille de silice (épaisseur ~ 6 nm) après 10 jours de réaction [76].

Chapitre I

Des agrégats de nanoparticules de FeCo (13 nm) sont enrobés en amas par de la silice (taille des amas comprise entre 40 et 100 nm). Pour une réaction à 50°C incluant une étape de pré-hydrolyse, en fonction de la concentration, du solvant et du traitement des suspensions sous ultra-sons, les nanoparticules de FeCo sont toutes enrobées individuellement par une couche de silice de 3 nm de diamètre ; elles restent cependant agglomérées en paquets de plusieurs dizaines de nm [76].

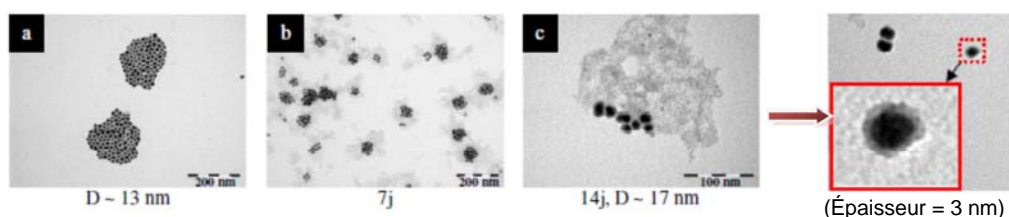


Figure I.12 : Clichés MET des nanoparticules de FeCo avant enrobage (a) et après enrobage par la silice dans les conditions de $H_2O/FeCo = 0,1$ (après 7 jours (b) et 14 jours de réaction (c)) [76].

Les premiers travaux d'enrobage de particule de cobalt par de la silice ont été publiés en 2003 par Kobayashi et Liz-marzan. [77] Les particules de cobalt sont préparées par réduction d'un sel de cobalt en solution aqueuse désaérée puis enrobées de silice par un procédé de type stöber en présence d'aminopropyltriméthoxysilane. Les particules obtenues sont régulières, bien dispersées et l'épaisseur de la couche de silice est contrôlée. Toutefois, des recuits sont nécessaires pour cristalliser le cœur de cobalt et les caractérisations magnétiques –qui souffrent d'approximations sur la masse de cobalt–, ne permettent pas vraiment de conclure sur la conservation des propriétés magnétiques. Nous pourrions par la suite trouver dans la littérature quelques exemples de particules de cobalt noyées dans une matrice [78], ou dans des tubes de silice [79], ou bien encore enrobées par une fine couche de silice [80,81]. Les tailles et les morphologies sont cependant très disperses et les valeurs d'aimantation à saturation restent très inférieures à celle du massif (162 emu/g) même après recuit sous hydrogène.

En 2006, deux équipes de recherche ont mis en évidence les possibilités d'organisation en chaînes des particules de cobalt enrobées de silice (par des méthodes en milieu aqueux, en présence ou non d'agent de couplage) pour former des structures

Chapitre I

de type « collier de perle ». En revanche, les caractérisations magnétiques montrent soit un désordre de surface important [82], soit la présence d'oxyde [83,84].

Récemment, en 2007, Bönnehan et Behrens [85] ont fait le choix de passiver le cœur de cobalt par une fine couche d'oxyde avant de procéder à l'enrobage par de la silice de manière à les protéger d'une oxydation ultérieure. Ce procédé a également l'avantage de favoriser l'accroche de la silice sur l'oxyde sacrificiel mais l'aimantation à saturation de ces objets (nanoparticules sphériques d'environ 10 nm, bien dispersées) est alors diminuée de moitié par rapport au massif.

Enfin, différents articles décrivent la formation de nanocomposites $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})(\text{SiO}_2)$ par réduction (à 800°C) sous hydrogène de xérogels et aérogels de silice contenant du fer et du cobalt (introduits dans la préparation sol-gel sous forme d'acétate de fer et de cobalt). [86-88] La matrice de silice amorphe obtenue contient des nanocristaux sphériques d'alliage FeCo qui présentent des valeurs d'aimantation à saturation très faibles qui peuvent être attribuées à l'inhomogénéité de l'alliage et à la présence d'oxyde (détecté par EXAFS).

IV.5. Enrobage par une couche de carbone

La plupart des études ont porté sur l'enrobage de nanoparticules magnétiques par des polymères ou des oxydes mais récemment, les nanoparticules magnétiques enrobées par du carbone sont apparues comme de nouveaux candidats potentiels pour plusieurs applications. Elles présentent en effet de nombreux avantages, en particulier une stabilité thermique et chimique plus élevée que les polymères ou que la silice, ainsi qu'une bonne biocompatibilité.

Après la découverte des fullerènes, on a constaté que les métaux encapsulés dans du carbone et les nano cristallites de carbure métalliques peuvent être générés par le processus Krätschmer (arc électrique) [89].

Puis de nombreuses études ont montré qu'en présence de nanoparticules métalliques (Co, Fe, Ni, Cr, Au, etc.), il est possible de former soit des nanotubes de carbone, soit du carbone en structure oignon par différentes méthodes (arc électrique,

Chapitre I

ablation laser, irradiation avec des électrons) [90-93]. Il a été observé que les couches de carbone graphitique bien développées sont une barrière efficace contre l'oxydation.

Il est possible de synthétiser des nanoparticules magnétiques enrobées avec du carbone qui sont thermiquement stables et qui ont une grande stabilité face à l'agglomération, deux critères nécessaires pour certaines applications [94]. Les nanoparticules enrobées sont habituellement à l'état métallique, et ont donc un moment magnétique plus élevé que les oxydes correspondants. Gedanken *et al.* ont rapporté une procédure de formation de nanoparticules de cobalt stables à l'air [95] grâce à la formation d'une coquille de carbone à la surface des nanoparticules. Les particules formées sont cependant polydisperses et la couche de carbone formée n'est pas uniforme. Johnson *et al.* décrivent une méthode simple pour préparer des nanoparticules magnétiques de Fe et de Fe₃C enrobées d'une couche de carbone : ils utilisent la pyrolyse directe du stéarate de fer à 900°C sous atmosphère d'argon [96]. Les nanoparticules obtenues sont stables jusqu'à 400°C sous air. L'avantage de ce processus est qu'il se fait en une seule étape et peut potentiellement être généralisé. Cependant ces nanoparticules montrent une distribution de taille large (20-200 nm) et le cœur est enrobé par 20 à 80 couches de graphène.

Lu *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de cobalt enrobées de carbone extrêmement stables d'environ 11 nm. [97] Les nanoparticules de cobalt sont recouvertes avec de l'alcool furfurylique. Lors de la pyrolyse, l'alcool commence par polymériser puis il est carbonisé pour former une couche de carbone, couche de protection stable protégeant efficacement le cœur contre l'oxydation et l'érosion par des acides et des bases fortes. Si le CTAB est utilisé comme source de carbone, la couche de carbone n'est pas parfaite et le cœur de cobalt peut être dissous dans l'acide pour former une coquille graphitique creuse (cette coquille vide de carbone peut être utilisée par ailleurs comme électrode). Des nanoparticules de cobalt encapsulées dans une coquille de carbone ont également été préparées par pyrolyse d'un composite de nanoparticules métalliques de cobalt (80-100 nm) et de poly (styrène- β -4-vinylphenoxyphthalonitrile) [98]. Ces particules Co/C sont stables à l'oxydation et conservent une aimantation à

Chapitre I

saturation élevée (95-100 emu/g) pour au moins un an à l'air ambiant. Pendant la pyrolyse, les nanoparticules de cobalt formées *in situ* catalysent en permanence la décomposition de la matrice polymère pour former du carbone mésoporeux. Le produit final est un matériau hybride composé de nanoparticules de cobalt intégrées dans le graphite. Les mesures d'aimantation montrent que les composites Co/C sont ferromagnétiques, et que les nanoparticules de cobalt sont stables à l'air et gardent leurs propriétés magnétiques initiales après plus de 10 mois [99].

Lukanov *et al.* ont synthétisé par méthode CCVD « *catalytic chemical vapour deposition* », des nanoparticules isotropes de cobalt enrobées de carbone avec un diamètre qui varie entre 1 et 25 nm, le cœur de cobalt de à un diamètre de 9nm et 45% des particules Co/C ont un diamètre qui varie entre 11 et 15nm, pour une utilisation dans le domaine médical, comme agent de contraste en IRM ou comme source de chaleur en hyperthermie [12]. Les nanoparticules de Co/C sont obtenues par réduction de $Mg_{0,92}Co_{0,08}O$ sous un mélange gazeux H_2/CH_4 . Les nanoparticules Co/C sont d'abord incluses dans une matrice de MgO qui est éliminée par traitement HCl. Le diagramme de diffraction des rayons X montre que le cobalt est de structure cfc, et que MgO a totalement disparu après le traitement acide. Co_3C n'est pas observé dans ce cas (par opposition aux particules de fer enrobées de carbone (Fe/C) qui contiennent généralement du Fe_3C). La taille des cristallites est de 9 nm ; les nanoparticules de cobalt sont homogènes en taille. Elles sont enrobées par 2 ou 3 couches de C caractérisées par une distance $d=0,345$ nm entre 2 couches successives. Les mesures magnétiques à 300K montrent qu'elles sont ferromagnétiques avec $M_s = 106$ emu/g_{Co/C} et $H_c = 250$ Oe. Plusieurs tests d'hyperthermie sur ces nanoparticules Co/C ont permis de mesurer une augmentation locale de température.

Les nanoparticules magnétiques enrobées de carbone sont souvent obtenues sous forme d'agglomérat en raison du choix du matériau décomposé et/ou de l'absence de contrôle de leur dispersion lors de la production du carbone. La synthèse de nanoparticules enrobées individuellement d'une couche de carbone est actuellement l'un des défis de ce domaine.

IV.6. Utilisation des acétylacétonates métalliques

La décomposition thermique de composés organométalliques ou de complexes métalliques dans des solvants organiques à point d'ébullition élevée en présence de tensio-actifs est un moyen de synthétiser des nanoparticules de métal ou d'oxydes métalliques [100-102]. Parmi ces complexes les acétylacétonates métalliques ont l'avantage d'être facilement accessibles et manipulables. Leur température de décomposition est assez basse en comparaison d'autres précurseurs et selon le métal et les conditions de décomposition les acétylacétonates métalliques peuvent donner des particules métalliques ou d'oxyde. Les solvants utilisés sont des solvants polaires à haut point d'ébullition comme les éthers (dibenzyl ether, dioctyl ether) ou les amines à longues chaînes (oleylamine, hexadecylamine) ou des hydrocarbures insaturés comme l'octadécène, les températures sont en général supérieures à 200°C. Les particules d'oxydes préparées par décomposition des acétylacétonates métalliques dans ces conditions sont le plus souvent bien cristallisées (plus de détails sur la synthèse de nanoparticules à partir des acétylacétonates métalliques seront donnés au chapitre 4).

L'intérêt de l'utilisation des acétylacétonates métalliques dans le cadre d'un enrobage de particules métalliques est la possibilité de former un oxyde dans un milieu aprotique sans avoir besoin d'ajouter de l'eau dans le milieu. Cela peut être un avantage par rapport aux méthodes sol-gel qui nécessite d'ajouter quelques équivalents d'eau qui peut oxyder les particules et même les dégrader.

Un exemple d'utilisation des acétylacétonates a été décrit dans la littérature. *Sun et al.* ont étudié la croissance d'une couche d'oxyde de magnésium MgO autour de particules Fe-Pt par décomposition de l'acétylacétonate de magnésium dans un solvant organique anhydre à haute température [103]. Des nanoparticules de FePt synthétisées dans un mélange octadécène/oleylamine sont oxydées par flux d'air à 320°C pendant 30 min. une couche d'oxyde de fer se forme autour des particules. Les particules FePt/Fe₃O₄ sont ensuite lavées, dispersées dans l'hexane puis injectées à 80°C sous flux d'argon dans une solution de dibenzyl ether (DBE) contenant du Mg(acac)₂, du

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

tetradécandiol (TeDD) et de l'oleylamine. La suspension est ensuite chauffée jusqu'à 298°C pendant une heure pour obtenir des nanoparticules de FePt/Fe₃O₄/MgO. (Figure I.13). Les auteurs montrent ensuite que le traitement de ces particules par voie sèche à 650°C pendant 6h sous atmosphère d'H₂ permet la formation des nanoparticules de FePt de structure cristalllographique L1₀ enrobées de MgO. (Figure I.14)

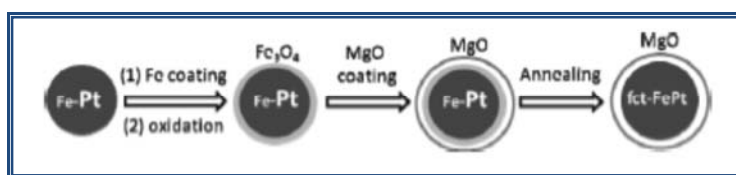


Figure I.13 : Synthèse de NPs de FePt/Fe₃O₄/MgO.

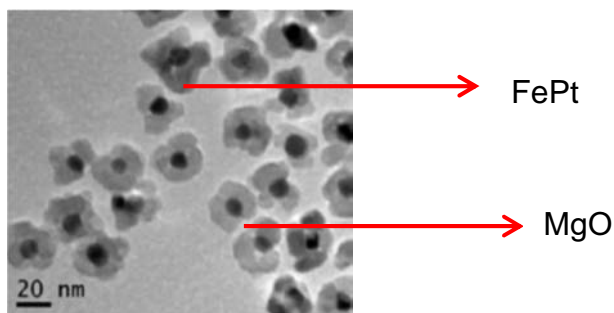


Figure I.14 : Image TEM des nanoparticules de NPs FePt/MgO obtenu par réduction de FePt/Fe₃O₄/MgO à 650°C sous atmosphère d'H₂.

V. Conclusion du chapitre I

Les nanoparticules magnétiques métalliques ont une aimantation plus forte que les oxydes correspondants, ce qui les rend intéressantes pour un grand nombre d'applications. En tant que matériau magnétique doux lorsqu'elles sont sous forme de particules sphériques ou comme matériau magnétique dur lorsqu'elles ont une forme très anisotropes. Parmi les métaux ferromagnétique le cobalt possède une aimantation à saturation intéressante (même si elle est bien inférieure à celle du fer) et aussi la particularité de cristalliser dans des phases différentes selon les conditions de synthèse, les phases compactes, cfc et hcp, et la phase ϵ -Co.

Les métaux à l'état finement divisés ont toutefois l'inconvénient de s'oxyder facilement dans l'eau et même à l'air. Pour les applications biologiques leur toxicité est aussi un problème. Ces inconvénients nécessite de développer des méthodes d'enrobage par une coquille externe qui les protégera du milieu environnemental.

Dans le cas des bâtonnets de cobalt, qui sont envisagés comme brique de base de matériaux composites, la modification de surface par une couche inorganique peut aussi avoir la fonction d'une barrière de diffusion lors de la mise en forme par compaction.

Parmi les différentes méthodes d'enrobages de particules de fer ou de cobalt qui ont été décrites dans la littérature celle utilisant la décomposition des acétylacétonates métalliques a fait pour l'instant l'objet d'une seule publication. Cette méthode semble pourtant intéressante à développer à cause de la grande diversité des acétylacétonates disponibles et du caractère bien cristallisés des particules d'oxydes obtenues par cette voie. Par ailleurs à notre connaissance aucune méthode d'enrobage n'a traité le cas de particules anisotropes.

L'objet des chapitres suivants sera de décrire la synthèse de nanoparticules de cobalt de différentes forme, structure et état de surface et de mettre en œuvre des méthodes originales d'enrobage.

Référence bibliographiques du chapitre I

- [1] A. Hultgren, M. Tanase, E.J. Felton, K. Bhadriraju, A.K. Salem, C.S. Chen, D.H. Reich, *Biotechnol***21** (2005) 509-515.
- [2] Jordan, A. In *First Clinical Experience with Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH) at the University Clinic Charite in Berlin, Germany*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France, 2004; The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 45.
- [3] Kohler, N.; Sun, C.; Wang, J.; Fryxell, G.; Zhang, M. In *Methotrexate Immobilized Superparamagnetic Nanoparticles for Cancer Diagnostics and Chemotherapeutics*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France, 2004; The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 32.
- [4] Kaminski, M. D.; Rosengart, A. J.; Mertz, C. J.; Guy, S. G.; Xie, Y.; Chen, H.; Finck, M. R.; Balasubramanian, V.; Caviness, P. L. In *Functionalized Magnetic Nanospheres for Selective Removal of Blood-Born Toxins II: Preliminary Data*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France (2004); The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 83.
- [5] Rosengart, A. J.; Kaminski, M. D.; Mertz, C. J.; Guy, S. G.; Xie, Y.; Chen, H.; Finck, M. R.; Caviness, P. L. In *Functionalized Magnetic Nanospheres for Selective Removal of Blood-Born Toxins I: Introduction and Initial Approach*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France (2004); The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 82.
- [6] Ebner, A. D.; Stanley, A. L.; Kaminski, M. D.; Rosengart, A. J.; Ritter, J. A. In *Theoretical Analysis of Ferromagnetic Seeding for Magnetic Drug Targeting*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France (2004); The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 39.
- [7] Schopf, B.; Neuberger, T.; Schulze, K.; Petri, A.; Chastellain, M.; Steitz, B.; Hofmann, M.; Hofmann, H.; Rechenberg, B. v. In *Biocompatibility, tissue reaction, cellular uptake and detection of coated and functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) in cells of the musculoskeletal system*, Fifth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Lyon, France (2004) ; The Cleveland Clinic Foundation: Lyon, France (2004) 26.
- [8] G.G. Ferrier, A.R. Berzins and N.M. Davey, *Platinum Metals Rev.*29 (1985) 175
- [9] Y. Zeniya, in : *Precious Metals 1986*, ed. U. V. Rao (IPMI. Allentown, PA, 1986) p. 409

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

- [10] R. Kelsall, I. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale : Science and technology*, J. Wiley&Sons (2005).
- [11] J. Dugay, R. P. Tan, A. Meffre, T. Blon, L. -M. Lacroix, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, B Chaudret, M. Respaud, *Nano Lett.*, sous presse.
- [12] P.Lukanov, V.K.Anuganti, Y. Krupskya, A.M. Galibert, B. Soula, C. Tilmaciu, A.H. Velders, R. Klingeler, B. Büchner, E. Flahaut. *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3583-3588
- [13] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod
- [14] R .C.O'Handley, *Modern magnetic materials :Principles and application*, Wiley and sons, USA,2000
- [15] Y. Soumare, Thèse de l'Université Paris Diderot –Paris 7 (2008).
- [16] S. Hallou, Stage Master 2 MMS de l'Université Paris Diderot –Paris 7 (2009).
- [17] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme: I-fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble (1999).
- [18] Lise-Marie Lacroix, Thèse de l'Université de Toulouse (2008).
- [19] J. J. Lu, H. L. Hunag, I. Klik, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1726-1732.
- [20] Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, R. Perzynski, *Physica B*, **343** (2004)262-266;
Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **300** (2006) e311-e314.
- [21] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **240A** (1948) 599.
- [22] M.-P. van Hoecke, M. J.-F. Leroy, *Métaux : matériaux stratégiques et pénurie* , Actualité Chimique **358** (décembre 2011).
- [23] O. Gutfleisch, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) R157.
- [24] T. Maurer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007)172501
- [25] T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, *American society for Metals*, **1** (1986) 783.
- [26] C.B. Murray, S. Sun, H. Doyle and T. Belley, *MRS BULLETIN/DECEMBER* (2001) 985
- [27] C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, T.E. Hopkins, S.Yidepit, *Acta Crystallogr.Sect. B*, 1978, **34**, 3573-3576.
- [28] D. P. Dinega and M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**(12) (1999) 1788.
- [29] H T Yang, C M Shen, Y G Wang, Y K Su, T Z Yang and H JGao, *Nanotechnology*, **15** (2003) 70-74.
- [30] C. Osorio-Cantillo and O. Perales-Perez, *J.Appl. Phys.*, **105** (2009) 07A332.
- [31] S. Sun and C. B. Murray, *J.Appl. Phys.*, **8** (1999) 85
- [32] K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, A. Vilalta-Clemente, I. Tsiaoussis, M. Angelakeris, and O. Kalogirou, *physics of advanced materials winter school* (2008)
- [33] F. Dassenoy, M-J. Casanove, P Lecante, M. Verelst, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *J. Chem. Phys.*, **112** (18) (2000) 8137

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

- [34] V. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 12874
- [35] Seung I. Cha, Chan B. Mo, Kyung T. Kim, and Soon H. Hong, *J. Mater. Res.*, **20** (2005) 8.
- [36] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M-C. Fromen, M-J. Casanove, M. Respaud and P. Zurcher, *Angew. Chem.*, **114** (2002) 4462 ; *Angew. Chem.int. Ed.*, **41** (2002) 4286.
- [37] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.int. Ed.*, **42** (2003) 5213.
- [38] Ph. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 1032-1035
- [39] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 312-318
- [40] D. Ung, Thèse de l'Université Paris 7 (2005).
- [41] D. Ung, G. Viau, C. Ricolleau, F. Warmont, P. Gredin, and F. Fiévet, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 338
- [42] Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, A. Falqui and G. Viau, *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 5696-5702
- [43] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, G. Viau, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 1971-1977
- [44] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.*, **2** (2002) 62.
- [45] Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch, R. Egerton, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3936.
- [46] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, *J. Solid State Chem.*, **159** (2001) 26.
- [47] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-Gonzalez, L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 7420.
- [48] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 1617.
- [49] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T. J. Konno, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 3103.
- [50] H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Adv. Funct. Mater.*, **13** (2003) 359.
- [51] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldoefner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta.*, **350** (2003) 617.
- [52] J.-I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(2001) 5743.
- [53] Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, C. J. O'Connor, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 4660.

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

- [54] Y. Shon, G. B. Dawson, M. Porter, R.W. Murray, *Langmuir*, **18** (2002) 3880.
- [55] J. Rivas, R. D. Sánchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. García-Bastida, J. García-Otero, J. Mira, D. Baldomir, A. González, I. Lado, M. A. López-Quintela, S. B. Oseroff, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 6564.
- [56] E. E. Carpenter, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, *IEEE Trans. Magn.*, **35** (1999) 3496.
- [57] Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch, R. Egerton, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3936.
- [58] S.-J. Cho, J.-C. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3181.
- [59] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *NanoLett.*, **5** (2005) 379.
- [60] L. Wang, J. Luo, M. M. Maye, Q. Fan, Q. Rendeng, M. H. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, C.-J. Zhong, *J. Mater. Chem.*, **15**(2005) 1821.
- [61] D. Caruntu, B. L. Cushing, G. Caruntu, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 3398.
- [62] Z. Lu, M. D. Prouty, Z. Guo, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, Y. M. Lvov, *Langmuir*, **21** (2005) 2042.
- [63] J. Zhang, M. Post, T. Veres, Z. J. Jakubek, J. Guan, D. Wang, F. Normandin, Y. Deslandes, B. Simard, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 7122.
- [64] V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5221.
- [65] W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62.
- [66] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2188.
- [67] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.*, **2** (2002) 183.
- [68] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. Van Blaaderen, *Langmuir* 2003, **19**, 6693.
- [69] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir*, **10** (1994) 92.
- [70] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533.
- [71] D. Ma, J. Guan, F. Normandin, S. Denomme, G. Enright, T. Veres, B. Simard, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 1920.
- [72] L.C. Varanda, M. Jafellicci Jr., G.F. Goya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230** (2001) 1933
- [73] M. Wu, Y.D. Zhang, S. Hui, T.D. Xiao, S. Ge, W.A. Hines, J.I. Budnick, M.J. Yacaman, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 6809.
- [74] X. F. Zhang, X.L. Dong, H. Huang, B. Lv, X.G. Zhu, J.P. Lei, S. Ma, W. Liu, Z.D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **454-455** (2007) 211.
- [75] N.J. Tang, W. Chen, W. Zhong, H.Y. Jiang, S.L. Huang, Y. W. Du, *carbon*, **44** (2006) 423

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

- [76] N. El-hawi, Thèse « Silice en milieu non alcoolique : Synthèse de nanoparticules et enrobage de nano-objets magnetiques », INSA Toulouse (2009)
- [77] Y. Koboyashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez -González, L.M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 7420
- [78] M.L. Vadala, D.B. Fulks, T.G. St Pierre, J.P. Dailey, J.S. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.*, **293** (2005) 162
- [79] L. Ren, L. He, C. Chen, M. Wark, C. Li, P.Che, L.Guo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **312** (2007) 405.
- [80] X. Lu, G. Liang, Z. Sun, W. Zhang, *Mater. Sci. Eng.B*, **117** (2005) 147.
- [81] W. Fu, H. Yang, Hari-Bala, S.Liu, M. Li, G.Zou, *Mater. Chem. Phy.*, **100** (2006) 246.
- [82] A.S. Eggman, A.K. Pteford-Long, P.J. Dobsan, I. Wiggins, T. Bromwich, R. Dunin-Borkowski, T. Kassama, *J. Magn. Magn. Mater.*, **301** (2006) 336.
- [83] V Salgueiriño-Maceira, M.A. Correa-Duarte, A. Hucht, M. Farle, *J. Magn. Magn. Mater.*, **303** (2006) 163
- [84] V Salgueiriño-Maceira, M.A. Correa-Duarte, *J.Mater.Chem.*, **16** (2006) 3593.
- [85] N. Matoussevitch, A Gorschinski, W. Habicht, J. Bolle, E. Dinjus, H. Bonneman, S. Behrens, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311** (2007) 92
- [86] G. Ennas, A. Falqui, S. Marras, C. Sangregorio, G. Marongiu, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 5659.
- [87] D. Carta, G. Mountjoy, M. Gass, G. Navarra, M.F. Casula, A. Corrias, *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 204705.
- [88] A. Casu, M.F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, D. Loche, S. Marras, C. Sangregorio, *Phys. Chem.*, **10** (2008) 1043.
- [89] J. H. J. Scott, S. A. Majetich, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 12564.
- [90] K. H. Ang, I. Alexandrou, N. D. Mathur, G. A. J. Amaratunga, S. Haq, *Nanotechnology*, **15** (2004) 520.
- [91] W. Teunissen, F. M. F. de Groot, J. Geus, O. Stephan, M. Tence, C. Colliex, *J. Catal.*, **204** (2001) 169.
- [92] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura, *Nature*, 381 (1996) 772.
- [93] R. Nesper, A. Ivantchenko, F. Krumeich, *Adv. Funct. Mater.*, **16** (2006) 296.
- [94] H. B. S. Chan, B. L. Ellis, H. L. Sharma, W. Frost, V. Caps, R. A. Shields, S. C. Tsang, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 144.
- [95] S. I. Nikitenko, Y. Kolytyn, O. Palchik, I. Felner, X. N. Xu, A. Gedanken, *Angew. Chem.*, 113 (2001) 4579; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 4447.
- [96] J. Geng, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* (2004) 2442.
- [97] A.-H. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* (2005) 98.

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

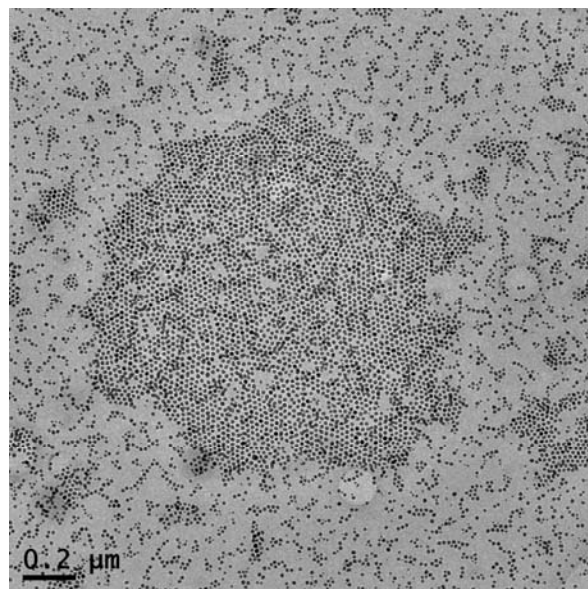
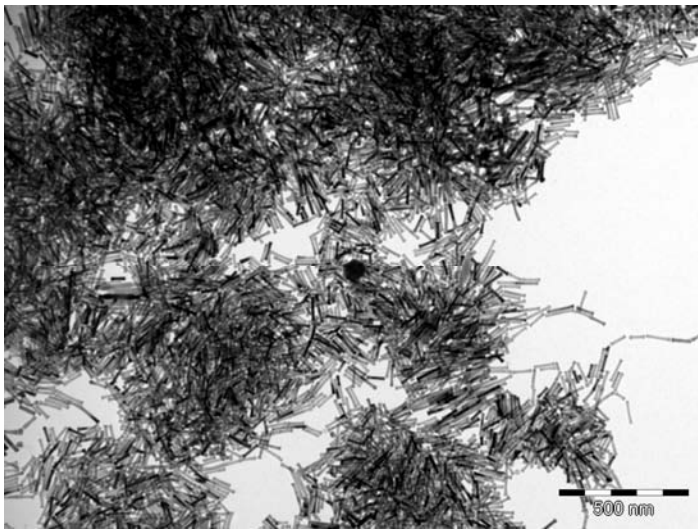
- [98] V. V. Baranauskas, M. A. Zalich, M. Saunders, T. G. St. Pierre, J. S. Riffle, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5246.
- [99] A.-H. Lu, W. Li, E.-L. Salabas, B. Spliethoff, F. SchVth, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 2086.
- [100] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.*, **3** (2004) 891.
- [101] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 273.
- [102] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 14583.
- [103] J. Kim, C. Rong, Y. Lee, J. Ping Liu, and S. Sun *Chem. Mater.* **20** (2008) 7242

Chapitre I

Synthèse et enrobage des nanoparticules magnétiques métalliques : Etat de l'art

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE COBALT



Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

Plan du chapitre :

Chapitre II *Synthèse de nanoparticules de cobalt*

I. Introduction.....	57
II. Synthèse de nanoparticules sphériques de cobalt.....	58
II.1. Protocole expérimental et paramètres étudiés.....	58
II.2. Morphologie des particules de cobalt	59
II.2.1. Influence de la température.....	59
II.2.2. Influence de la concentration en ruthénium.....	61
II.2.3. Influence du diol	63
II.3. Caractérisation structurale	63
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	63
II.3.2. Microscopie électronique à haute résolution	65
II.3.2.1 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 250°C.....	65
II.3.2.2 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 300°C.....	66
II.4. Propriétés magnétiques	69
II.5. Conclusion	70
III. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt.....	71
III.1. Formation des nanobâtonnets	71
III.1.1. Schéma réactionnel.....	71
III.1.2. Protocoles expérimentaux	73
III.1.2.1. Synthèse du laurate de cobalt.....	73
III.1.2.2. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt	73
III.2. Morphologie des nanobâtonnets.....	74
III.3. Caractérisation structurale	76
III.3.1. Diffraction des rayons X	76
III.3.2. Mesure de la taille moyenne des cristallites	77
III.3.3. Image microscopie haute résolution	82
III.4. Propriétés magnétiques.....	84

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

IV. Conclusion.....	85
Référence bibliographiques du chapitre II	86

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

I. Introduction

Le contrôle de la morphologie de particules métalliques nanométriques est un enjeu important car leur forme et leur taille gouvernent en grande partie leurs propriétés magnétiques. Dans ce chapitre nous allons décrire la synthèse de deux types de nanoparticules de cobalt. L'objectif était de synthétiser des particules avec différentes morphologies, isotropes et anisotropes, et dans des milieux différents de manière à disposer d'échantillons différents pour les expériences d'enrobage qui seront décrites au chapitre III et IV.

La synthèse des particules anisotropes de cobalt a été réalisée par réduction de carboxylates de cobalt en milieu polyol basique en nous basant sur les travaux de Y. Soumaré [1]. Pour la synthèse de nanoparticules sphériques de taille contrôlée nous avons mis au point une méthode originale utilisant la décomposition thermique de l'acetylacétonate de cobalt, $\text{Co}(\text{acac})_2$, dans un solvant organique, l'oleylamine, à haute température. Dans les deux cas la morphologie des particules a été suivie par microscopie électronique en transmission. Une analyse structurale de poudres obtenues a été effectuée par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

II. Synthèse de nanoparticules sphériques de cobalt

II.1. Protocole expérimental et paramètres étudiés.

Nous avons développé la synthèse de nanoparticules de cobalt simplement en chauffant une solution de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine. Les paramètres qui ont été étudiés sont la température de la réaction, la présence de chlorure de ruthénium, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dans le milieu et sa concentration et enfin la présence d'un diol à longue chaîne, le tétradécanediol (TeDD).

Dans une expérience caractéristique un mélange de $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0,04g ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol), de TeDD (0,035g ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol) et de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,002g ; correspondant à un rapport molaire $[\text{Ru}]/[\text{Co}] = 5\%$) dans 15 ml d'oleylamine est chauffé dans un ballon quadricol sous flux d'argon jusqu'à un palier de température de 250°C et est maintenu à cette température pendant 30min. Au cours du refroidissement les particules sont attirées avec un aimant. Pour l'observation par microscopie électronique en transmission, les particules de cobalt ont été lavées deux fois au toluène puis dispersées dans le toluène.

La figure II.1 présente une image de microscopie électronique caractéristique des nanoparticules préparées dans ces conditions. Elle montre des particules isotropes avec un diamètre moyen de 11 nm et une faible distribution de taille.

Par la suite nous allons développer l'influence des trois paramètres principaux qui contrôle la morphologie des particules synthétisées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine : la température, la concentration de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et la présence du TeDD.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

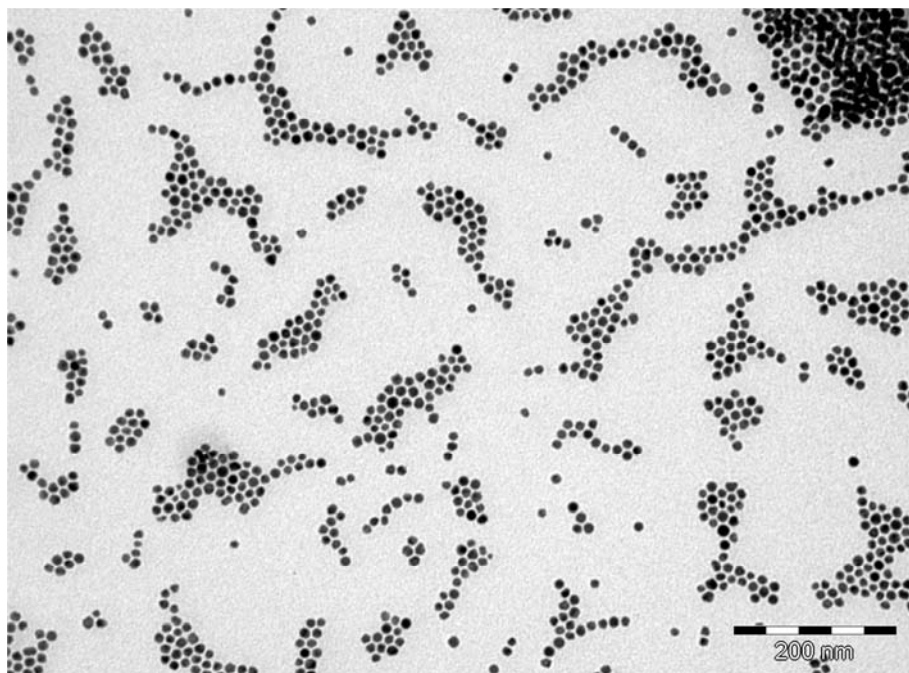


Figure II.1 : Image MET des particules de cobalt synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à 250°C en présence d'un équivalent de TeDD et de 5% de $RuCl_3, xH_2O$.

II.2.Morphologie des particules de cobalt

II.2.1. Influence de la température

La réaction de 0,01M de $Co(acac)_2$ avec 1 équivalent de TeDD et 5% de ruthénium par rapport au cobalt dans 15 ml d'oleylamine pour un palier de température à 210°C permet une réduction de $Co(acac)_2$ après 4h pour former des particules de cobalt métallique avec un diamètre moyen de 10 ± 2 nm (Figure II.2-a). Pour un palier de température entre 250°C et 300°C, nous avons une réduction quantitative du cobalt(II) après 30 min seulement. La microscopie électronique montre qu'on obtient un diamètre moyen de particules de cobalt de 8 ± 1 nm nm pour une température de réduction de 275°C (Figure II.2-b) et un mélange de deux populations en taille au sein de l'échantillon synthétisé à 300°C, les grosses particules ont un diamètre de 34 ± 17 nm (Figure II.2-c).

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

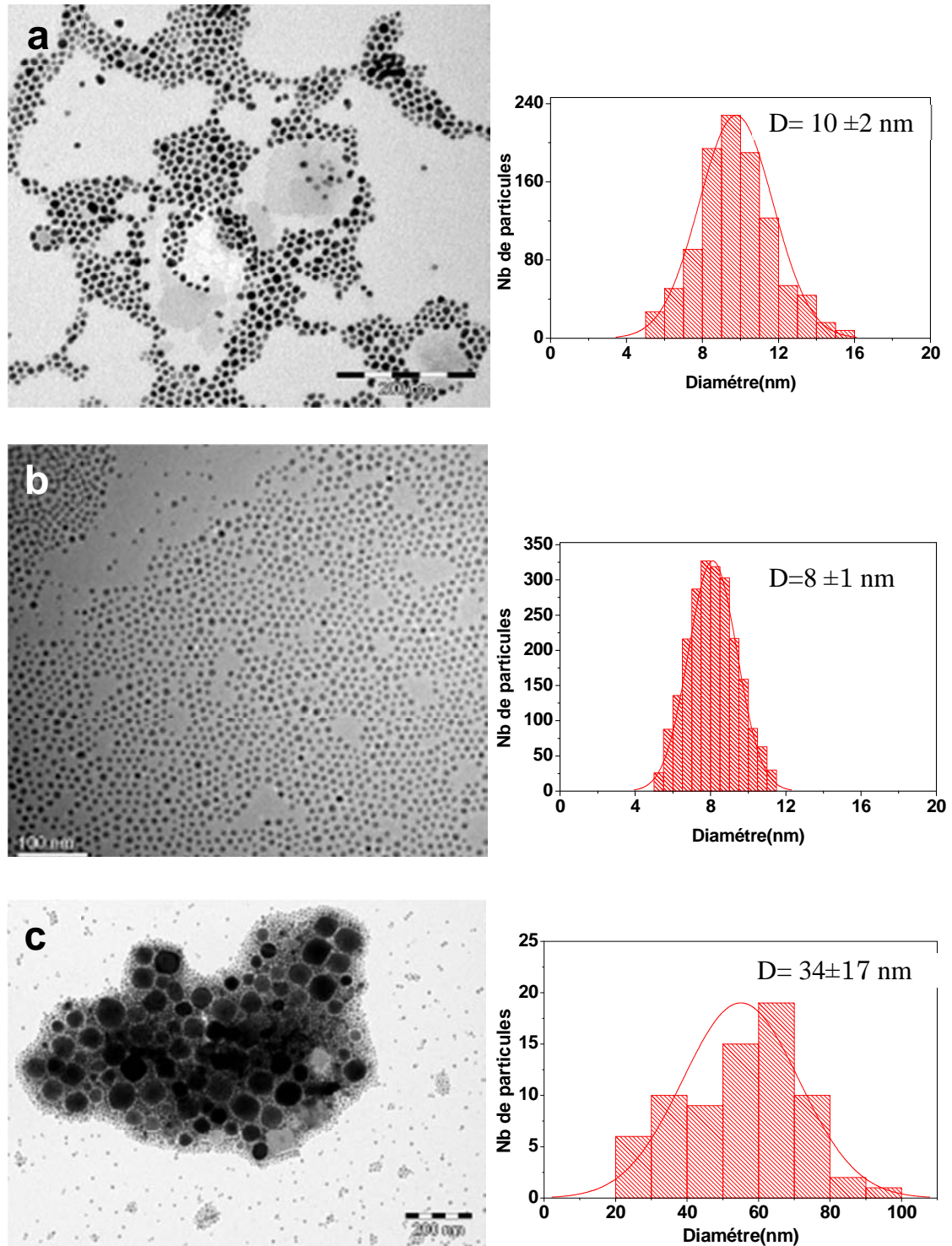


Figure II.2 : Image MET des particules de cobalt synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à différente température a) Température de palier 210°C ; b) Température de palier 275°C ; c) Température de palier 300°C.

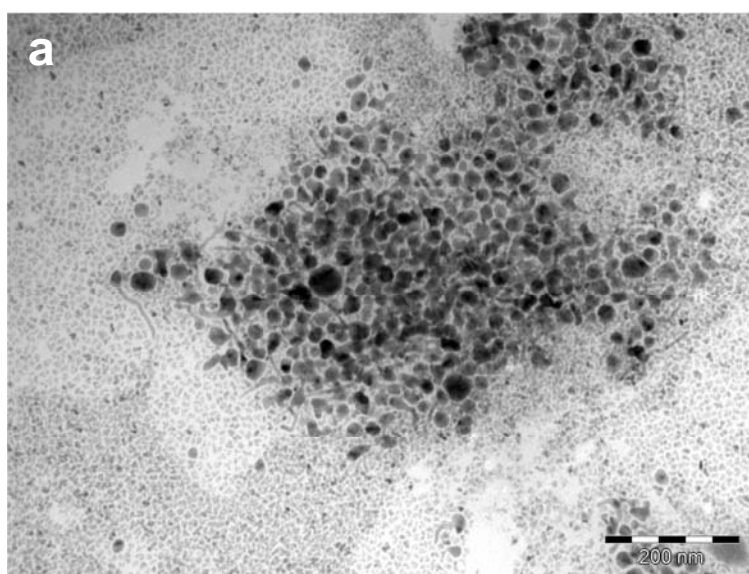
Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

Lorsqu'on diminue la température de réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$, on augmente, comme nous pouvions y attendre, la durée de réduction jusqu'à 4h. Cet allongement du temps de réduction n'a cependant pas d'effet sur la morphologie des particules : nous gardons des particules de cobalt sphériques et monodisperses de 210 à 275°C. En revanche, le passage à 300°C conduit à la formation de 2 populations de particules avec des grosses particules facettées et d'autres plus petites et sphériques.

II.2.2. Influence de la concentration en ruthénium

Le protocole reste inchangé : une suspension de 0,01M de $\text{Co}(\text{acac})_2$ avec 1 équivalent de TeDD et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 15 ml d'oleylamine est chauffée jusqu'à 250°C pendant 30 min. Plusieurs expériences ont été réalisées en variant le rapport $[\text{Ru}]/[\text{Co}]$ de 0 ; 1,25 ; 2,5 et 5%. L'analyse des images de microscopie électronique montre que sans ajout de ruthénium nous avons la formation de 2 populations de particules, des petites et des « particules sphériques avec queue » de 15-25 nm (Figure II.3-a). Dès l'ajout de 1,25% de Ru nous avons obtenu du cobalt sphérique avec un diamètre moyen de 11 ± 3 nm (Figure II.3-b). Nous gardons plus ou moins la même morphologie en augmentant le taux de Ru dans la solution à 2,5% pour un diamètre moyen des particules finales de 12 ± 2.5 nm (Figure II.3-c). La meilleure dispersion est obtenue pour 5% de nucléation avec un diamètre moyen de 11 ± 1 nm (Figure II.3-d).



Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

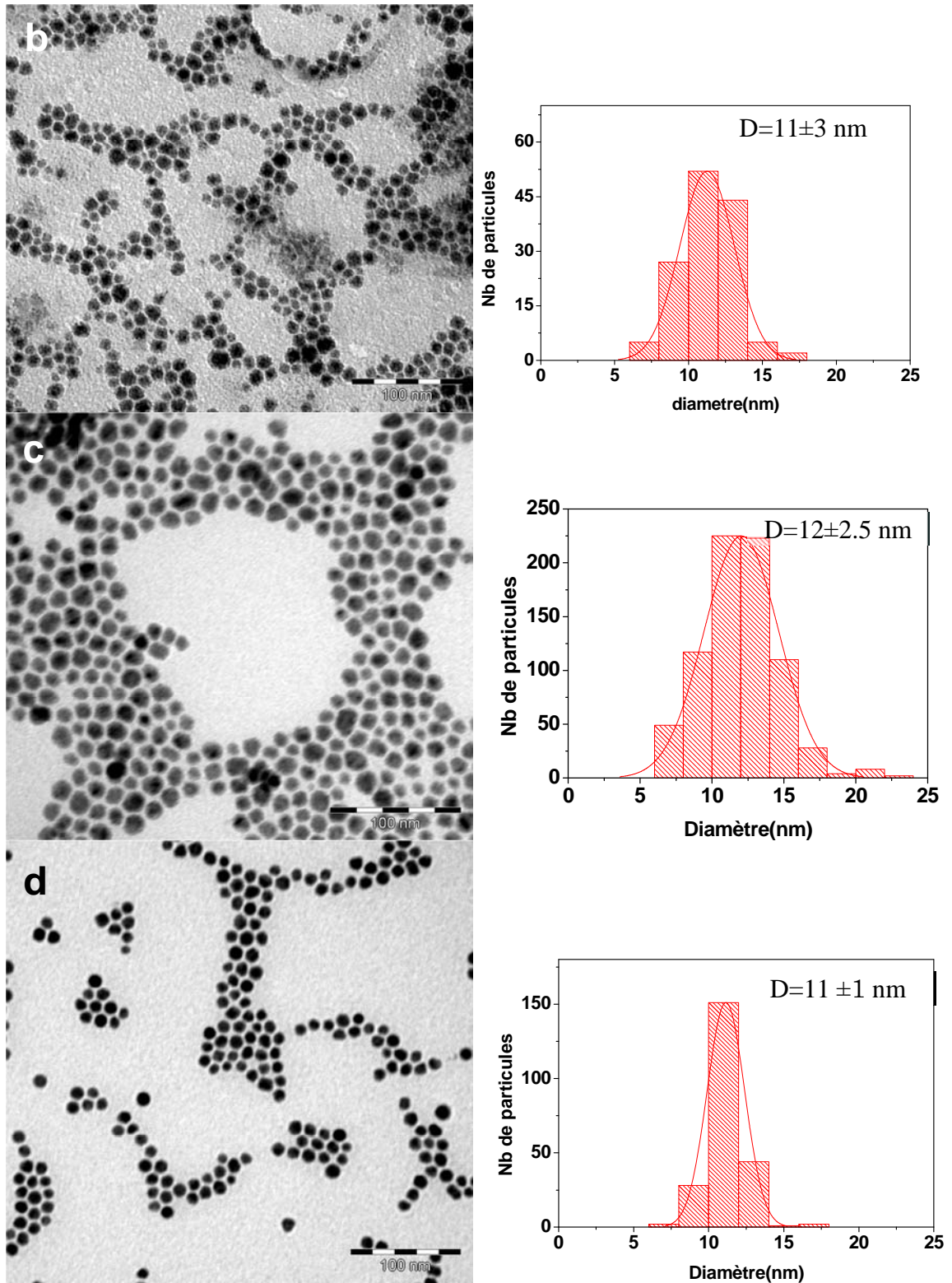


Figure II.3 : Image MET des particules de cobalt synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à 250°C avec différent rapport Ru/Co. a) Ru/Co 0% ; b) Ru/Co 1,25% ; c) Ru/Co 2,5% ; d) Ru/Co 5%.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

Nous avons donc mis en évidence que la présence de ruthénium est nécessaire pour contrôler la morphologie des particules. Le chlorure de ruthénium a déjà été utilisé dans d'autres synthèses de nanoparticules de cobalt [2]. Son rôle est de former des germes de ruthénium métallique in situ qui servent à la croissance des particules de cobalt. En revanche une augmentation de la proportion de ruthénium n'a pas d'influence sur la taille mais favorise la monodispersité.

II.2.3. Influence du diol

En l'absence de TeDD, la réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine pour donner le Co métallique se produit à 300°C après 5h de réaction. La réaction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ avec un équivalent de TeDD dans l'oleylamine à 210°C , permet la réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ après 4h de réaction pour donner le cobalt métallique. Le diol permet donc de fortement diminuer la température de réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$. Il est raisonnable de penser que le caractère réducteur du tétradécane diol est plus fort que celui de l'oleylamine ce qui se traduit par une diminution sensible de la température de réduction.

II.3. Caractérisation structurale

Une étude structurale a été réalisée sur les particules sphériques de cobalt préparées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à la fois par diffraction des rayons X et microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

II.3.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des particules de cobalt synthétisées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à différentes températures rassemblés à la Figure II.4 montrent que :

- pour les synthèses réalisées à 210°C et 250°C , nous avons des particules qui cristallisent majoritairement dans la phase hcp avec des bandes correspondant à la phase cfc minoritaire. De plus les pics observés sont très larges, ce qui montrent que la longueur de cohérence au sein de nos nanoparticules est faible, de l'ordre de quelques nanomètres ;

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

- pour la synthèse à 275°C, nous avons également un mélange de phases cfc et hcp mais aussi des pics larges correspondant à la phase ϵ -Co ;
- pour la synthèse à 300°C, nous constatons que nous avons des objets bien cristallisés et qui présentent la structure ϵ -Co, et des objets moins bien cristallisés et plus petits qui ont plutôt une structure hcp.

On remarque aussi sur les diagrammes un pic correspondant à NaCl. La précipitation de cette impureté provient des ions Cl^- du chlorure de ruthénium et d'ions Na^+ contenus dans l'oleylamine.

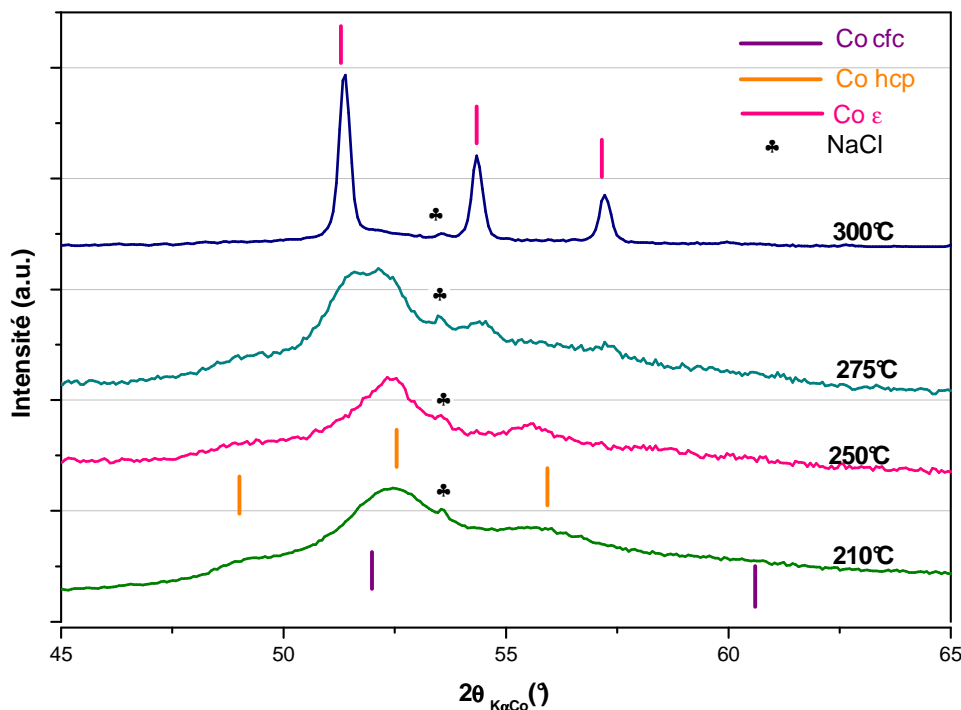


Figure II.4 : Diffractogramme de rayons X des particules de cobalt synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à différentes températures de synthèse.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

La température de réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ est donc un facteur qui joue un rôle prépondérant sur la structure cristalline adoptée des particules de cobalt formées. De plus la phase ϵ -Co est clairement favorisée par les hautes températures. Nous avons vu au chapitre I que la plupart des synthèses de nanoparticules de cobalt en phase liquide fournissent des particules cristallisant dans la phase ϵ -Co (Tableau I.2) même pour des températures de synthèse inférieures à 250°C . Les méthodes en question utilisent souvent des décompositions brusques : soit une décomposition thermique du cobalt carbonyle soit une réduction avec des réducteurs très puissants. Il est possible que la phase ϵ -Co soit favorisée par une vitesse de cristallisation rapide et que la phase hcp par une apparition plus lente du métal. Cette explication pourrait être cohérente avec notre observation sur la formation de la phase ϵ -Co aux plus hautes températures. Par ailleurs nous avons vérifié que les particules formées à 250°C cristallisant dans la phase hcp ne subissent pas de transformation structurale $\text{Co hpc} \rightarrow \epsilon\text{-Co}$ lorsqu'elles sont ensuite portées à 300°C dans le milieu de croissance. Les particules qui cristallisent dans la phase ϵ -Co ne sont donc pas le produit d'une transformation de particules initialement cristallisées dans la phase hcp.

II.3.2. Microscopie électronique à haute résolution

II.3.2.1 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 250°C .

Les clichés HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à partir de la décomposition de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à 250°C montrent des particules qui cristallisent avec la structure hcp (Figure II.5) en accord avec la diffraction des rayons X. Le cœur cristallin est en général plus petit que la particule ce qui révèle une couche amorphe ou oxydée en surface.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

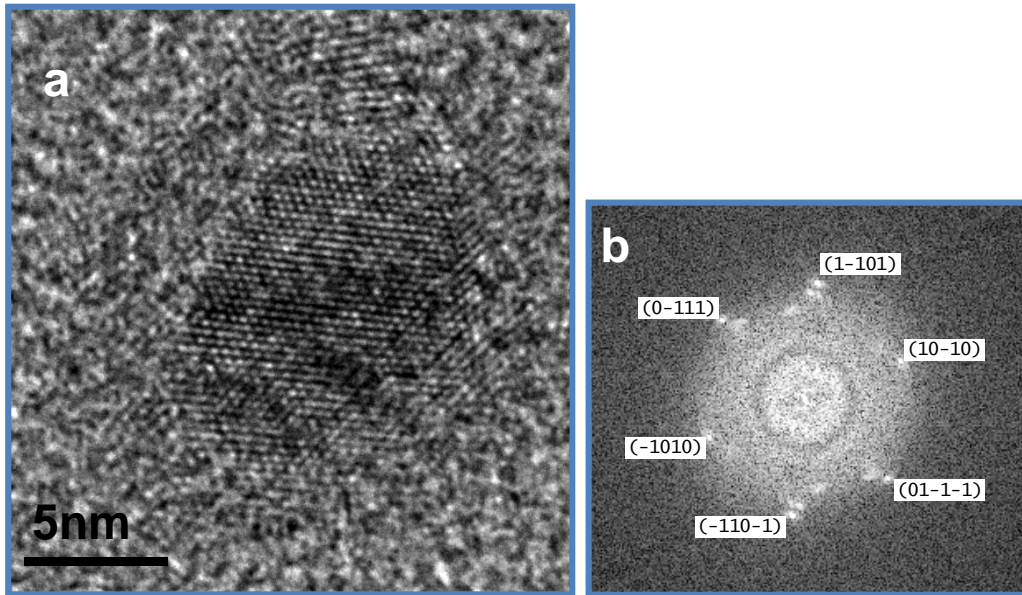


Figure II.5 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'une nanoparticule de cobalt synthétisée par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ à 250°C dans l'oleylamine ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de structure hcp en axe de zone [-12-13].

II.3.2.2 HRTEM des nanoparticules de cobalt préparées à 300°C .

A 300°C la réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine forme deux types de particules de taille et de forme différentes (Figure II.2-c) et la diffraction des rayons X a montré la phase ϵ -Co majoritaire avec la phase hcp très minoritaire. Les clichés HRTEM des nanoparticules montrent que les grosses particules (taille comprise entre 30 et 40 nm) cristallisent dans la phase ϵ -Co (Figure II.6) et que les petites particules sphériques (diamètre inférieur à 10 nm) cristallisent dans la phase hcp (Figure II.7).

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

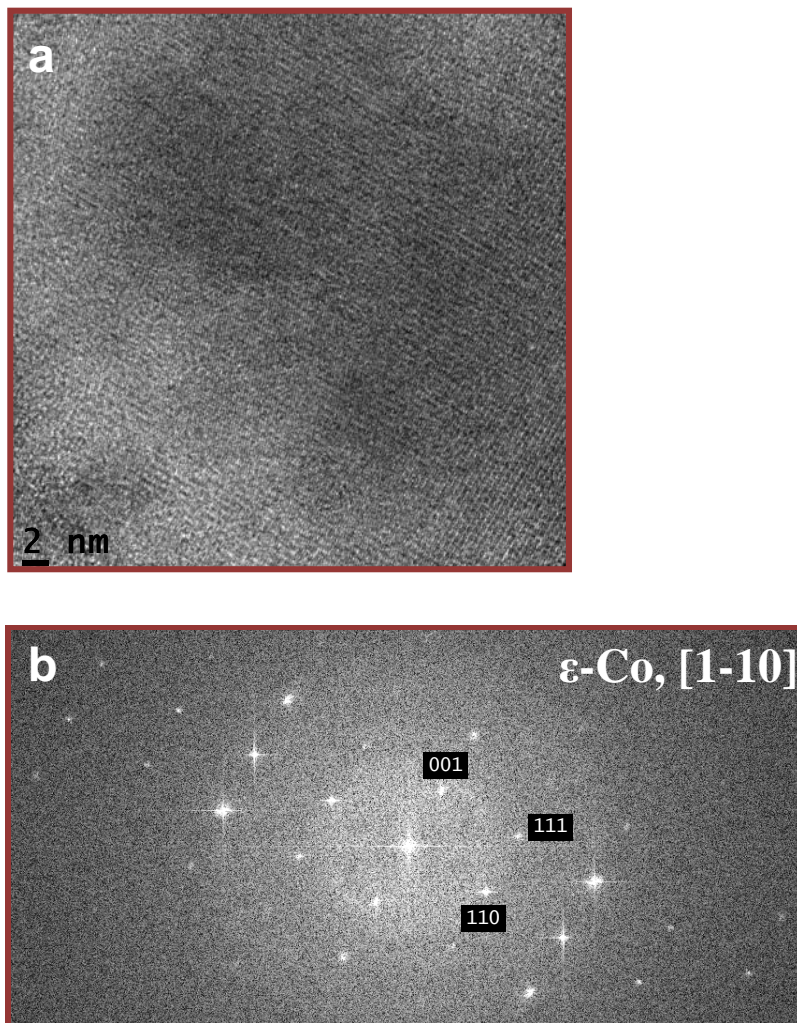


Figure II.6 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'une nanoparticule de cobalt synthétisée par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ à 300°C dans l'oleylamine; (b) diagramme de diffraction calculé montrant une structure cubique en axe de zone [1-10] et avec les paramètres de la phase ϵ -Co.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

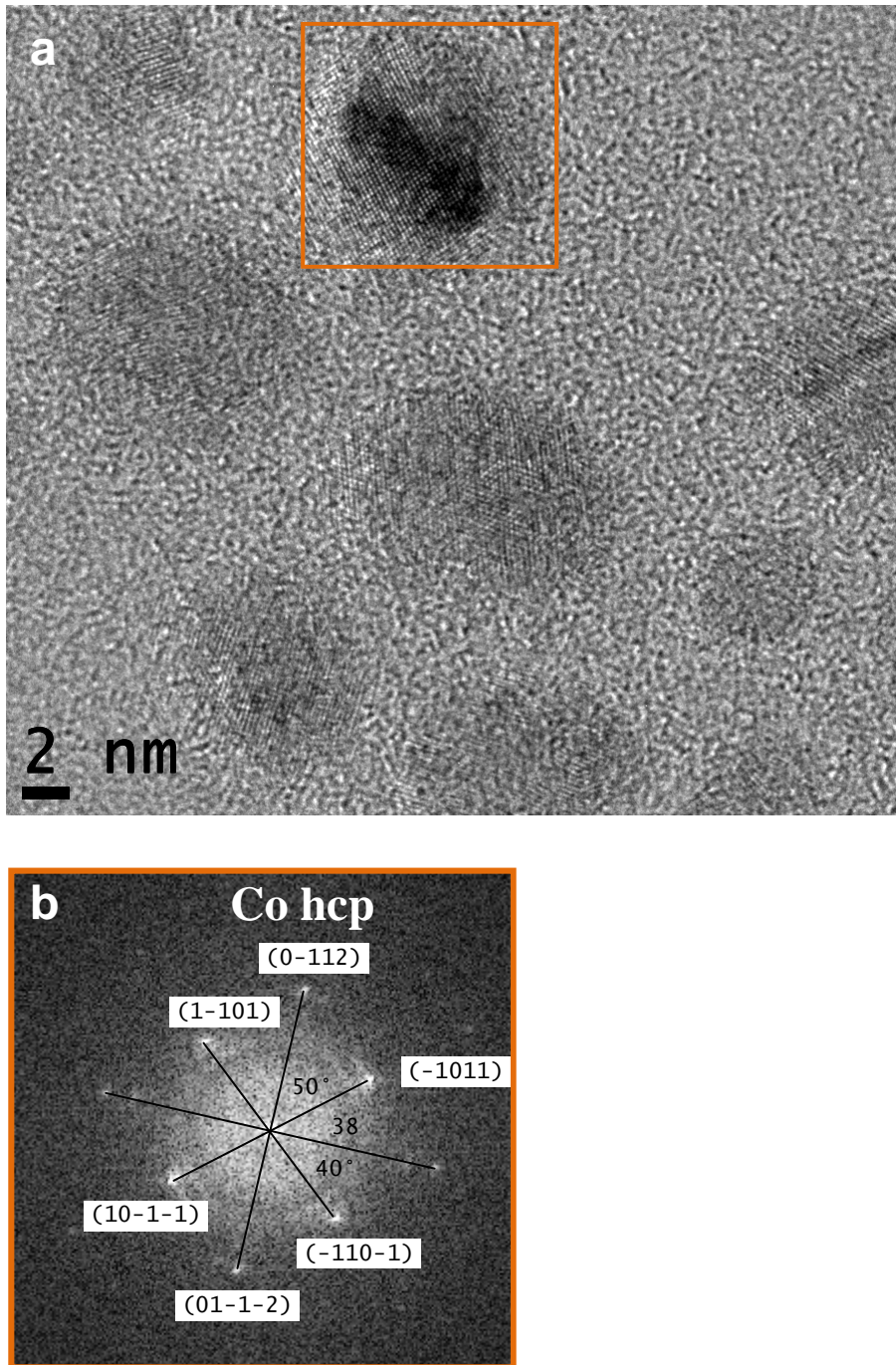


Figure II.7 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'une nanoparticule de cobalt synthétisée par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ à 300°C dans l'oleylamine ; (b) diagramme de diffraction calculé montrant une phase de Co hcp en axe de zone $[01-11]$.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

II.4. Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation ont été mesurées avec un SQUID sur une solution colloïdale de particules dans le milieu réactionnel ou dans le toluène après lavage.

Les mesures magnétiques effectuées sur nos particules de cobalt synthétisées dans l'oleylamine à 250°C et conservées dans le milieu réactionnel, montrent qu'elles sont ferromagnétiques à basse température. La courbe d'aimantation à 2K (Figure II.8) indique une aimantation par gramme de cobalt 125 emu ce qui est inférieur à la valeur de l'aimantation du cobalt massif qui est de 162 emu.g⁻¹. Le champ coercitif est de 400 Oe et l'aimantation rémanente de 38 emu.g⁻¹. Cette valeur plus faible de l'aimantation est le signe d'une légère oxydation superficielle des particules.

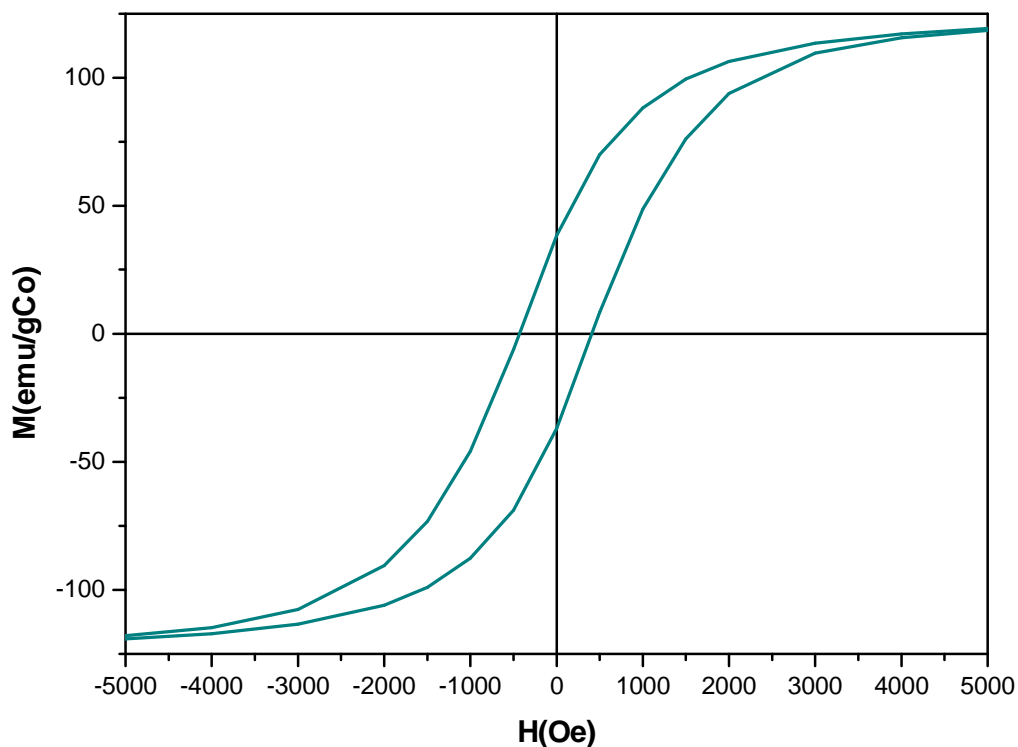


Figure II.8 : Cycle d'hystérésis à 2 K de particules de cobalt synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à 250°C et refroidies sous champ (5T) dans le milieu de croissance, l'oleylamine.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

III.5. Conclusion

Cette étude a donc permis de mettre au point une synthèse simple de nanoparticules de cobalt sphérique par simple chauffage du précurseur $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine. Les meilleures conditions ont été obtenues pour une concentration de 0,01 M en $\text{Co}(\text{acac})_2$ avec 1 équivalent de TeDD et 5% de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et une température de réduction de 250°C. Nous avons néanmoins trouvé un inconvénient à cette méthode : la difficulté de produire des grandes quantités de particules. L'originalité de cette méthode par rapport aux méthodes similaires décrites dans la littérature est le fait qu'elle forme des particules de structure hcp, mais son désavantage est la faible cristallinité des particules.

III. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt

III.1. Formation des nanobâtonnets

La synthèse de bâtonnets de cobalt par réduction de carboxylates de cobalt en milieu polyol basique a été décrite dans les travaux de Y. Soumaré [1]. Nous avons suivi la même démarche pour synthétiser des bâtonnets qui serviront ensuite aux essais d'enrobage.

III.1.1. Schéma réactionnel

La synthèse de bâtonnets de cobalt par réduction de carboxylates de cobalt en milieu polyol basique consiste simplement à mettre en suspension la quantité voulue de précurseur de cobalt dans une solution basique d'un diol liquide en présence d'un agent nucléant qui est le plus souvent le chlorure de ruthénium, et de chauffer ce mélange jusqu'à une température comprise entre 170 et 180°C pendant un temps assez court. 30 min en palier généralement suffisent pour obtenir 100% de rendement de réduction du cobalt(II) en cobalt métallique.

Phase intermédiaire

Au cours de la montée en température précipite dans le milieu une phase solide intermédiaire qui se dissout partiellement et se réduit à haute température en cobalt métallique. A haute température l'équilibre entre la phase solide intermédiaire non réduite et des espèces Co(II) en solution contrôle la vitesse de croissance. Il est admis que ce sont les ions métalliques en solution qui subissent la réduction et non les ions engagés dans la phase solide. Le schéma réactionnel de formation des particules métalliques est alors le suivant :

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

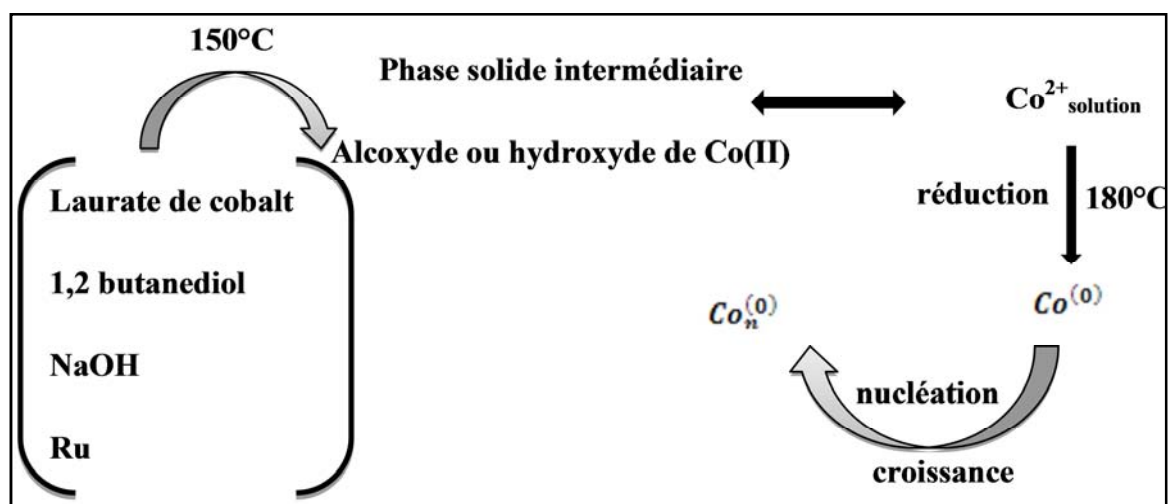


Schéma II.1 : schéma réactionnel de formation des particules métalliques par la méthode polyol.

La quantité de base introduite en solution va jouer sur l'équilibre entre la phase solide intermédiaire et les espèces de Co(II) en solution. Augmenter la basicité du milieu favorise la formation de la phase solide, qui est soit un alcoxyde soit un hydroxy-laurate selon les conditions expérimentales (nature du polyol et de l'ion carboxylate). Ceci permet de contrôler la concentration des espèces de Co (II) en solution et ainsi d'influer sur l'étape de croissance des NPs.

Nucléation hétérogène

L'utilisation de la nucléation hétérogène lors de la synthèse de particules de cobalt consiste à introduire dans le milieu réactionnel une petite quantité d'un sel de métal noble qui sera réduit avant les sels de cobalt. Idéalement il se forme alors dans le milieu, des germes du métal noble en quantité contrôlée qui servent ensuite à la croissance du cobalt.

Y. Soumare a déterminé des conditions favorables à la formation de bâtonnets de cobalt en choisissant le laurate de cobalt comme précurseur avec une concentration de 0,08M, le 1,2 butanediol comme solvant et agent réducteur, une concentration de soude

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

ajustée à 0,08M, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comme agent nucléant avec un taux d'ensemencement $[\text{Ru}]/[\text{Co}]$ de 2,5%. Nous avons choisi de ne pas jouer sur les paramètres expérimentaux de la synthèse des bâtonnets puisque l'objectif principal est d'utiliser ces bâtonnets comme précurseur pour l'enrobage.

III.1.2. Protocoles expérimentaux

III.1.2.1. Synthèse du laurate de cobalt

Une solution d'acide laurique (20,03 g, 10^{-1} mol) dans du méthanol (100 ml) et une solution de soude (4 g, 10^{-1} mol) dans du méthanol (100 ml) sont préparées. Une fois l'acide et la base parfaitement dissous, nous mélangeons les deux solutions obtenues en homogénéisant avec une baguette de verre : un composé blanc assimilable à une cire, se forme progressivement. Nous filtrons sur Büchner afin d'enlever le plus de méthanol possible, puis nous mettons le composé à sécher sous le flux d'une hotte pendant 4h. Afin d'éliminer le reste de méthanol, nous mettons le produit à l'étuve à 50°C pendant 3 jours. La réaction est quantitative même si nous perdons généralement un peu de produit lors de la filtration, on obtient 18,36g de laurate de sodium soit un rendement de 83%. Nous dissolvant le laurate de Na obtenu dans 50ml de l'eau DI à 50°C . Nous dissolvant $(n \text{ laurate de Na})/2$ (0,041 mole) d'acétate de Co (10,3g dans 50ml de l'eau DI). Il vaut mieux être en léger excès d'acétate car, lors de la filtration, l'acétate de cobalt s'élimine facilement ce qui n'est pas le cas du laurate de sodium. Le mélange des deux solutions conduit à la précipitation d'un produit mauve que nous filtrons sur Büchner et que nous rinçons à l'eau. Nous le laissons ensuite sécher à l'étuve à 50°C . La masse du laurate de cobalt récupéré est de 16,73g soit un rendement de la réaction de 88,65%.

III.1.2.2. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt

Dans un ballon quadricol, nous dissolvons le laurate de cobalt (2,924 g, $6,410^{-3}$ mol), la soude (0,256 g, $6,410^{-3}$ mol) et $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,04g, $0,1610^{-3}$ mol) dans 80 ml de 1,2-butanediol. Nous mettons à chauffer le tout dans un chauffe-ballon dont la montée en température est régulée jusqu'à 180°C . Une fois à 180°C , lorsque la solution

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

passé de violet à noir, nous laissons encore 20 min pour parachever la formation des bâtonnets. La montée en température est fixée à la valeur maximale du dispositif, *i.e.* à 20°C/min, afin de se placer dans les meilleures conditions pour la formation des nanobâtonnets comme expliqué ci-dessous. Les nanoparticules de cobalt sont récupérées par tri magnétique ou centrifugation, lavées 2 fois à l'éthanol puis séchées à 50°C pendant une nuit.

Le lavage des bâtonnets à l'éthanol puis le séchage à 50°C à l'air, sans précaution va former une couche d'oxyde de cobalt autour des bâtonnets.

III.2. Morphologie des nanobâtonnets

La figure II.9 présente un échantillon représentatif des synthèses de bâtonnets de cobalt par réduction du laurate de cobalt. Pour l'observation par microscopie électronique en transmission, les nanoparticules de cobalt ont été lavées deux fois à l'éthanol puis dispersées dans du toluène. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une peau de carbone ; celle-ci est ensuite séchée pendant une nuit à l'aide d'une pompe à vide secondaire (10^{-5} mTorr), avant introduction dans le microscope. L'analyse des images de microscopie électronique montre que le protocole retenu conduit à des nanoparticules de cobalt anisotropes de longueur moyenne 82 ± 17 nm et de diamètre moyen (pris au milieu des bâtonnets) 17 ± 2 nm. Le diamètre n'est pas tout à fait uniforme sur toute la longueur des nanobâtonnets : un élargissement aux extrémités en effet est observé. Ce phénomène est très souvent observé sur les bâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol [1].

Cette synthèse est assez reproductible en ce qui concerne le diamètre moyen des bâtonnets. En revanche nous avons observé sur certains échantillons des longueurs moyennes supérieures à 100nm. Dans certains cas aussi nous avons observé la formation de bâtonnets de forme plus irrégulière, plus rugueux. Dans ce cas l'inhomogénéité du laurate de cobalt de départ a été identifiée comme le facteur favorisant ces formes plus irrégulières.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

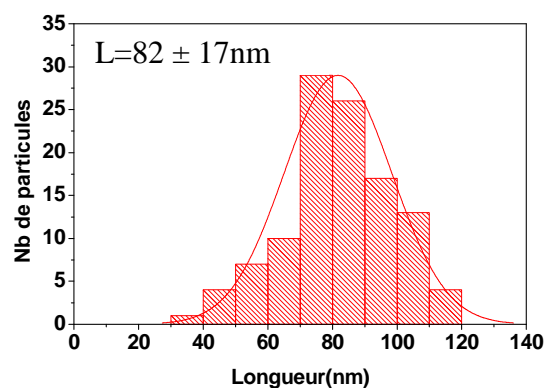
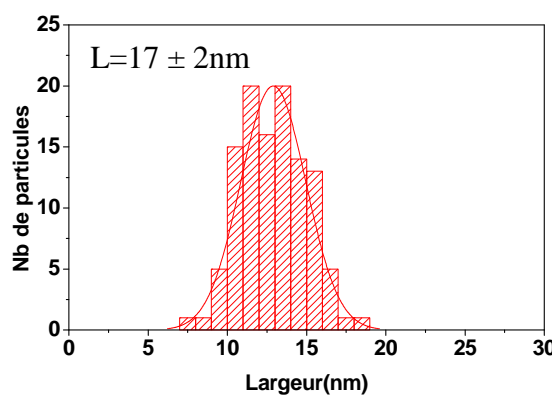
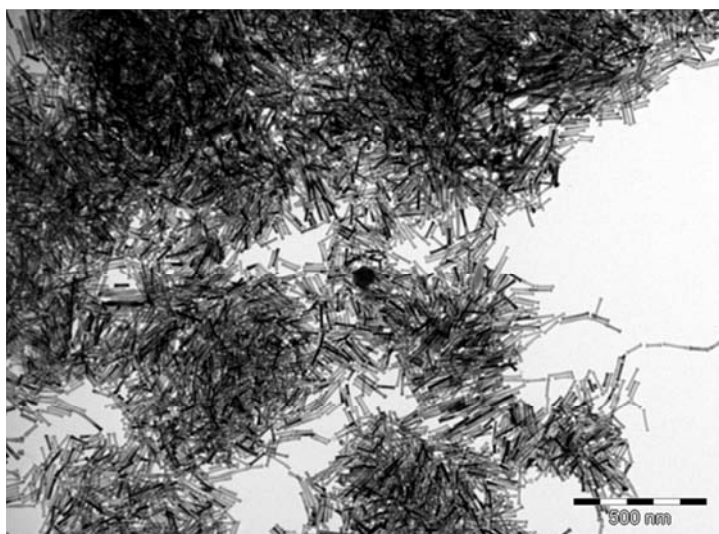


Figure II.9 : Images MET des nanobâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanediol. Distribution des longueurs et des diamètres.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Diffraction des rayons X

Les particules de cobalt synthétisées sont des bâtonnets cristallisés comme le montre la diffraction des rayons X dans la figure II.10. Le diagramme de diffraction est indexé par 6 raies principales caractéristiques attribuées au cobalt de structure cristallographique hcp identifié par la fiche jcpds n°96-901-0968.

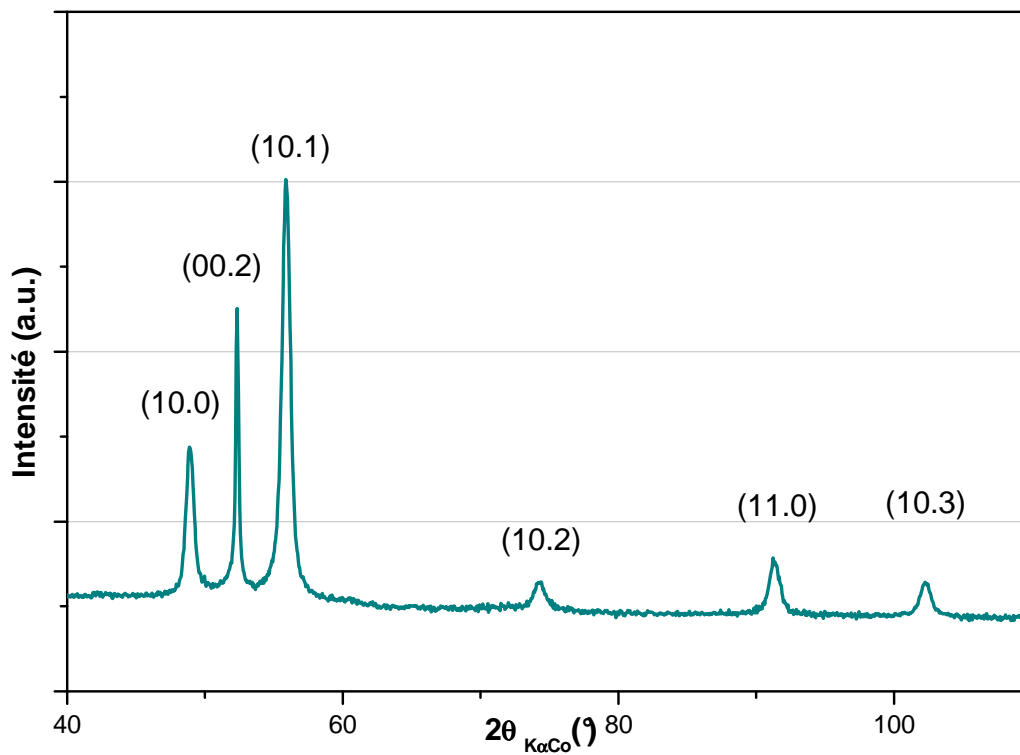


Figure II.10 : Diagramme de diffraction X des nanobâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanediol $[NaOH]=0,08M$.

Chapitre II

III.3.2. Mesure de la taille moyenne des cristallites

A partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction nous avons calculé la taille moyenne des cristallites (longueur moyenne de cohérence cristalline) en utilisant la formule de Scherrer :

$$B(2\theta) = 0.94\lambda / L_m \cos \theta$$

ou λ est la longueur d'onde du rayonnement X (1,789 Å) et L_m la taille moyenne des cristallites. $B(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et corrigée de l'élargissement instrumental $B_i(2\theta)$ selon l'expression :

$$B = (B_e^2 - B_i^2)^{0.5}$$

avec $B_e(2\theta)$, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction déterminée sur le diagramme expérimental. B_i est déterminé sur un échantillon de silicium très bien cristallisé.

Le logiciel Highscore ® du fournisseur Panalytical permet d'ajuster les diagrammes de diffraction X expérimentaux à l'aide d'une série de raies de forme Pseudo-Voigt. Lorsque l'ajustement est satisfaisant les largeurs expérimentales $B_{hkl}(2\theta)$ de chacune des réflexions (hkl) sont extraites et les tailles de cristallites peuvent être calculées pour les différentes réflexions.

La figure II.11 illustre cette mesure de la taille des cristallites. Un diagramme expérimental de bâtonnets de cobalt caractéristique (Figure II.11-a) a été ajusté par 3 pics. L'ajustement est correct comme le montre la superposition du diagramme expérimental avec la somme des intensités des 3 pics (Figure II.11-b). Les largeurs à mi-hauteurs de ces 3 pics ont permis de calculer les tailles des cristallites qui sont données dans le tableau de résultat II.1.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

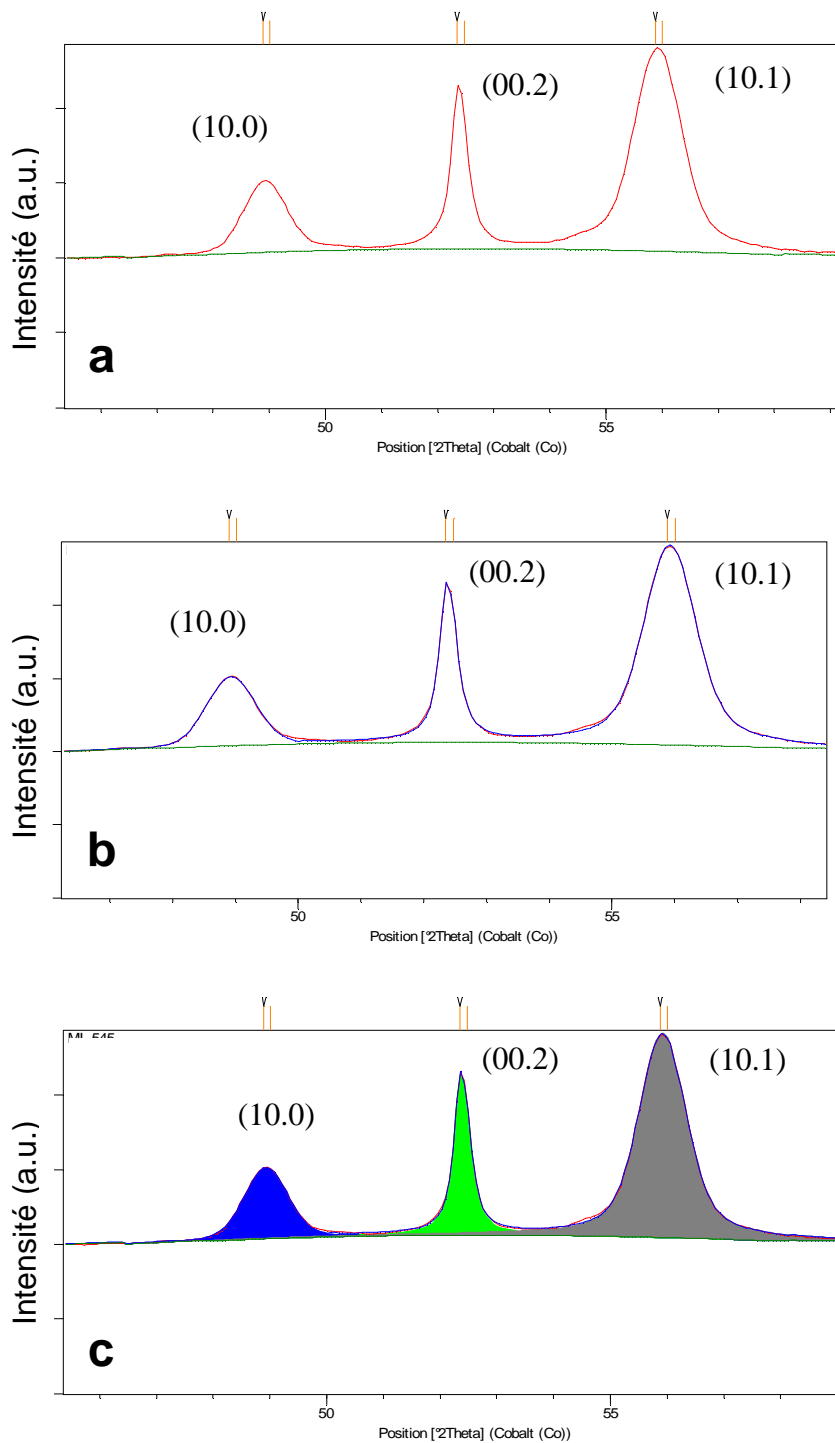


Figure II.11 : (a) Diagramme de diffraction X expérimental de bâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanediol [NaOH]=0,08M; (b) superposition du diagramme calculé (en bleu) et expérimental (rouge); (c) profil des trois pics de l'ajustement du diagramme expérimental

Chapitre II

pic	2 θ (°)	d (Å)	B _e (°)	B _i	L _m (nm)
(10.0)	48,882	2,16192	0,616	0,0789	16,6
(00.2)	52,3	2,02959	0,208	0,0798	53,5
(10.1)	55,848	1,91011	0,693	0,0809	15,2

Tableau II.1: Résultats de l'ajustement du diagramme expérimental de la figure II.11-c et valeur de la taille moyenne des cristallites, L_m , pour chacune des réflexions.

Les résultats de l'ajustement donne donc pour l'échantillon de la figure II.11 une taille moyenne des cristallites le long de l'axe cristallographique c : $L_{(00.2)} = 53$ nm et une taille moyenne des cristallites perpendiculairement à l'axe c : $L_{(10.0)} = 16$ nm.

Cette analyse met bien en évidence l'anisotropie des cristallites en relation avec une forme anisotrope et confirme une croissance des bâtonnets le long de l'axe c de la phase hcp.

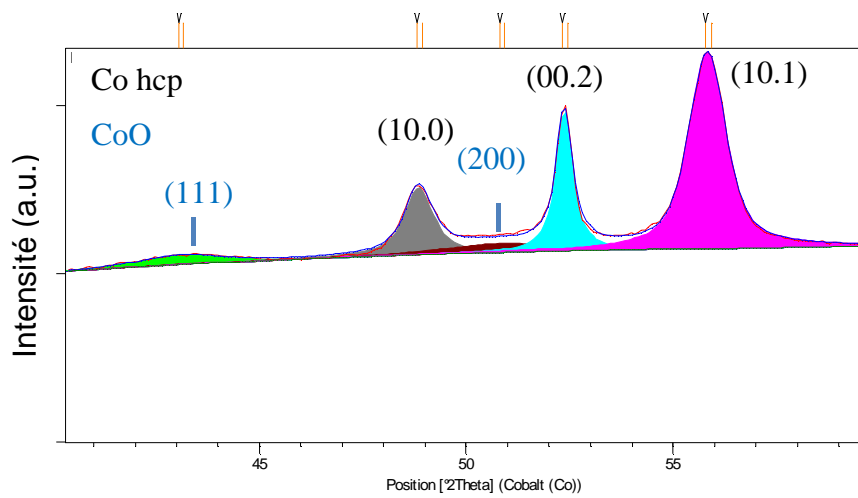
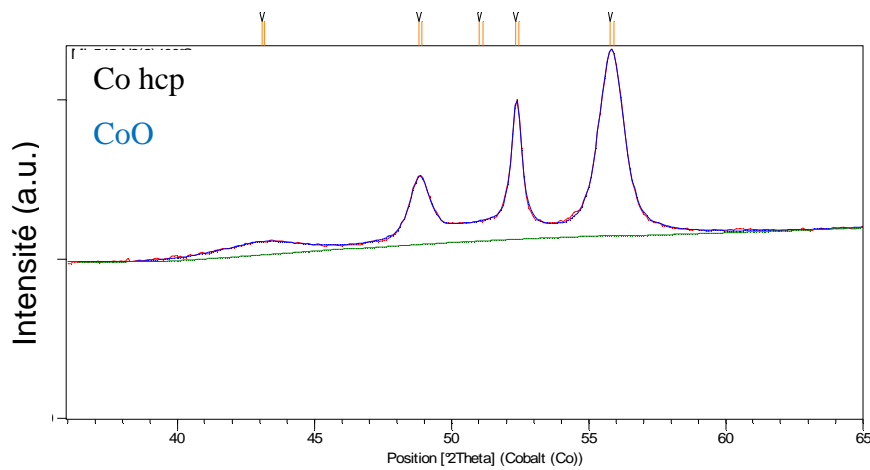
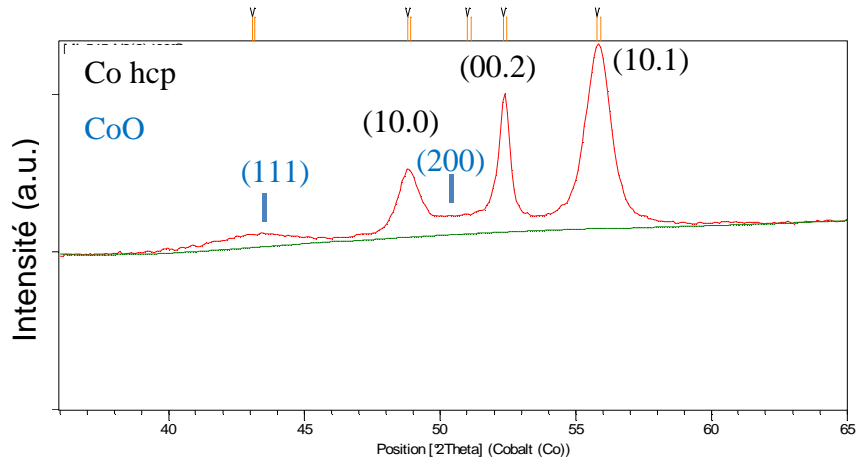
La longueur moyenne de la taille des cristallites pour la famille de plans (10.0) est très proche du diamètre des bâtonnets ce qui montre une bonne cristallinité. En revanche la taille moyenne des cristallites pour la famille de plans (00.2) est nettement inférieure à la longueur moyenne des bâtonnets. Une explication à cette différence peut venir de la présence de faute d'empilement comme le montrera la microscopie électronique à haute résolution.

Un autre exemple d'analyse du diagramme de rayons X est détaillé ci-dessous. Il concerne cette fois des nanobâtonnets de cobalt qui ont été lavés à l'éthanol et séchés à 50°C sous air. Le diagramme de diffraction fait apparaitre deux bandes larges correspondant aux réflexions (111) et (200) de l'oxyde de cobalt CoO qui s'est formé à la surface des bâtonnets. La présence de ces deux bandes supplémentaires n'est pas gênante pour faire la même analyse que précédemment comme le montrent les diagrammes de la figure II.12. Nous pouvons donc calculer les tailles de cristallites du

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

cobalt métallique en tenant compte de la contribution de CoO qui se forme (Tableau II.2).



Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

Figure II.12 : (a) Diagramme de diffraction X expérimental de bâtonnets de cobalt oxydés par séchage à 50°C après lavage à l'éthanol ; (b) superposition du diagramme calculé (en bleu) et expérimental (rouge) ; (c) profil des cinq pics de l'ajustement du diagramme expérimental.

L'échantillon est différent du précédent donc les valeurs de tailles de cristallites sont différentes mais dans ce cas aussi on remarque une anisotropie des cristallites avec $L_{(00.2)}$ qui est environ trois fois plus grand que $L_{(10.0)}$.

pic	2 θ (°)	d (Å)	B _e (°)	B _i (°)	L _m (nm)
CoO (111)	43	2,44059	2,8	0,078	3,5
Co (10.0)	48,905	2,16095	0,86	0,079	11,8
CoO (200)	50,74	2,08765	2,1	0,079	4,9
Co (00.2)	52,3737	2,02698	0,35	0,08	30,2
Co (10.1)	55,8653	1,90957	0,933	0,081	11,2

Tableau II.2: Résultats de l'ajustement du diagramme expérimental de la figure II.12-c et valeur de la taille moyenne des cristallites, L_m , pour chacune des réflexions du cobalt et de l'oxyde de cobalt.

Ce type d'analyse sera particulièrement utilisé au chapitre IV pour suivre l'évolution morphologique et structurale in situ.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

III.3.3. Image microscopie haute résolution

Les clichés HRTEM (Figure II.13) montrent que nous avons des bâtonnets de cobalt avec une croissance anisotrope suivant l'axe c, la transformée de Fourier de l'image HRTEM et l'attribution des taches de diffraction indiquent une structure hcp avec comme axe de zone $B = [2-1-10]$.

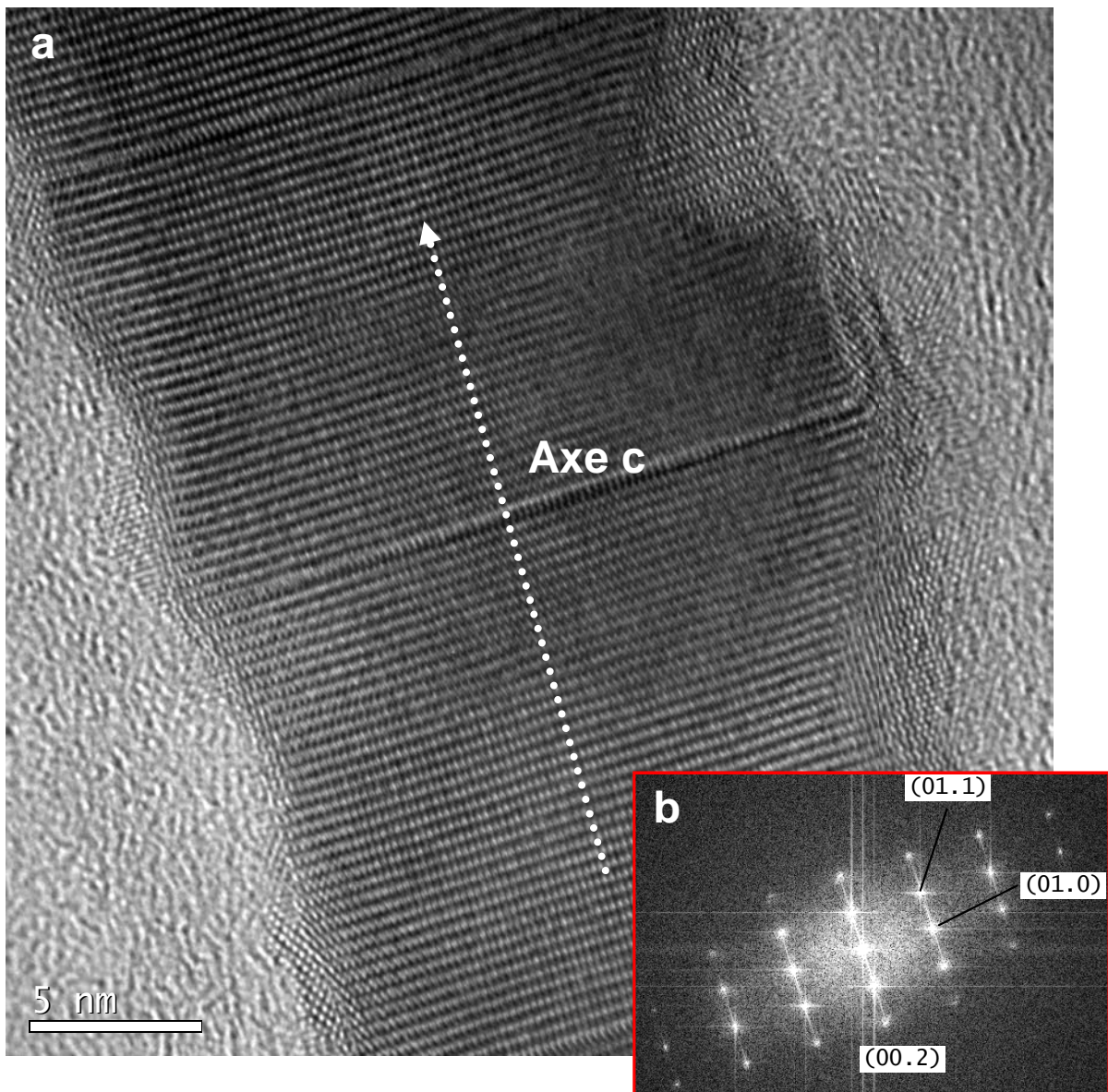


Figure II.13 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'un bâtonnet de cobalt préparé en milieu polyol ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de Co hcp.

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

Sur d'autres bâtonnets, nous pouvons observer clairement les fautes d'empilements (Figure II.14).

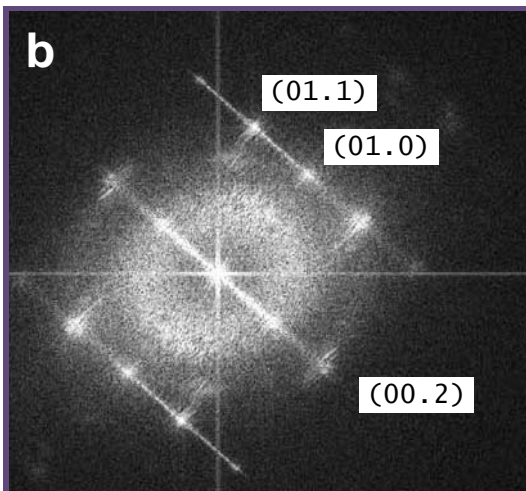
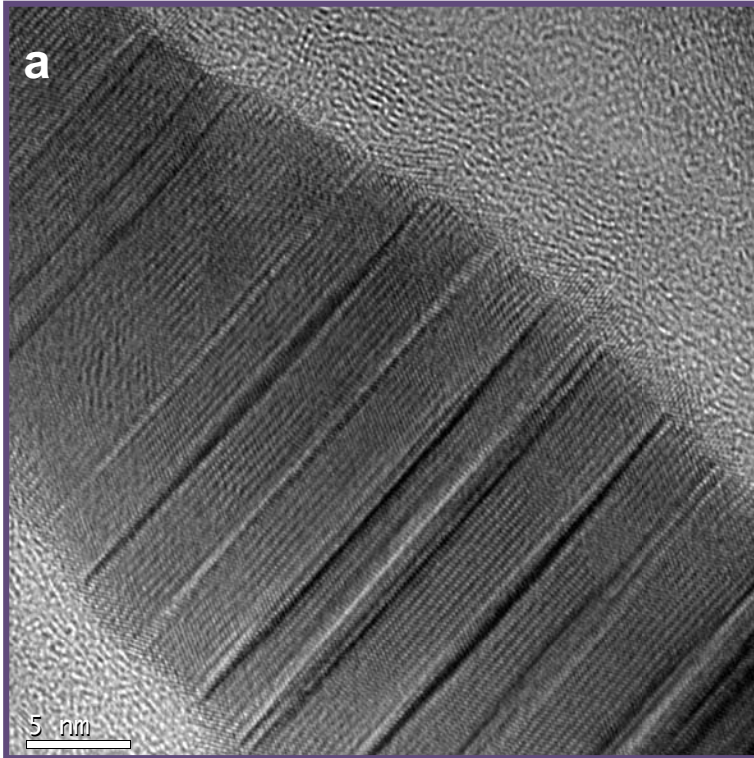


Figure II.14 : (a) Image de microscopie électronique à haute résolution d'un bâtonnet de cobalt préparé en milieu polyol basique ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une structure hcp en axe de zone [2-1-10].

Chapitre II

Synthèse de nanoparticules de cobalt

III.4. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques effectuées sur les nanobâtonnets de cobalt lavés 2 fois au diméthyle acétamide (DMAC) puis dispersé dans le DMAC, montrent qu'ils sont ferromagnétiques. Pour un cycle à 5K l'aimantation rémanente est caractérisée par un rapport $M_R/M_S = 0,8$ et le champ coercitif est de 7200 Oe (Figure II.15). Nous n'observons pas un décalage de cycle, la présence d'oxyde de cobalt en surface des bâtonnets dépend du lavage (le solvant utilisé) ; un séchage des bâtonnets à 50°C favorise la formation d'une couche d'oxyde.

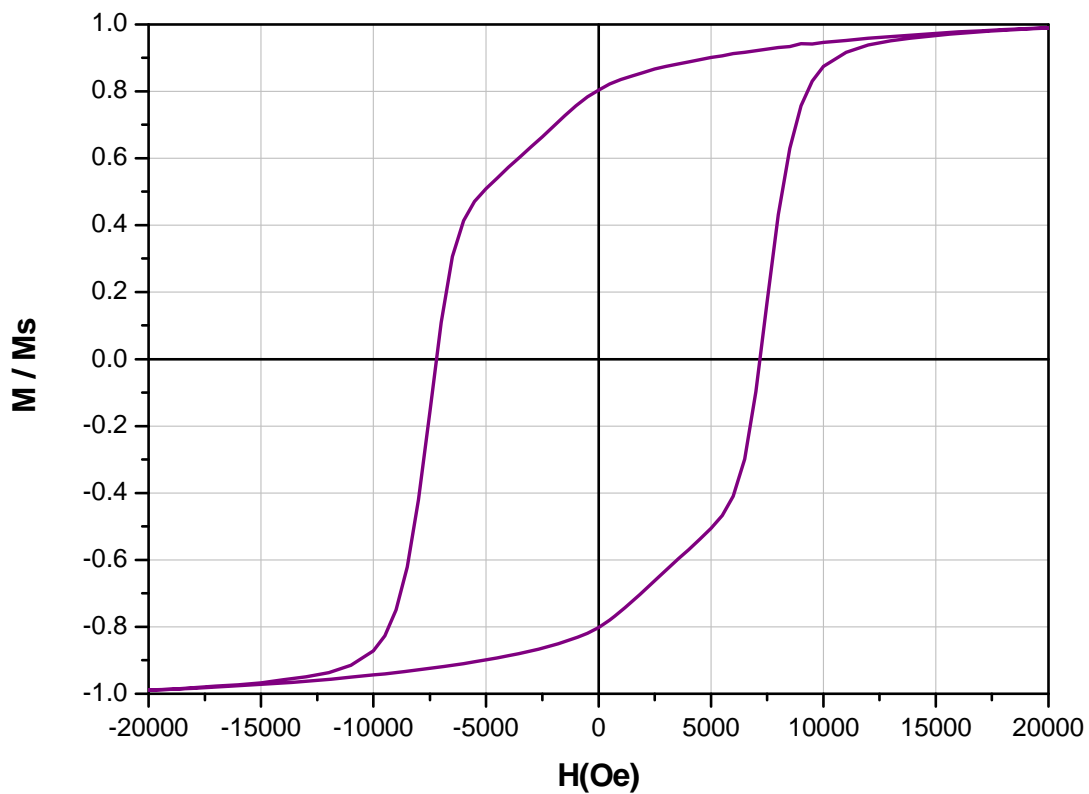


Figure II.15: Cycle d'hystérésis des nanobâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanediol [$NaOH$]=0,08M), à 5K.

Chapitre II

IV. Conclusion

Dans cette étude nous avons décrit la synthèse et la caractérisation structurale de deux types de particules de cobalt :

- des particules sphériques monodisperses de diamètre moyen légèrement supérieur à 10 nm obtenues par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine
- des nanobâtonnets de diamètre autour de 15 nm et de rapport d'aspect compris entre 5 et 10 par réduction du laurate de cobalt dans le 1,2 butanediol.

Dans les deux cas ces particules cristallisent dans une phase hexagonale (hcp) mais autant les bâtonnets sont bien cristallisés avec l'axe de croissance parallèle à l'axe cristallographique c autant les particules sphériques sont mal cristallisées, ce qui explique aussi leur forme très isotrope.

Avec ces deux types d'échantillons nous disposons de deux particules modèles pour les expériences d'enrobage qui diffèrent par leur forme et leur cristallinité et par la nature des molécules en surface qui proviennent de leur milieu de croissance. Les particules sphériques auront en surface principalement l'oleylamine alors que les bâtonnets auront « en surface » des groupes hydroxydes, des ions laurates et éventuellement du polyol venant du milieu de croissance.

Chapitre II

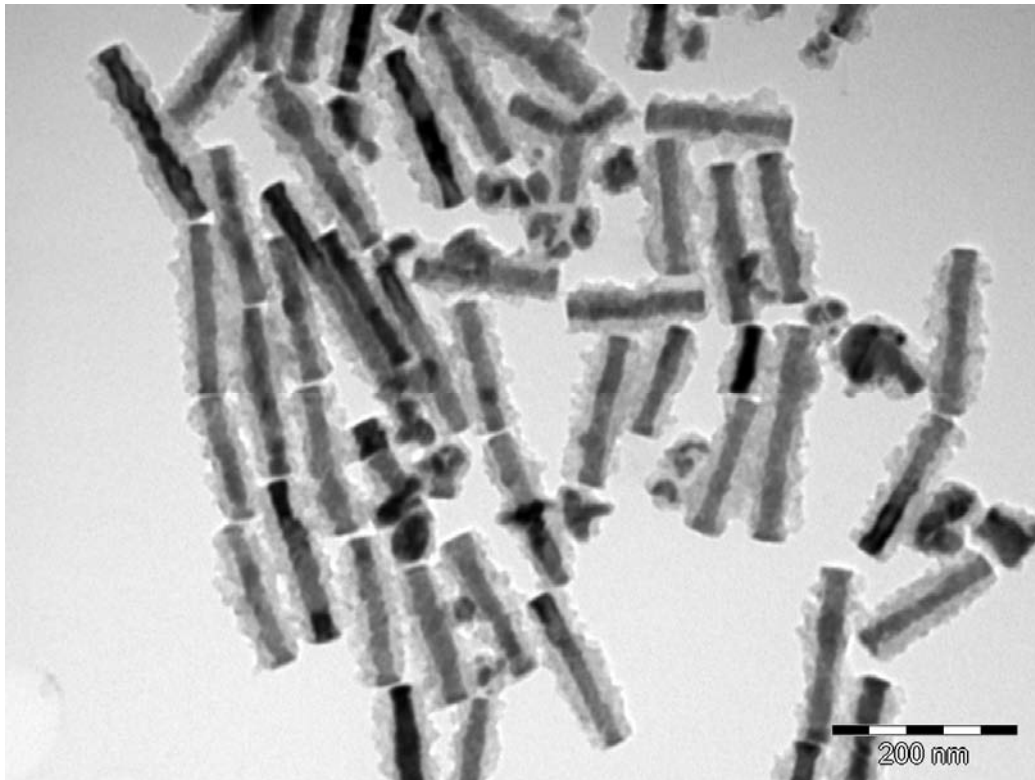
Synthèse de nanoparticules de cobalt

Référence bibliographiques du chapitre II

-
- [1] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, G. Viau, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 1971-1977
- [2] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 312-318

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES NANOPARTICULES DE COBALT DANS UN SOLVANT ORGANIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE



Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

Plan du chapitre :

Chapitre III	
<i>Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température</i>	
I. Introduction.....	91
II. Mise en évidence d'un enrobage des bâtonnets de cobalt par une couche carbonée.....	93
II.1. Partie expérimentale.....	93
II.1.1. Protocole	93
II.1.2. Méthodes d'analyse de la modification des bâtonnets.....	93
II.1.3. Spectroscopie Raman.....	94
II.1.3.1. Carbone	94
II.1.3.2. Oxyde de cobalt.....	95
II.2. Traitements menant à l'enrobage par une fine couche de carbone	97
II.3. Traitements menant à l'enrobage par une couche épaisse de carbone.....	99
II.3.1. Images MET	99
II.3.2. Spectroscopie Raman.....	101
II.3.3. Diffraction des rayons X.....	102
II.3.4. Microscope électronique en transmission à haute résolution	103
II.4. Traitements menant à une dégradation des bâtonnets de cobalt	106
II.4.1. Images MET	106
II.4.2. Diffraction des rayons X.....	108
II.4.3. Spectroscopie Raman.....	109
II.5. Traitement des nanoparticules de cobalt sphériques dans l'oleylamine.	111
II.6. Bilan sur le traitement des particules de cobalt en milieu organique à haute température	113
III. Etude de l'évolution des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche de matière carbonée lors de traitements thermiques en voie sèche	116

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.1. Diffraction des rayons X en température sous N ₂ (O ₂ <0,1 ppm): étude in-situ	116
III.1.1. Etude des bâtonnets de cobalt non-enrobés	117
III.1.2. Bâtonnets enrobés par une fine couche de matière carbonée	119
III.1.3. Bâtonnets enrobés par une couche épaisse de matière carbonée	124
III.2. Etude en microscopie électronique : étude ex-situ	127
III.2.1. Evolution morphologique en température des bâtonnets non traités	127
III.2.2. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une fine couche de carbone	129
III.2.3. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone	130
III.3 Etude en microscopie électronique à haute résolution des bâtonnets traités à 400°C sous N ₂ (O ₂ <0,1ppm)	133
III.4. Etude par spectroscopie Raman des bâtonnets enrobés et traités thermiquement.	137
III.5. Analyses thermo-gravimétriques	139
III.5.1. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt non enrobés	139
III.5.2. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de matière carbonée	141
III.5.3. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche épaisse de matière carbonée	143
III.5.4. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone et traités thermiquement à 400°C sous atmosphère N ₂ .	145
IV. Conclusion du chapitre III	148
Bibliographie de chapitre III	151

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

I. Introduction

L'objectif initial de ce travail de thèse était d'utiliser la réactivité des acétylacétonates métalliques dans des solvants organiques à haute température pour modifier la surface des nanoparticules de cobalt qui ont été décrites au chapitre précédent. Au cours de ce travail il nous est apparu essentiel d'étudier au préalable la réactivité des particules de cobalt seules dans les solvants organiques à haute température. La décomposition thermique des solvants organiques à haute température peut en effet avoir des conséquences sur la nature des particules (coalescence, modification de la chimie de surface). La décomposition (déshydrogénation, oxydation...) des solvants peut aussi être catalysée par la présence de particules métalliques finement divisées. Nous avons vu au chapitre I que la décomposition thermique de molécules organiques aromatiques était un moyen de faire croître une couche de carbone en surface de particules métalliques. Par ailleurs il est connu que le traitement de particules de fer ou de cobalt dans des solvants organiques à haute température peut mener à une carburation du métal par décomposition du solvant et insertion de carbone atomique au sein de la phase métallique.

Nous avons donc étudié de manière systématique l'évolution des particules de cobalt dans les solvants polaires à haut point d'ébullition qui sont généralement utilisés dans la chimie des acétylacétonates : le tétraéthylène glycol, le dibenzyl éther, l'oleylamine, l'octadécène ou encore les mélanges de ces solvants. Les températures de traitements ont pu atteindre 300°C. Les particules une fois traitées ont été analysées par différents outils de caractérisation : la microscopie électronique pour suivre une évolution morphologique, la diffraction des rayons X et la microscopie à haute résolution pour suivre les évolutions structurales et la spectroscopie Raman pour suivre l'évolution de la surface des particules. Ces caractérisations ont été complétées par des analyses thermogravimétriques et un suivi in situ en température des diagrammes de diffraction X des particules traitées dans les solvants organiques non seulement pour préciser la nature et la quantité des espèces chimiques de surface mais aussi pour

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

évaluer les potentialités de l'enrobage des particules de cobalt par une couche de matière carbonée pour améliorer leur stabilité. Les évolutions les plus marquantes ayant été obtenues avec les bâtonnets de cobalt préparés par la méthode polyol, dans ce chapitre nous décrirons donc en détail les résultats obtenus avec les bâtonnets.

II. Mise en évidence d'un enrobage des bâtonnets de cobalt par une couche carbonée

II.1. Partie expérimentale

II.1.1. Protocole

Dans un quadricol on place 6,4 mmol de nanobâtonnets de cobalt synthétisés au préalable par la méthode polyol, lavés deux fois à l'éthanol puis dispersés dans 30ml d'un solvant organique à haut point d'ébullition. Quatre solvants ont été étudiés : l'octadécène, le dibenzyl éther, le tétraéthylène glycol et l'oleylamine.

Le mélange est chauffé jusqu'à 180°C sous flux d'argon, pour éliminer les traces d'éthanol, puis l'argon est coupé et nous chauffons la suspension jusqu'à une température pouvant atteindre 300°C. Une fois le palier de température atteint nous laissons la solution à reflux pendant une durée variant entre 30 minutes et 3 heures. Les particules de cobalt sont ensuite lavées deux fois au toluène puis une fois à l'éthanol.

II.1.2. Méthodes d'analyse de la modification des bâtonnets

Les bâtonnets de cobalt traités dans les solvants organiques à haute température ont été analysés par microscopie électronique, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. La microscopie électronique nous renseigne sur une modification de la forme des particules et sur l'apparition d'une rugosité de surface. La diffraction des rayons X donnera des informations sur une modification structurale du cœur de cobalt. La spectroscopie Raman est un outil très utile pour caractériser la matière carbonée amorphe ou désordonnée qu'il est difficile d'étudier par diffraction des rayons X. Nous ne détaillerons pas les techniques de microscopie et de diffraction des rayons X. En revanche il a semblé important de rappeler quelles informations il était possible de tirer des spectres Raman des particules de cobalt pour suivre leur évolution avec les traitements.

Chapitre III

II.1.3. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman présentés dans ce chapitre ont été réalisés par A. Zwick au CEMES sur un appareil XploRA-MV 2000 avec la longueur d'onde $\lambda=514$ nm, ou 532 nm.

II.1.3.1. Carbone

L'atome de carbone possède 4 électrons de valence et peut former des liaisons simples (C-C), aromatiques (C:::C), doubles (C=C) et triples (C≡C). Les spectres Raman du carbone reflètent la variété des liaisons chimiques, la délocalisation des électrons et le désordre, par des fréquences de vibration très différentes [1].

Spectres Raman des carbones cristallins

- Le diamant possède 2 atomes « sp^3 » identique par maille unitaire ; les modes optiques sont triplement dégénérés et apparaissent à 1331 cm^{-1} . La largeur de la bande peut varier de 2 cm^{-1} à environ 40 cm^{-1} selon les diamants [2].
- Le graphite est un empilement de plans covalents hexagonaux faiblement liés par des interactions de Van der Waals. Les plans sont constitués d'atomes de carbone en hybridation « sp^2 » et le groupe de symétrie est D_{6h} dont la représentation irréductible est : $\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g}$ [3]. Seuls les modes de symétrie E_{2g} sont actifs en Raman et ils correspondent aux vibrations « dans le plan ». La bande à 1581 cm^{-1} est en général la seule détectée en Raman et on l'appelle bande G [4], l'autre bande E_{2g} se trouvant vers 42 cm^{-1} est plus difficile à observer à cause de sa faible énergie.

Spectres Raman des carbones désordonnés

- Un désordre dans le graphite fait apparaître de nouvelles bandes dont les plus significatives sont la bande D vers 1350 cm^{-1} et la bande D' vers 1620 cm^{-1} . Leur présence est systématique dans les matériaux "graphitiques" désordonnés

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

comme les carbones turbostratiques [3,5]. Un exemple est donné par l'étude de *P. Lukanov et al* qui ont suivi par spectroscopie Raman l'enrobage par CCVD de nanoparticules de cobalt par une couche de carbone [6]. La figure III.1 montre un spectre Raman de ces particules qui présente deux pics à 1344 cm^{-1} (bande D) et 1588 cm^{-1} (bande G). La bande G correspond au carbone sp^2 et elle est associée au mode de vibration E_{2g} (étirement) [7], la bande D vers 1344 cm^{-1} est due au désordre cristallin et renseigne sur le degré d'hybridation sp^3 dû aux désordres structuraux. Le rapport d'intensité entre les deux bandes est proche de « 1 », indiquant la présence de nombreux défauts : nanofibres de carbone, carbone amorphe, ou des défauts dans la coquille de carbone.

- Les bandes D et D' sont aussi présentes dans les spectres Raman des carbones amorphes désordonnés et des molécules polycycliques aromatiques.

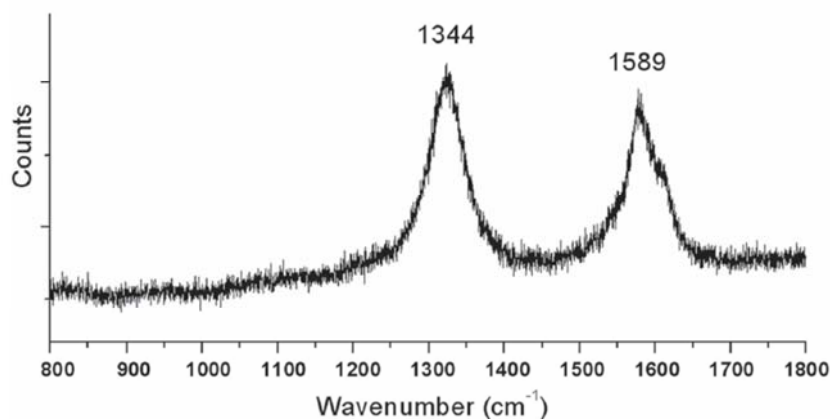


Figure III.1 : Spectre Raman de nanoparticules de cobalt enrobées de carbone par CCVD présentant les bandes D à 1344 cm^{-1} et G à 1589 cm^{-1} , tiré de la référence [6]

II.1.3.2. Oxyde de cobalt

La spectroscopie Raman peut aussi mettre en évidence la présence d'oxydes en surface des particules de cobalt. Le spectre Raman de l'oxyde CoO est constitué de 3 modes actifs correspondant aux symétries A_{1g} , E_g et T_{2g} des ions Co^{2+} coordonnés à 6

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

atomes d'oxygène en site octaédrique [8]. Les bandes de CoO sont attendues à 470 cm^{-1} , 520 cm^{-1} (bande large) et 680 cm^{-1} (la plus intense). Le spectre Raman de l'oxyde Co_3O_4 de structure spinelle est constitué de 5 modes actifs correspondant aux symétries A_{1g} , E_g et F_{2g} (ou T_{2g}) [9,10].

Le spectre Raman des bâtonnets de cobalt (Figure III.2) issus de la synthèse en milieu polyol par réduction du laurate de cobalt et lavés à l'éthanol, montre 5 bandes d'absorption situés à 194 , 480 , 520 , 620 et 690 cm^{-1} que nous pouvons attribuer respectivement aux modes $F_{2g}(1)$, E_g , $F_{2g}(2)$, $F_{2g}(3)$, A_{1g} de Co_3O_4 [9,10]. Nous notons que le spectre Raman des particules de cobalt présente les pics de Co_3O_4 lorsque la puissance du faisceau laser est suffisante : à 10% de la puissance maximale aucun pic n'est observé et ce n'est qu'à partir de 25% de la puissance maximale que les pics de Co_3O_4 apparaissent clairement. Cette couche d'oxyde se forme sous le faisceau lorsque les particules de cobalt à l'air sont chauffées suffisamment.

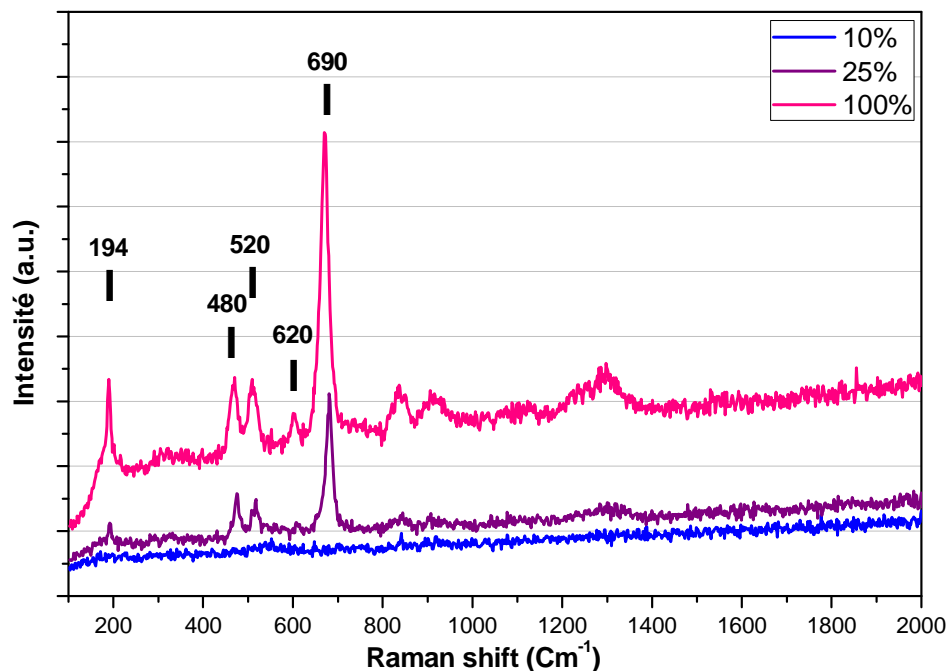


Figure III.2 : Spectre Raman de nanobâtonnets de cobalt préparés par réduction du laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2-butanediol [$[\text{NaOH}]=0,08\text{M}$]. (Puissance du laser = 10%, 25% et 100%)

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

II.2. Traitements menant à l'enrobage par une fine couche de carbone

Le traitement des bâtonnets de cobalt pendant 3h dans (i) le tétraéthylène glycol à 250°C ; (ii) l'octadécène (ODE) à 300°C ; ou encore (iii) le dibenzyl éther à 300°C, ont donné des résultats semblables que nous présentons ici.

La diffraction des rayons X montre que nous gardons la structure cristallographique hexagonale compacte (hcp) des nanobâtonnets de cobalt non traités (Figure III.3). Aucun pic supplémentaire n'apparaît. Les images de microscopie électronique montrent que nous gardons la même morphologie anisotrope mais font apparaître en plus une fine couche autour des bâtonnets de cobalt (Figure III.4).

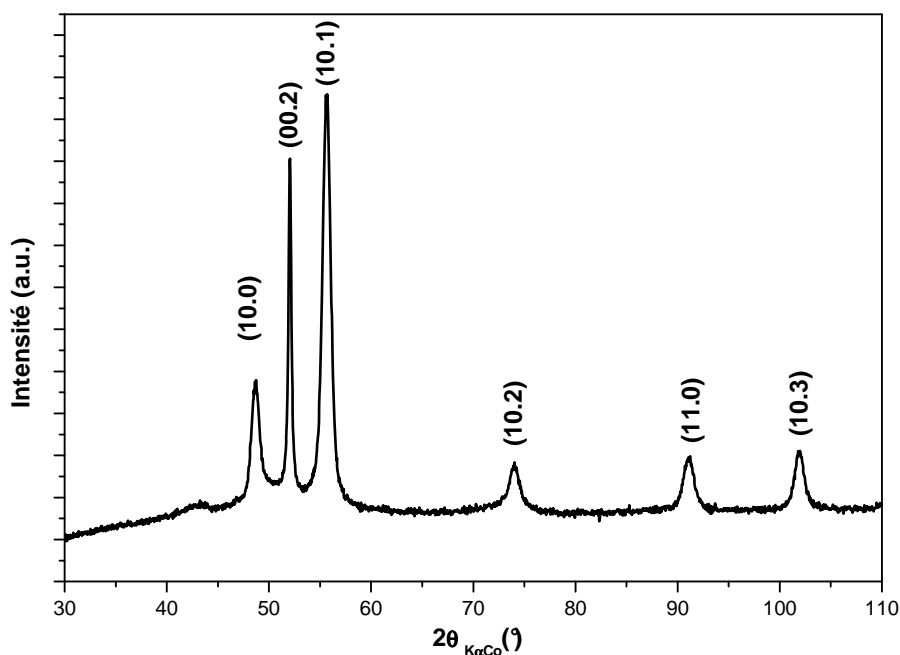


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités 3h dans l'octadécène à 300°C.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

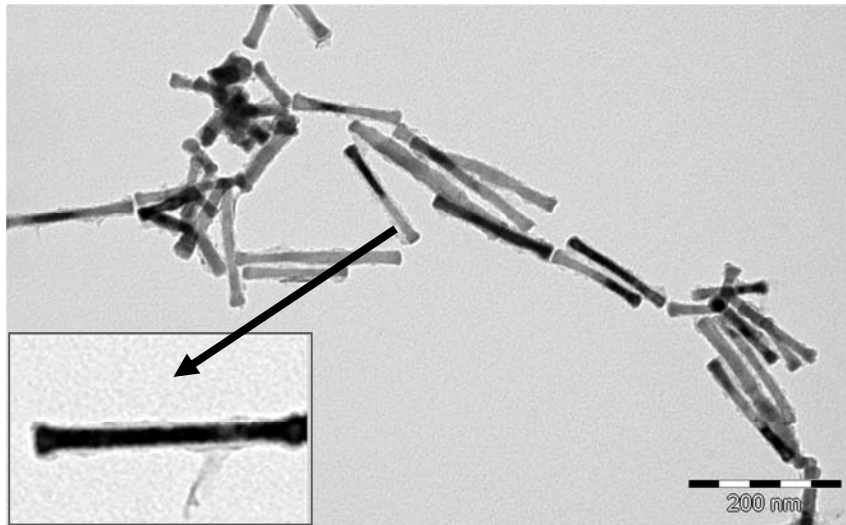


Figure III.4 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités à 300°C dans l'octadécène pendant 3h.

Le spectre Raman des bâtonnets traités dans les conditions de formation d'une fine couche de carbone présente 2 raies caractéristiques du carbone [11] situées vers 1320 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} . La forme et les intensités des pics montrent qu'il s'agit d'un carbone désordonné (Figure III.5-a). Lorsque nous augmentons l'intensité du laser, les pics caractéristiques de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 apparaissent vers 190, 470, 510 et 690 cm^{-1} (Figure III.5-b).

Nous avons vu au paragraphe précédent que le spectre Raman des bâtonnets de cobalt n'ayant pas subi de traitement dans un solvant à haute température présente les pics de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 pour une puissance laser supérieure à 25%. Pour les bâtonnets traités à haute température, il est probable que lorsque nous augmentons la puissance du laser la couche de carbone se dégrade en brûlant à l'air et laisse alors apparaître l'oxyde de cobalt sur le spectre Raman. Cette observation va dans le sens de la présence du carbone et du cobalt dans la zone étudiée par spectroscopie Raman.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

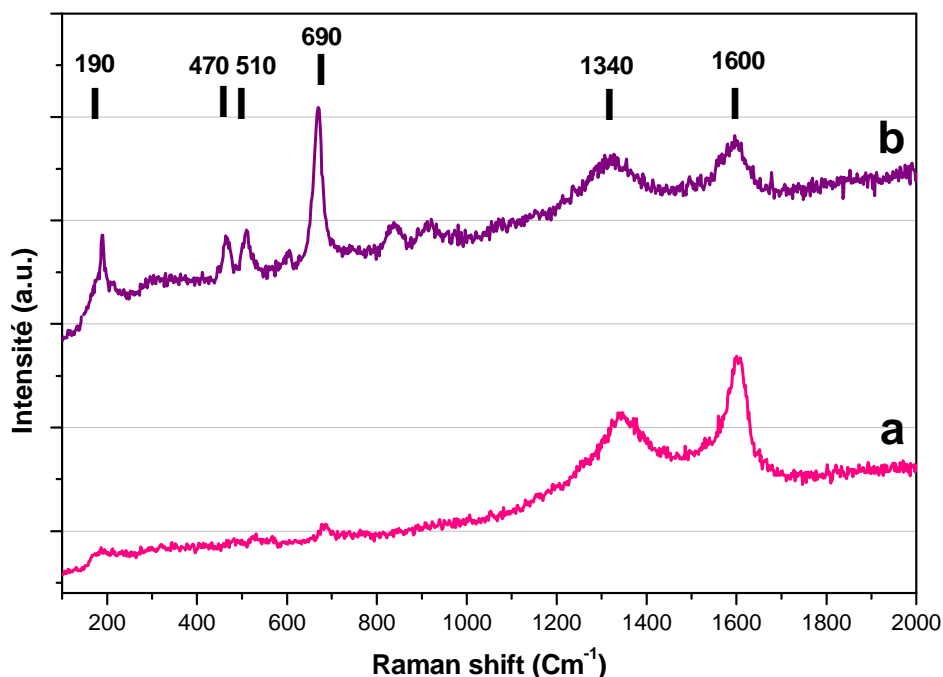


Figure III.5 : Spectre Raman de nanobâtonnets de cobalt, préparés en milieu polyol et traités ensuite à 300°C pendant 3h dans l'ODE, utilisant une puissance du laser de (a) 10% et (b) 100%.

II.3. Traitements menant à l'enrobage par une couche épaisse de carbone

Des bâtonnets de cobalt ont ensuite été traités dans l'oleylamine sous flux d'argon pendant des paliers de 3h à 100°C, 200°C et 300°C.

II.3.1. Images MET

L'analyse des images de MET montrent que pour un traitement à 100°C il n'y a pas de formation d'une couche de carbone (Figure III.6). En augmentant la température de traitement à 200°C, nous commençons à former une fine couche de carbone (Figure III.7) qui va se transformer en une couche très épaisse lors du traitement à 300°C pendant 3 heures. Les analyses d'image montrent que le diamètre moyen du cœur de cobalt des bâtonnets est de 25 nm et le diamètre moyen de la structure cœur/coquille est de 56 nm après le traitement à 300°C pendant 3 h (Figure III.8).

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

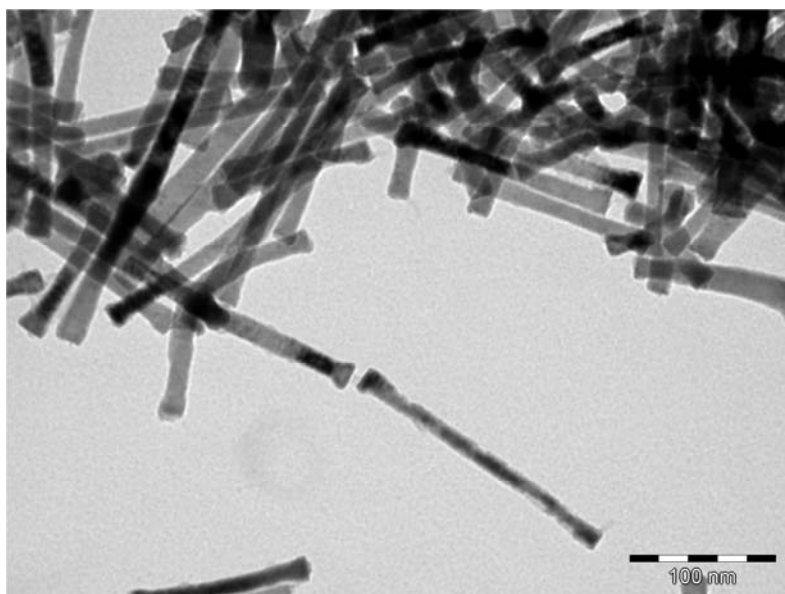


Figure III.6 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités ensuite dans l'oleylamine pendant 3h à 100°C.

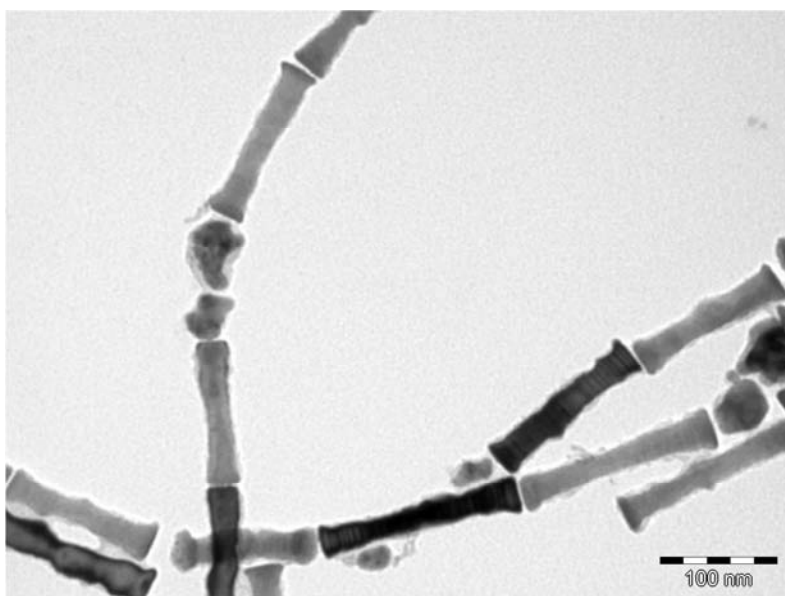


Figure III.7 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités ensuite dans l'oleylamine pendant 3h à 200°C.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

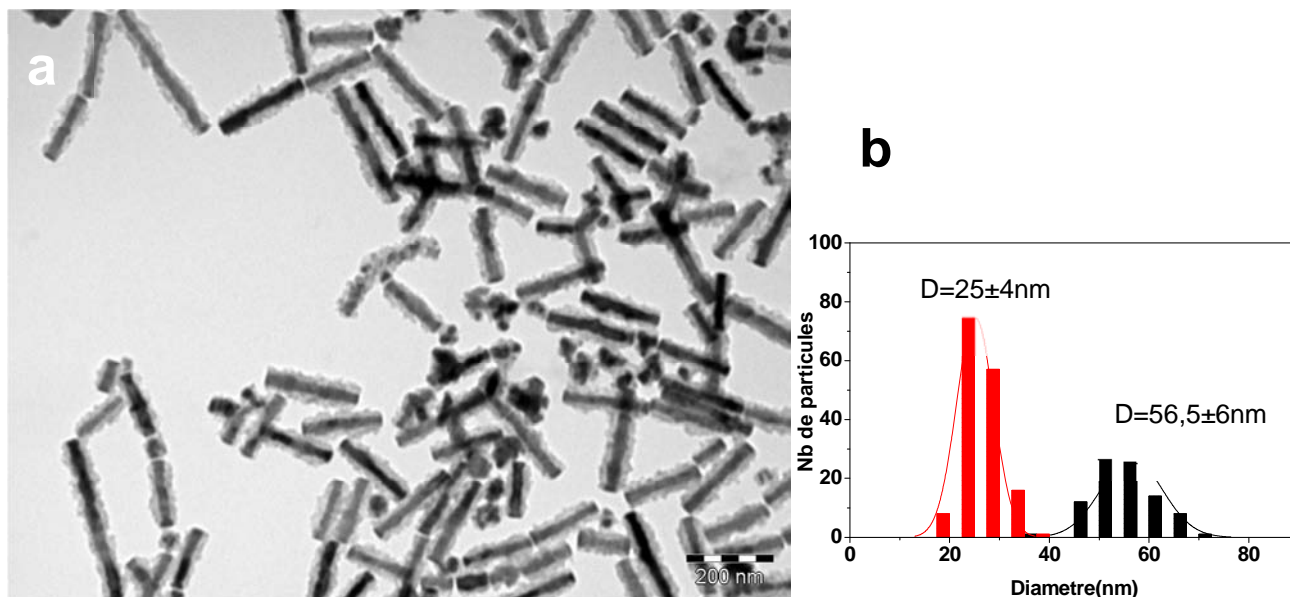


Figure III.8 : (a) Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités ensuite dans l'oleylamine pendant 3h à 300°C et (b) histogramme des diamètres du cœur de cobalt et de des diamètres externes (cœur+coquille) des bâtonnets.

II.3.2. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de l'échantillon traité à 100°C ne présente aucun pic dans le domaine 1000-2000 cm^{-1} (Figure III.9). En augmentant la température de traitement à 200°C, nous commençons à deviner deux pics à 1340 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Pour le traitement à 300°C pendant 3 heures les pics caractéristiques du carbone désordonné apparaissent clairement à 1340 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

Chapitre III

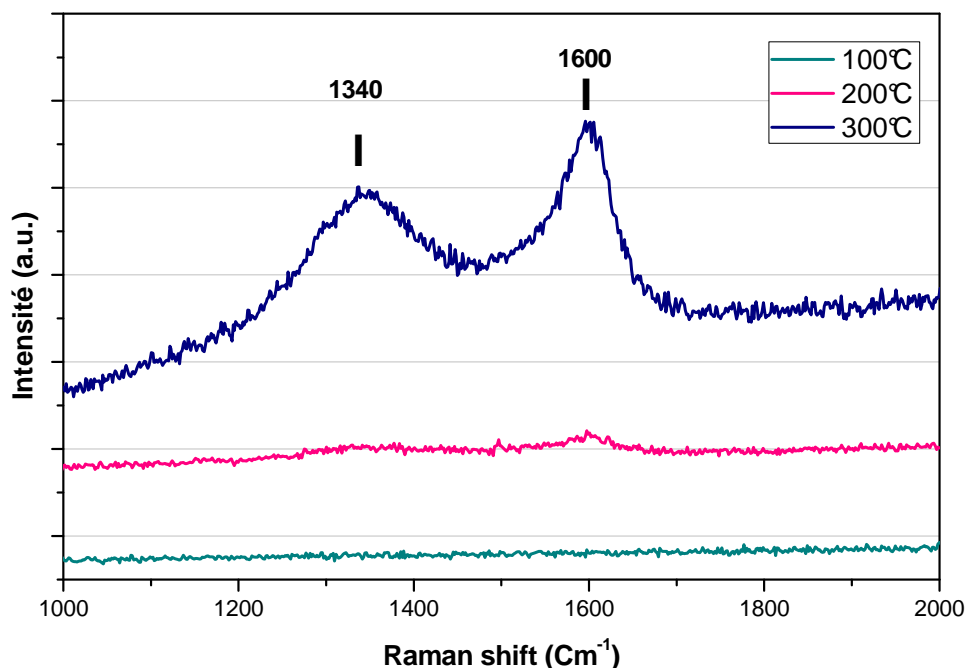


Figure III.9 : Spectres Raman de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et ensuite traités pendant 3h dans l'oleylamine (a) à 100°C; (b) à 200°C et (c) à 300°C en utilisant à chaque fois le laser à une puissance de 25%

II.3.3. Diffraction des rayons X

Le diagramme de DRX montre que la structure cristalline hcp des nanobâtonnets de cobalt est conservée pour les traitements dans l'oleylamine à 100°C et 200°C (Figure III.10-a). En augmentant la température du traitement à 300°C, une phase supplémentaire apparaît sur le diagramme de diffraction X. Il s'agit du carbure de cobalt Co_2C identifié par la fiche jcpds n°01-072-1369 (Figure III.10-b). Pour cette température de traitement une partie du carbone de surface diffuse donc au sein du cobalt métallique de structure hcp pour donner un carbure de cobalt. Il existe plusieurs phases connues de carbure de cobalt, les plus fréquentes étant Co_3C et Co_2C . Il est intéressant de noter que la phase Co_3C qui correspondrait à une plus faible insertion de carbone dans la matrice métallique n'a jamais été observée dans ces expériences.

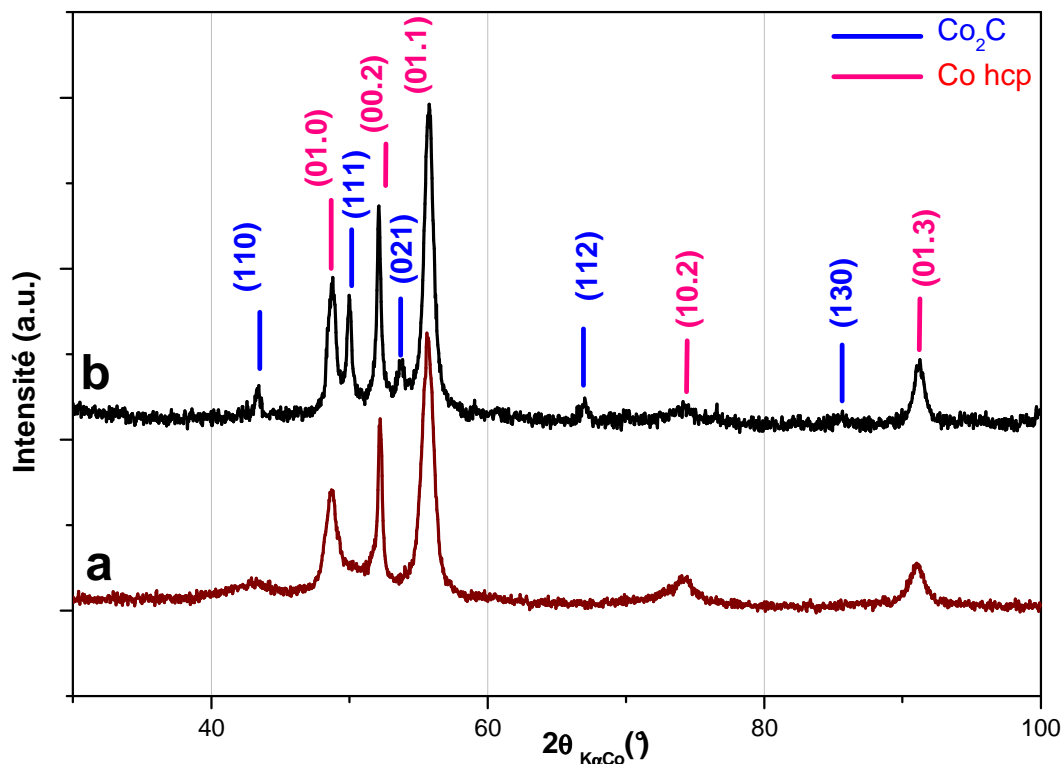


Figure III.10 : Diagramme de diffraction des rayons X de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités ensuite dans l'oleylamine (a) à 100°C pendant 3h et (b) à 300°C pendant 3h.

II.3.4. Microscope électronique en transmission à haute résolution

L'analyse des nanobâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de carbone obtenus lors du traitement à 300°C pendant 3h montre que nous avons 2 populations de bâtonnets :

- des bâtonnets de cobalt cristallisant avec la structure hcp (Figure III.12) ;
- des bâtonnets contenant 2 types de grains : des grains de cobalt hcp et des grains de Co_2C (Figure III.13).

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

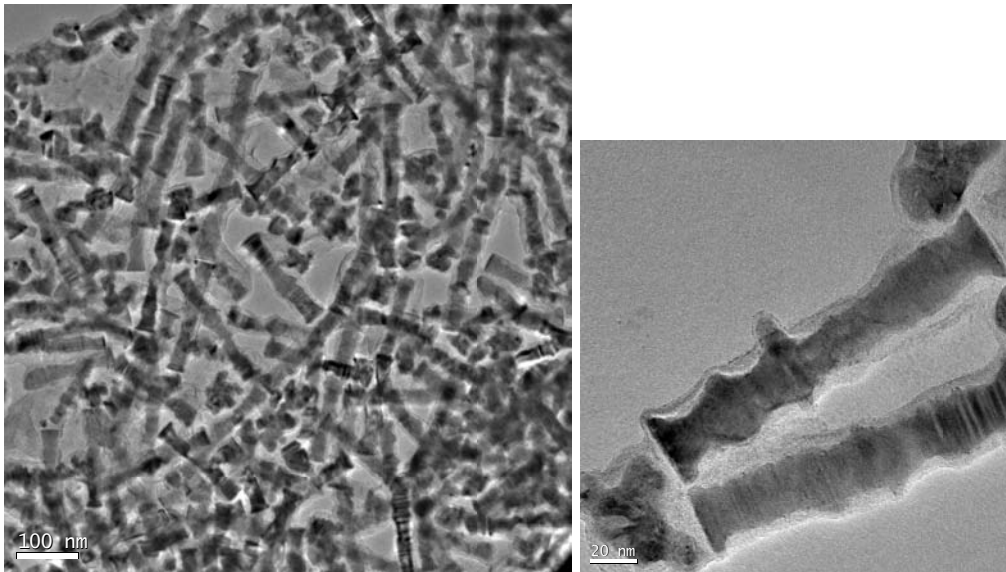


Figure III.11 : Image de microscopie électronique d'une vue générale des bâtonnets de cobalt préparé en milieu polyol et traité ensuite dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h.

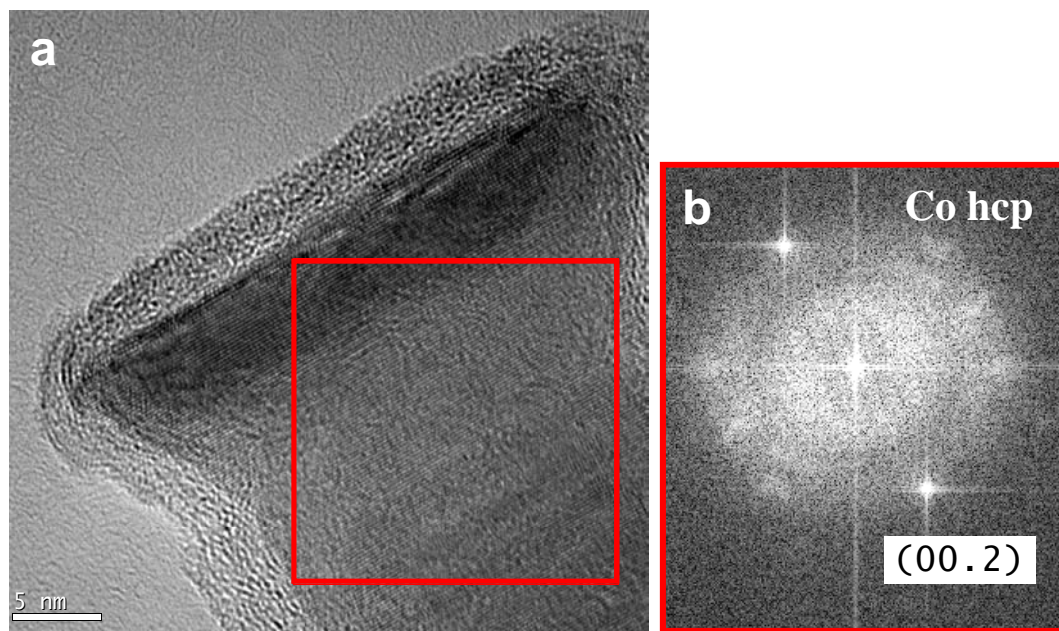


Figure III.12 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'un bâtonnet de cobalt préparé en milieu polyol et traité ensuite dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de Co hcp.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

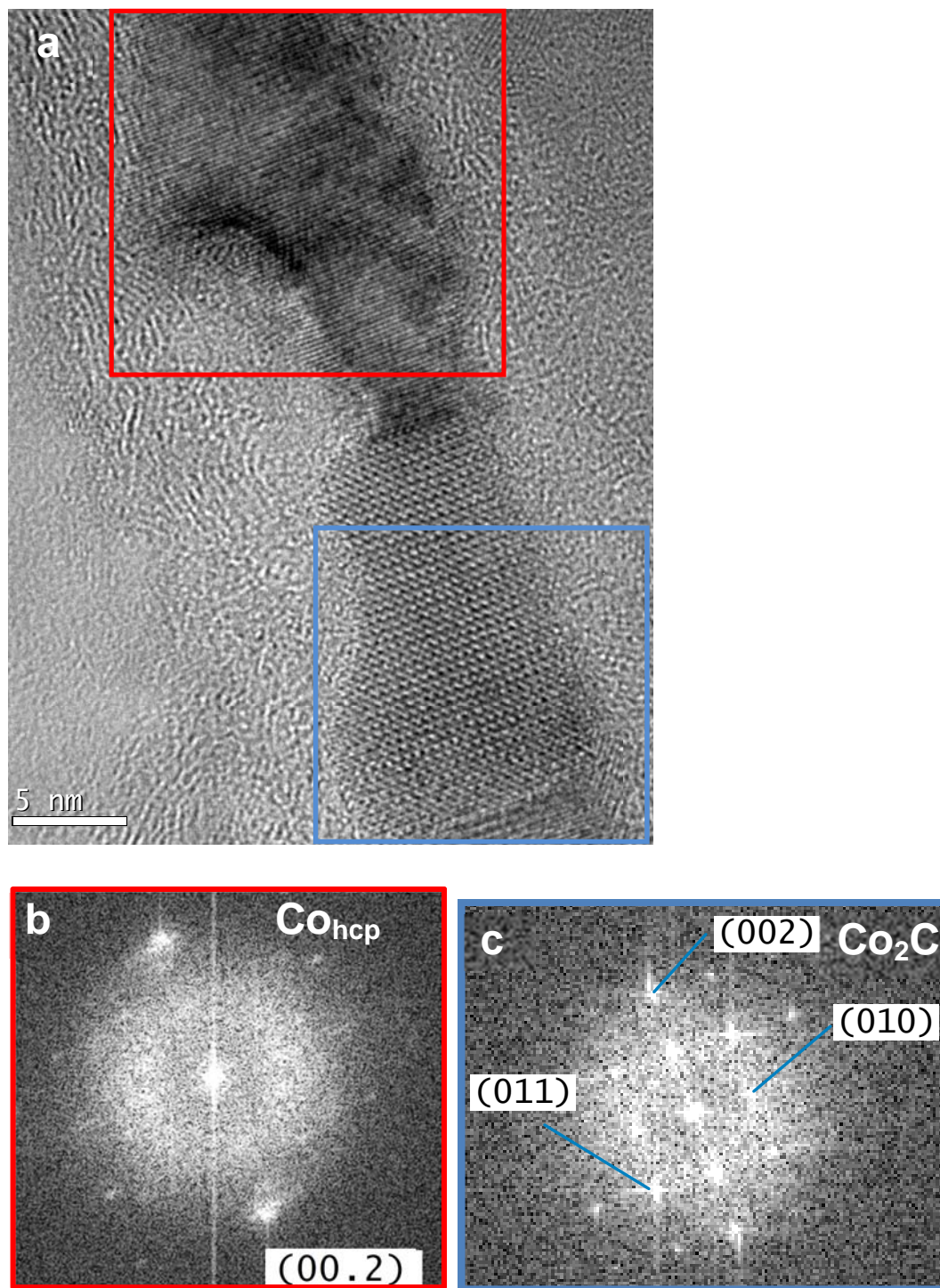


Figure III.13 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'un bâtonnet de cobalt traité dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h ;(b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant un grain de Co hcp en axe de zone $[2-1-10]$ et (c) un grain de Co_2C en axe de zone $[100]$.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

II.4. Traitements menant à une dégradation des bâtonnets de cobalt

Nous avons ensuite traité des nanobâtonnets dans un mélange contenant 30ml d'octadécène et 3 ml oleylamine à des températures variant entre 180°C et 300°C et pour la température de 300°C la durée du traitement a été variée de 30 min à 4h.

II.4.1. Images MET

Les images de microscopie électronique en transmission conventionnelle des échantillons traités à 180°C pendant 3h et à 300°C pendant ½ h ne montrent pas de couche bien visible (Figure III.14-15). En augmentant la durée du traitement à 300°C jusqu'à 3h nous pouvons remarquer qu'il se forme une couche très épaisse de carbone. La formation de cette couche s'accompagne d'une dégradation importante de la morphologie du cœur de cobalt. La surface lisse avant traitement devient très rugueuse (Figure III.16). Pour un traitement de 4h nous observons une dégradation totale de la morphologie anisotrope des bâtonnets de cobalt (Figure III.17). Les particules sont formées d'une enveloppe de matière carbonée à l'intérieur de laquelle se trouvent des chaînes de particules isotropes.

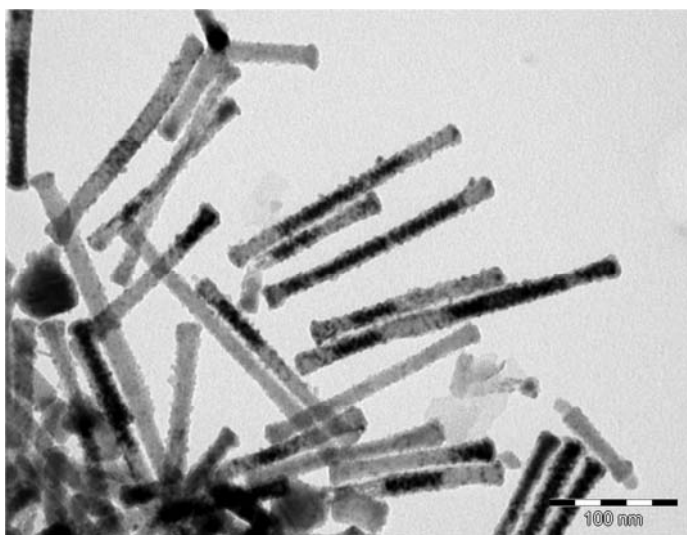


Figure III.14 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et ensuite traités dans le mélange oleylamine (10% vol.)/octadécène à 180°C pendant 3h.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

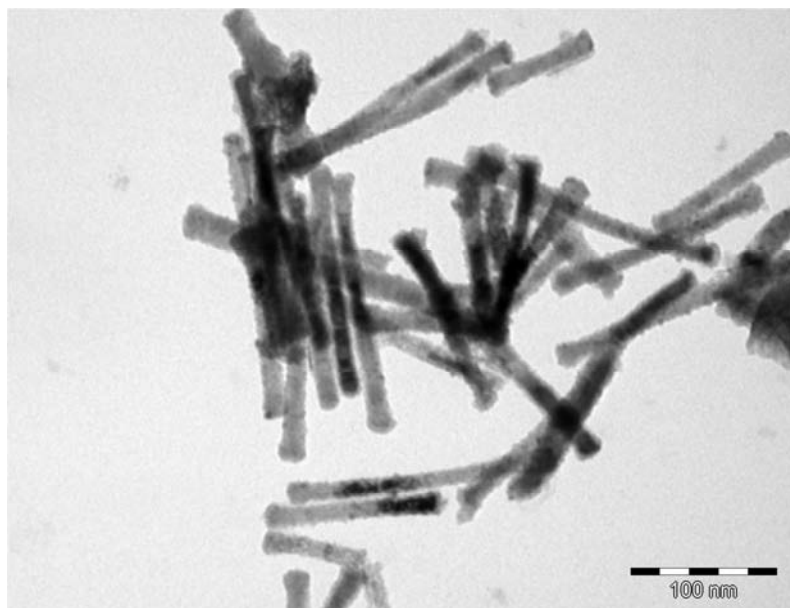


Figure III.15 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et ensuite traités dans le mélange oleylamine (10% vol.)/octadécène à 300°C pendant 1/2h.

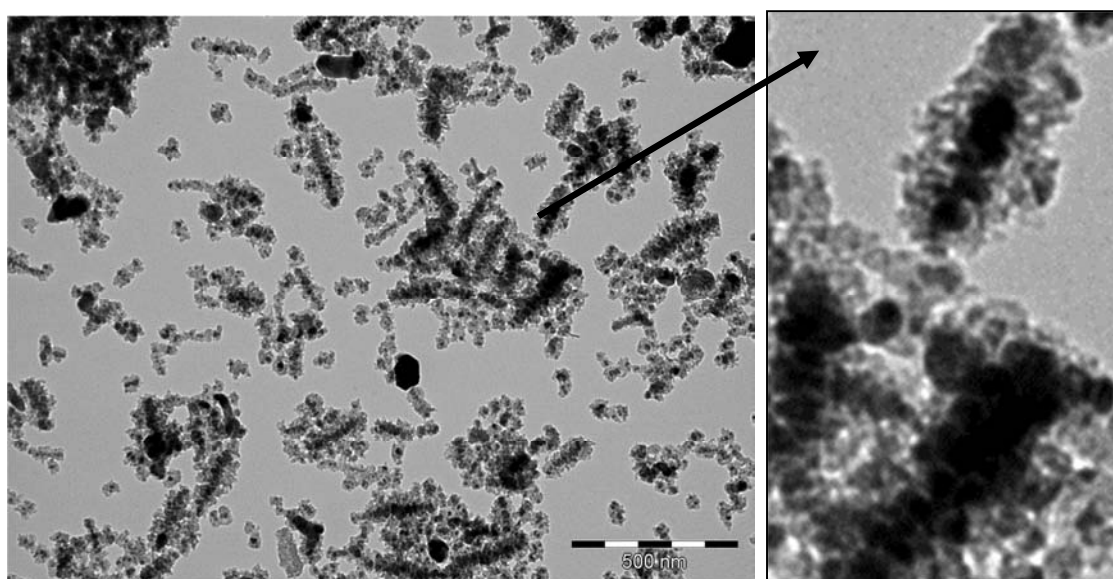


Figure III.16 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et ensuite traités dans le mélange oleylamine (10% vol.)/octadécène à 300°C pendant 3h.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

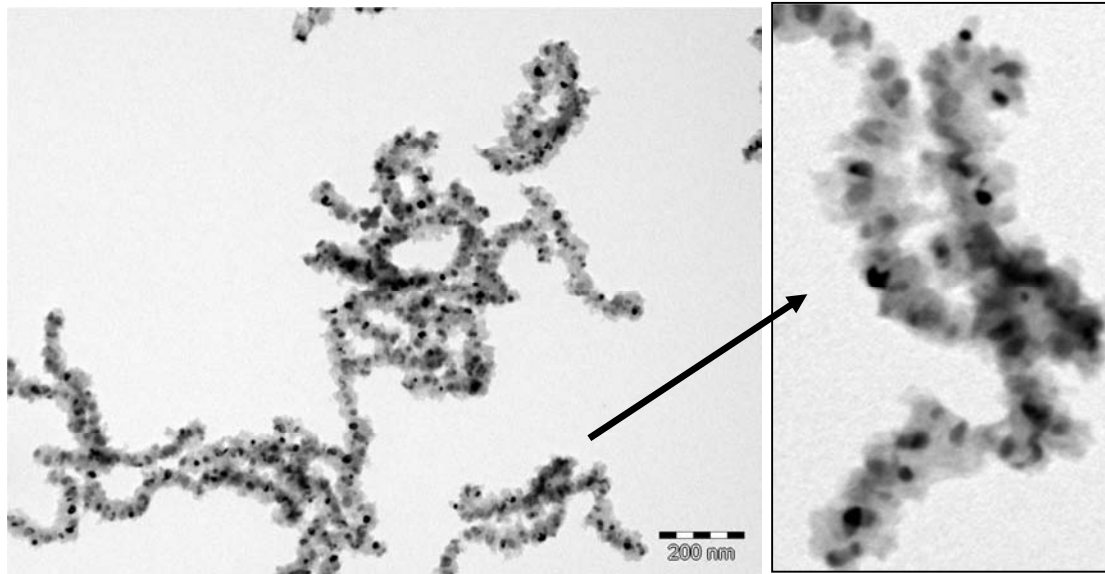


Figure III.17 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et ensuite traités dans le mélange oleylamine (10% vol.)/octadécène à 300°C pendant 4 h.

II.4.2. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction X des particules traitées 3h à 180°C montre que la structure hcp des nanobâtonnets de cobalt est conservée et des raies plus intenses correspondant à l'oxyde de cobalt CoO, identifié par la fiche jcpds n°01-075-0533 (

Figure III.18-a). Pour le traitement de 30 minutes à 300°C les raies larges de l'oxyde de cobalt CoO ont disparu mais une raie de faible intensité peut être identifiée comme un début de formation du carbure Co₂C (

Figure III.18-b). Lorsqu'on augmente à 3h la durée du traitement à 300°C, un mélange des deux phases Co hcp et de Co₂C est clairement observé en diffraction des rayons X (

Figure III.18-c) jusqu'à la transformation totale du cobalt métallique en carbure de cobalt Co₂C au bout de 4h (

Figure III.18-d).

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

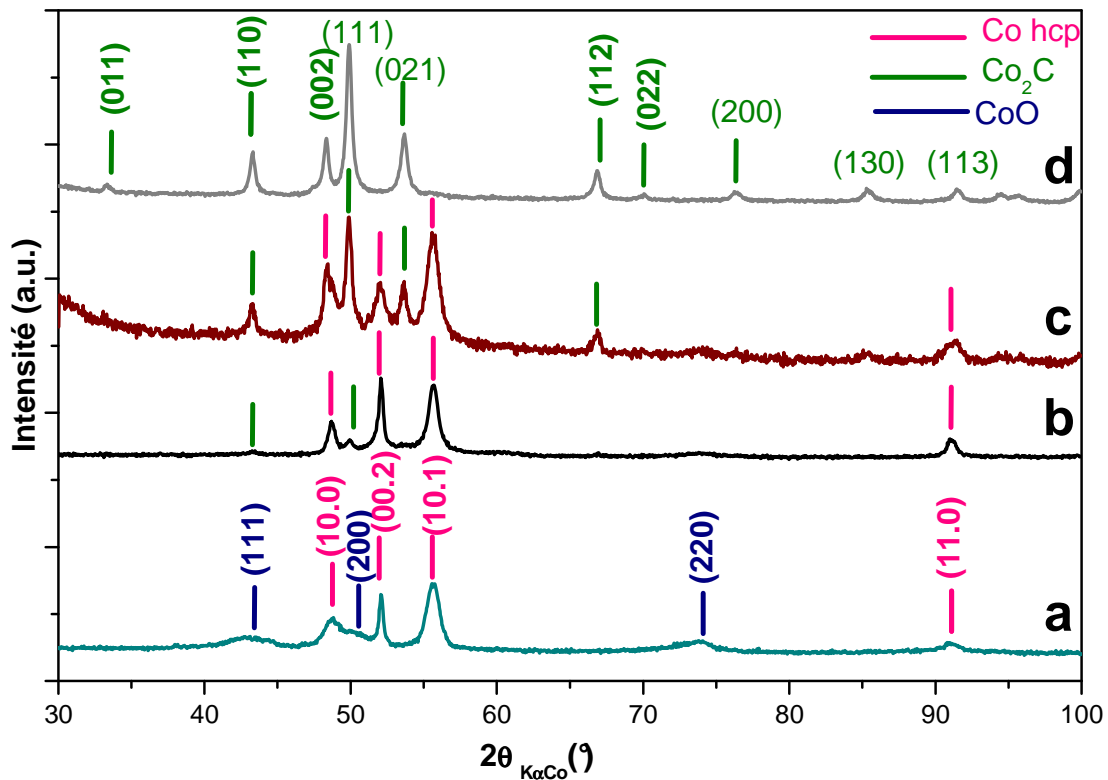


Figure III.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X de nanobâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol et traités ensuite dans le mélange octadécène et oleylamine (a) à 180°C pendant 3h et à 300°C pendant (b) ½ h, (c) 3h et (d) 4h.

II.4.3. Spectroscopie Raman

Pour une intensité de laser de 25%, le spectre Raman (Figure III.19) des bâtonnets traités à 180°C pendant 3h présente des pics bien marqués, caractéristiques de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 vers 190 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 510 cm^{-1} et 680 cm^{-1} , et les pics moins marqués du carbone désordonné situés vers 1340 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Cependant, les traitements à 300°C pendant ½ h, montre que nous avons les pics caractéristiques du carbone vers 1340 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} , et un pic moins marqué de Co_3O_4 à 680 cm^{-1} . Dans ces 2 cas nous n'avons pas une évolution visible par microscopie électronique, mais la spectroscopie Raman montre la présence de carbone. Les traitements dans l'oleylamine pendant 3h et 4h qui dégradent les bâtonnets de cobalt comme l'a montré la microscopie électronique donnent des poudres dont les spectres Raman présentent les

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

deux pics caractéristiques du carbone situées vers 1340 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . La gangue enrobant les particules de cobalt et le carbure de cobalt de ces deux échantillons correspondent bien à du carbone amorphe ou désordonné.

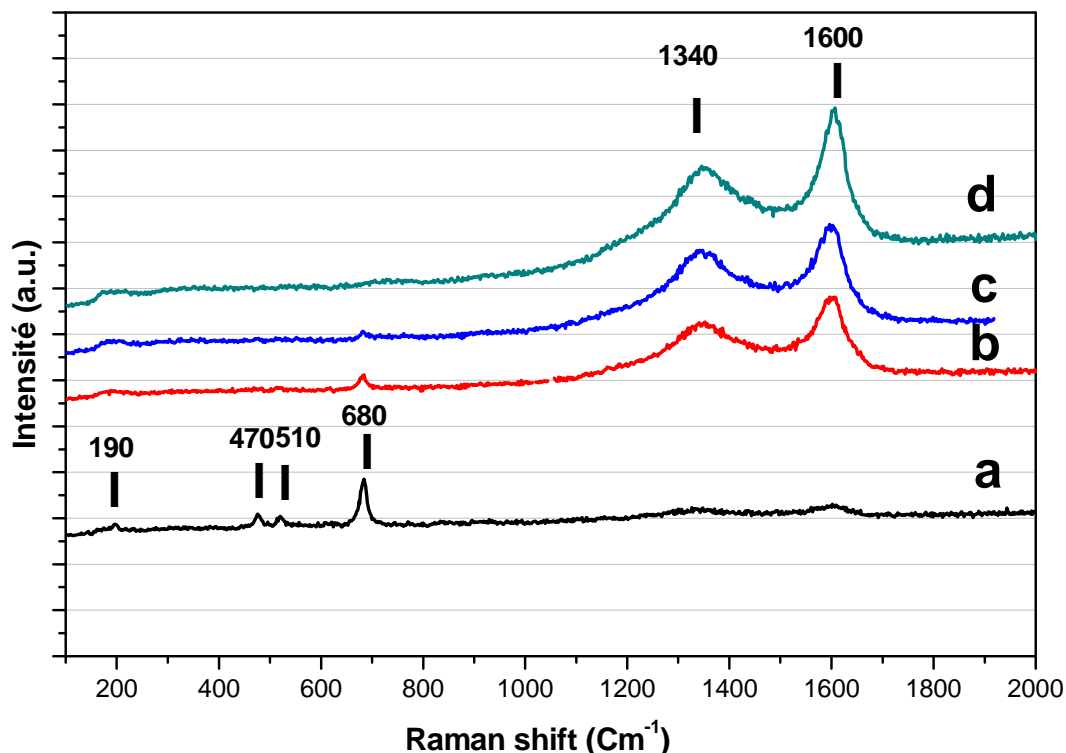


Figure III.19 : Spectres Raman de nanobâtonnets de cobalt traités dans le mélange octadécène/ oleylamine (a) à 180°C pendant 3h ; (b) à 300°C pendant 1/2h ; (c) à 300°C pendant 3h et (d) à 300°C pendant 4h.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

II.5. Traitement des nanoparticules de cobalt sphériques dans l'oleylamine.

Les nanoparticules de cobalt (Figure III.20) synthétisées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à 250°C ont été refroidies à température ambiante puis lavées 2 fois au toluène et ensuite chauffées à nouveau dans l'oleylamine pure à 300°C pendant 3h. La microscopie électronique montre que les nanoparticules n'ont pas changé de forme, ni de taille.

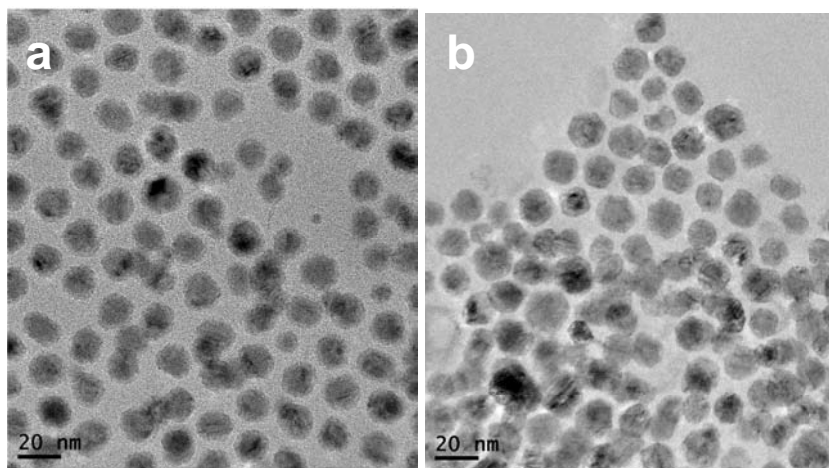


Figure III.20 : (a) Image de microscopie des nanoparticules de Co synthétisées par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine à 250°C ; (b) après recuit à 300°C pendant 3h dans l'oleylamine.

Les images de microscopie électronique à haute résolution font apparaître des particules enrobées d'une couche d'oxyde de cobalt (Figure III.21) mais ne permettent pas d'observer de couche de carbone.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

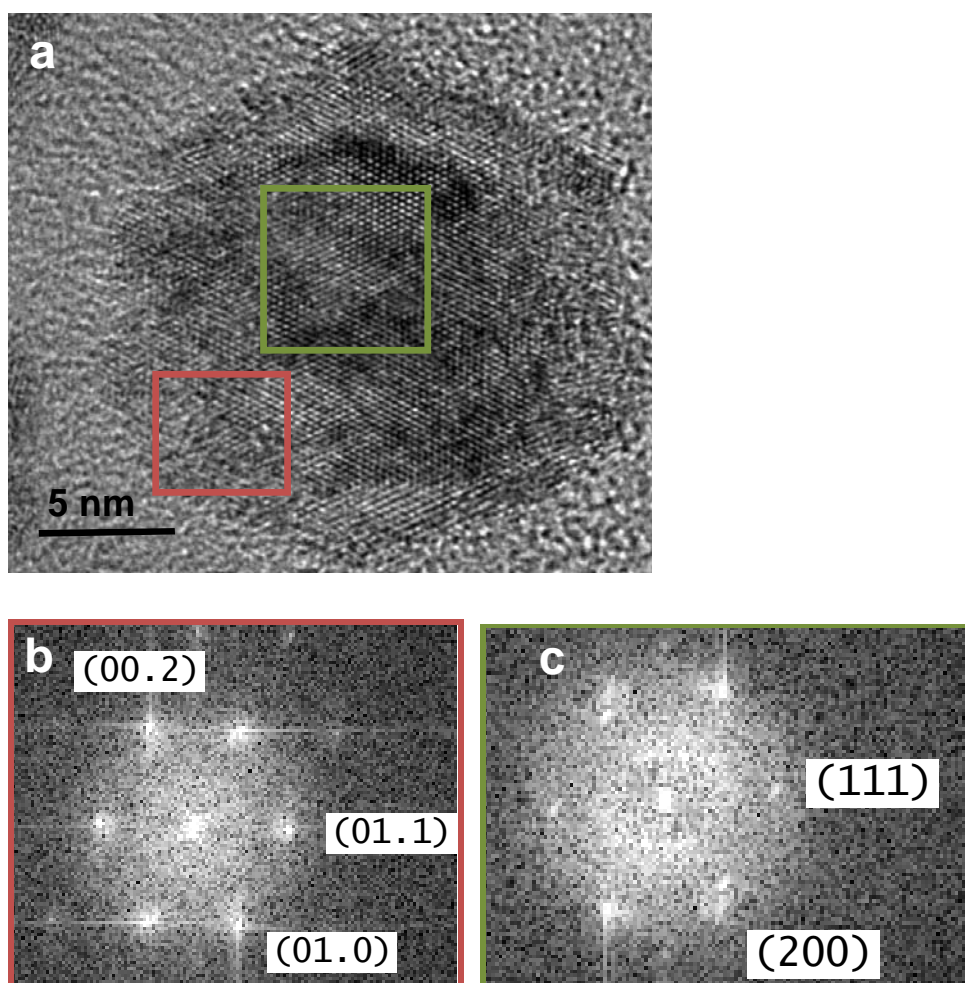


Figure III.21 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution d'une nanoparticule de cobalt synthétisée par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ à 250°C dans l'oleylamine puis traitée à 300°C pendant 3h dans l'oleylamine.; diagrammes de diffraction calculés grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution (b) au centre de la particule montrant un cœur de Co hcp en axe de zone $[-12.3]$ et (c) sur la coquille montrant une phase cfc de CoO en axe de zone $[-111]$.

On peut donc conclure que le traitement thermique dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h ne permet pas l'enrobage des nanoparticules sphériques par une couche de carbone alors que ce même traitement forme une couche de carbone autour des nanobâtonnets de cobalt.

Chapitre III

II.6. Bilan sur le traitement des particules de cobalt en milieu organique à haute température

- Le traitement pendant 3h des bâtonnets de cobalt à 300°C dans l'octadécène, le TEG ou le DBE ou encore à 200°C dans l'oleylamine, forment une fine couche de matière carbonée autour des particules sans modifier ni la forme ni la structure atomique du cœur métallique de cobalt. Les spectres Raman montrent la présence de carbone amorphe ou très désordonné.
- Le traitement dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h permet de former une couche épaisse de carbone en surface des bâtonnets tout en conservant une morphologie anisotrope. Ce traitement induit aussi une carburation partielle des bâtonnets de cobalt, c'est-à-dire l'insertion d'atomes de carbone dans la structure solide du cobalt. Cette carburation partielle se produit en conservant la forme anisotrope des bâtonnets. La microscopie électronique a montré des grains de Co hcp et de Co₂C dans un même bâtonnet. En revanche aucun contraste de structure de la couche carbonée n'a été mis en évidence. Nous considérerons cette couche comme du carbone amorphe et il est probable qu'elle soit partiellement hydrogénée. Nous noterons cette couche comme C_xH_y.
- Dans le mélange octadécène/oleylamine à 300°C nous avons observé la formation progressive d'une couche de matière carbonée en surface des bâtonnets de cobalt et la carburation progressive du cœur métallique. Les diagrammes de diffraction X semblent montrer que la couche d'oxyde superficielle de CoO croît d'abord à basse température et disparaît ensuite avec les traitements à plus haute température au profit de la phase carbure. Cette carburation se produit en donnant directement la phase Co₂C et jamais une phase intermédiaire de composition Co₃C. Lorsque la carburation se poursuit, elle finit par modifier complètement la morphologie des particules en donnant des particules isotropes de Co₂C dans une gangue de carbone. Un traitement long transforme complètement le cobalt métallique en carbure de cobalt Co₂C.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

- Il est notable que le traitement des particules sphériques, dans les conditions de formation d'une couche de carbone autour des bâtonnets de cobalt, n'enrobe pas les particules mais en revanche accentue leur oxydation superficielle.

Morphologie	Solvant	Condition	DRX	MET	Raman
Bâtonnets	DBE, ODE TEG	300°C/3h	Co hcp	Fine couche autour du Co	C
	Oleylamine	100°C/3h	Co hcp	Co non enrobé	Co ₃ O ₄
		200°C/3h	Co hcp	Fine couche autour des Bât	C
		300°C/3h	Co hcp+Co ₂ C	Couche épaisse autour de Bât	C
	ODE + Oleylamine	180°C/3h	Co hcp+CoO	Co non enrobé	Co ₃ O ₄ /C
		300°C/ ½h	Co hcp	Fine couche autour des Bât	C
		300°C/3h	Co hcp+Co ₂ C	Couche épaisse autour de Bât	C
				dégradé	C
	300°C/4h	Co ₂ C	Bât dégradé		
	Sphériques	Oleylamine	300°C/3h	Co hcp et cfc	Co oxydé

Tableau III.1 : Récapitulatif des traitements d'enrobage de cobalt par le carbone par traitement dans des solvants organiques à haute température.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

La carburation des bâtonnets de cobalt se produit donc après dégradation du solvant à haute température. Cette dégradation semble avoir lieu préférentiellement en surface des bâtonnets de cobalt puisqu'une couche de matière carbonée s'y forme. Il est possible que la surface du cobalt ait une action catalytique de la dégradation des solvants organiques. La différence entre le comportement des bâtonnets et des particules sphériques pourrait venir d'un état de surface différent. Il serait intéressant de savoir si la fine couche d'oxyde de cobalt et les groupes OH qui sont présents en surface des bâtonnets favorisent la dégradation des solvants organiques. Un mécanisme possible de carburation est la formation in situ de monoxyde de carbone CO. Dans ce cas il est possible que les oxygènes de surface servent dans un premier temps à l'oxydation du solvant

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III. Etude de l'évolution des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche de matière carbonée lors de traitements thermiques en voie sèche

Le traitement de bâtonnets de cobalt dans des solvants organiques à une température de l'ordre de 300°C, permet la formation d'une couche de matière carbonée autour des bâtonnets. Dans cette partie nous avons voulu savoir si cette couche de matière carbonée modifie les propriétés de ces bâtonnets de cobalt lorsqu'ils sont traités à haute température en voie sèche. Les bâtonnets enrobés d'une fine couche de carbone et d'une couche épaisse ont donc été analysés par diffraction des rayons X in situ à haute température, par microscopie électronique après traitement thermique et par analyse thermogravimétrique. Ces bâtonnets enrobés ont été comparés aux bâtonnets de cobalt simplement issus de la synthèse en milieu polyol et n'ayant pas subi le traitement ultérieur dans un solvant organique à 300°C.

III.1. Diffraction des rayons X en température sous N₂ (O₂ <0,1 ppm): étude in-situ

Cette étude expérimentale a été réalisée par Jean-Yves Piquemal sur un diffractomètre Panalytical X'pert Pro équipé d'une chambre en température Anton Paar. Nous avons choisi de traiter les bâtonnets sous une atmosphère de diazote Alphagaz 2, du fournisseur air liquide, qui contient moins de 1 ppm de dioxygène. Les échantillons ont été chauffés de 50°C à 700°C avec des paliers de 2h tous les 50°C et une rampe de température de 10°C/min entre les paliers.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.1.1. Etude des bâtonnets de cobalt non-enrobés

Nous présentons d'abord les mesures de diffraction X en température des bâtonnets de cobalt directement issus de la synthèse en milieu polyol. Ces bâtonnets retiennent en surface des ions laurates provenant du précurseur de cobalt. Cette étude fait partie de la thèse de Kahina Ait-Atmane à l'ITODYS (Université Paris Diderot). Ils serviront d'élément de comparaison pour comprendre l'effet de la couche carbonée.

Les diagrammes de diffraction X en température des bâtonnets de Co non-enrobés chauffés sous atmosphère d'azote, contenant une quantité d'oxygène inférieure à 0,1 ppm, montrent (Figure III.22) :

- une augmentation progressive de l'intensité des raies de CoO entre 50°C et 200°C ;
- la disparition de l'oxyde à 250°C, le diagramme à cette température est celui du cobalt hcp pur ; la disparition de la couche de CoO à cette température est interprétée comme le résultat de la réduction de cette couche en cobalt métallique par la matière organique de surface ;
- la ré-apparition progressive de CoO à partir de 300°C qui provient de l'oxydation lente du cobalt par le dioxygène contenu dans le diazote même si il est présent en très faible quantité.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

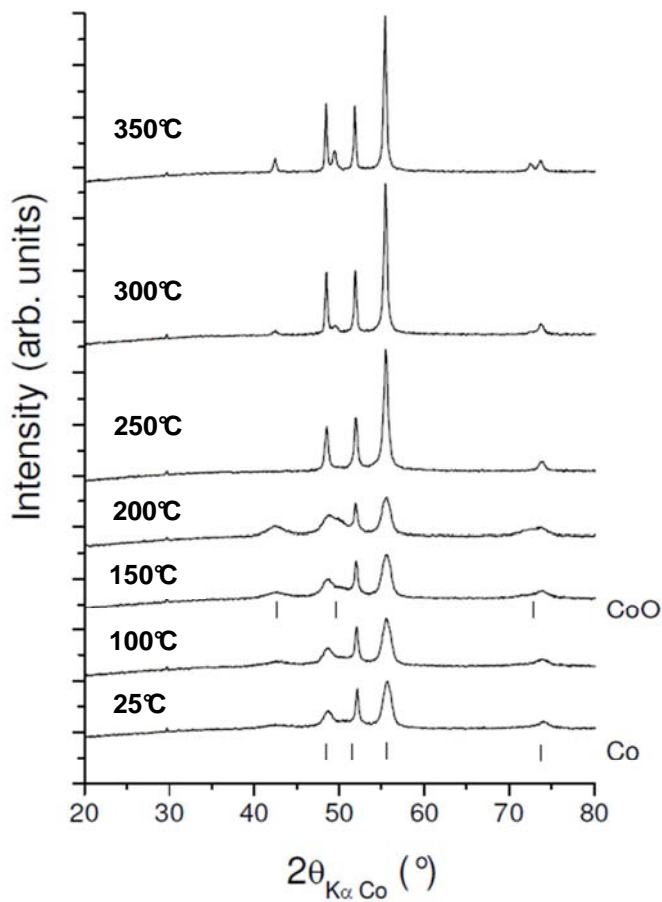


Figure III.22 : Diagrammes de diffraction X, enregistrés in-situ à température croissante après un pallier de 2h, des nanobâtonnets de cobalt non-enrobés sous atmosphère N_2 ($O_2 < 0,1$ ppm).

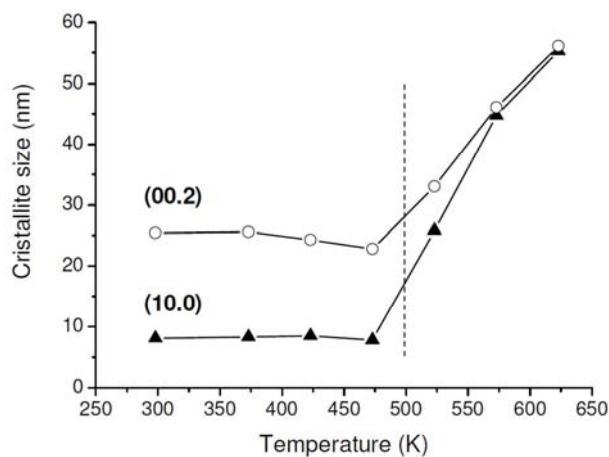


Figure III.23 : Variation en fonction de la température des tailles de cristallites $L_{(10.0)}$ et $L_{(00.2)}$ calculées à partir de l'élargissement des raies de diffraction respectivement pour les réflexions (10.0) et (00.2) des diagrammes de la figure III.22.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

Les diagrammes de diffraction en température montrent que la phase métallique conserve sa structure hexagonale compacte jusqu'à 400°C mais aussi qu'il se produit au cours de la montée en température une évolution texturale importante. Les tailles des cristallites pour les réflexions (10.0) et (00.2) du cobalt hcp, notée respectivement $L_{(10.0)}$ et $L_{(00.2)}$, ont été calculées à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. L'évolution des tailles $L_{(10.0)}$ et $L_{(00.2)}$ en fonction de la température est représentée à la figure III.23.

- A température ambiante $L_{(10.0)}$ est plus petite que $L_{(00.2)}$ en accord avec des bâtonnets de cobalt dont le grand axe est parallèle à l'axe c de la structure hexagonale.
- Pour les températures inférieures à 250°C, les tailles $L_{(10.0)}$ et $L_{(00.2)}$ restent à peu près constantes indiquant que la forme des cristallites ne change pas.
- A 250°C une modification importante de la forme des cristallites est observée. La taille $L_{(10.0)}$ augmente brusquement pour atteindre une valeur proche de $L_{(00.2)}$. Au-delà de 250°C les cristallites de cobalt ont donc définitivement perdu leur anisotropie.

Il est notable que la température à laquelle l'anisotropie des cristallites disparaît correspond à la disparition de la couche d'oxyde CoO. On peut penser que l'élimination de la matière organique et la réduction de la couche d'oxyde superficielle favorisent l'agglomération et le frittage partiel des bâtonnets.

III.1.2. Bâtonnets enrobés par une fine couche de matière carbonée

Les diagrammes de diffraction des rayons X en température, sous l'atmosphère de diazote contenant une quantité d'oxygène inférieure à 0,1 ppm, des bâtonnets de cobalt synthétisés par réduction en milieu polyol puis enrobés par une fine couche de matière carbonée par traitement dans l'ODE à 300°C montrent (Figure III.24) :

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

- l'augmentation progressive de l'intensité des raies de CoO jusqu'à 250°C qui peut correspondre soit à la cristallisation de l'oxyde soit à une oxydation due à l'oxygène résiduel dans le gaz vecteur;
- la disparition brutale de CoO entre 250°C et 300°C, réduit par la matière organique de surface;
- la conservation de la phase hexagonale sans oxydation supplémentaire jusqu'à 400°C.

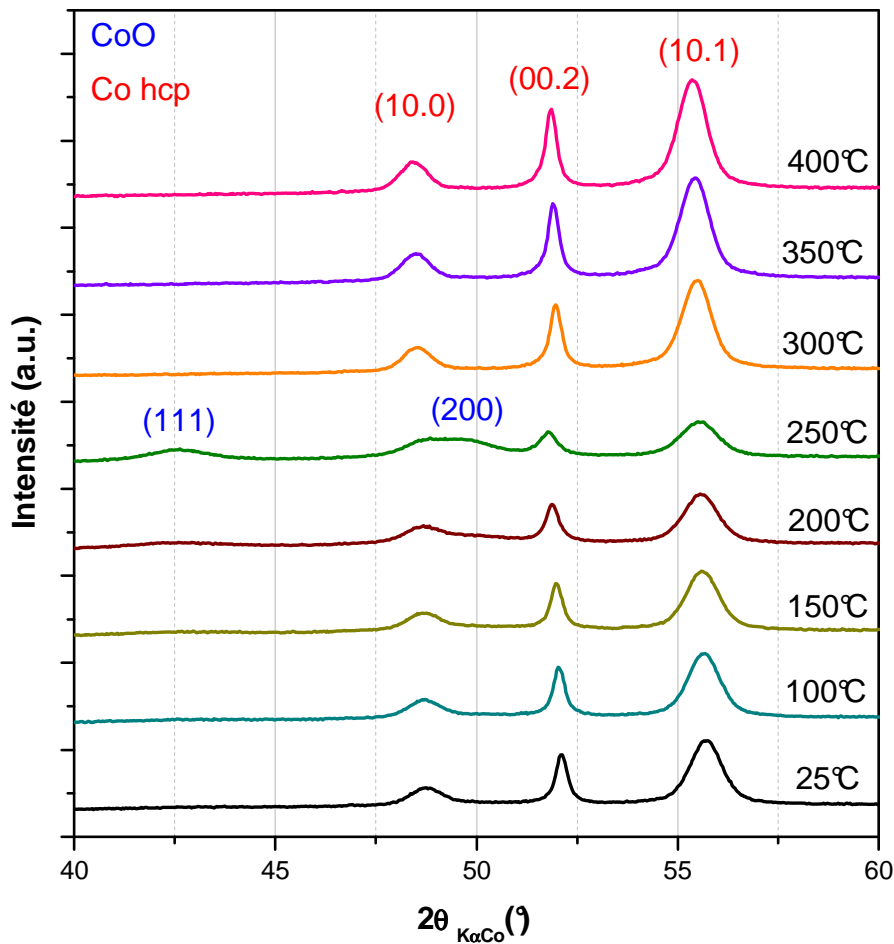


Figure III.24 : Diagrammes de diffraction X in-situ sous atmosphère N₂ (O₂ < 0,1 ppm) à température croissante des nanobâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de carbone

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

L'évolution de la taille des cristallites mesurées à différentes températures (Figure III.25) montre que la longueur de cohérence cristallographique $L_{(10.0)}$ est à peu près constante sur tout le domaine de température 50-400°C. Nous enregistrons toutefois une légère augmentation de $L_{(10.0)}$ à 300°C, température à laquelle CoO disparaît, en accord avec la formation de cobalt métallique à cette température. La figure III.25 montre aussi que la longueur de cohérence $L_{(00.2)}$ subit des variations importantes dans le même domaine de température. Entre 100 et 250°C $L_{(00.2)}$ diminue pour atteindre une valeur minimale à 250°C, valeur qui est environ la moitié de celle mesurée à température ambiante. A 300°C $L_{(00.2)}$ retrouve sa valeur initiale et reste constante jusqu'à 400°C.

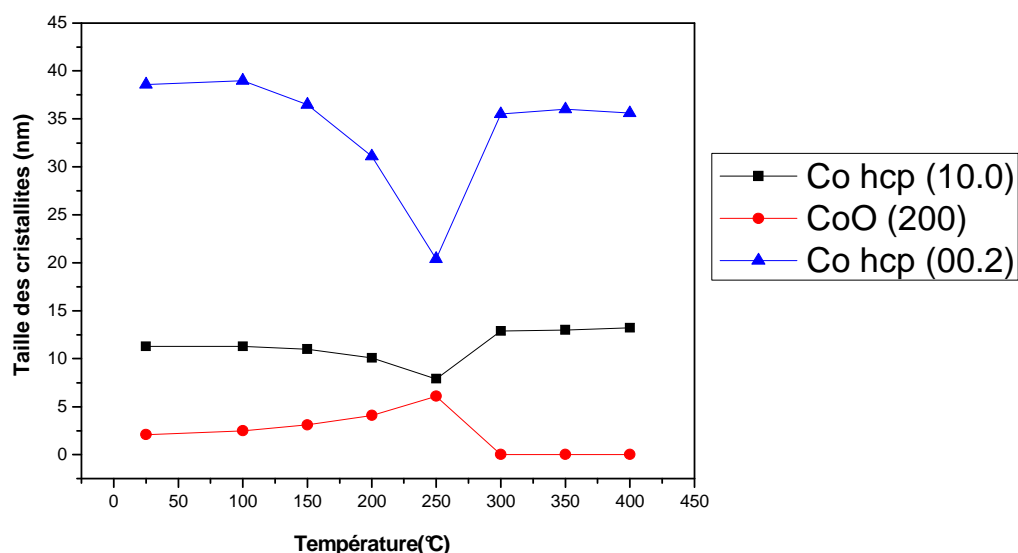


Figure III.25 : Variation des tailles de cristallites $L_{(10.0)}$ et $L_{(00.2)}$ de la phase métallique hcp et $L_{(200)}$ de la phase CoO calculées à partir de l'élargissement des raies de diffraction correspondantes des diagrammes de la figure III.24, en fonction de la température.

La comparaison des diagrammes des bâtonnets non enrobés et des bâtonnets enrobés d'une fine couche de carbone montre donc des similitudes mais aussi des différences notables.

Chapitre III

Dans les deux cas la couche de matière organique réduit la fine couche d'oxyde de cobalt. La réduction semble se produire à une température légèrement plus haute pour les bâtonnets enrobés (300°C) que pour les bâtonnets non enrobés (250°C). Pour les bâtonnets de cobalt non enrobés, nous avons vu que CoO ré-apparaît à 300°C et l'intensité de pic de CoO augmente progressivement jusqu'à à 400°C (Figure III.22). En revanche dans le cas des bâtonnets enrobés d'une fine couche de carbone l'oxyde de cobalt ne ré-apparaît pas et on conserve le diagramme du cobalt hexagonal jusqu'à 400°C. La fine couche de matière carbonée semble donc protéger les bâtonnets de la ré-oxydation à haute température. Nous pouvons penser que le carbone s'oxyde avant le cobalt dans ce domaine de température.

L'étude de l'anisotropie des cristallites montre que dans le cas des bâtonnets non-traités nous avons un effondrement de l'anisotropie à 250°C alors que pour les bâtonnets enrobés l'anisotropie des cristallites est conservée jusqu'à 400°C. Dans le cas des bâtonnets non enrobés la perte de l'anisotropie des cristallites à 250°C avait été interprétée par la disparition à cette température de toute barrière au frittage. Dans le cas des bâtonnets enrobés nous montrons donc que la formation d'une fine couche de carbone amorphe ou désordonné se trouve en quantité suffisante jusqu'à 400°C pour empêcher le frittage des bâtonnets malgré la réduction de la couche d'oxyde de cobalt.

La diminution importante de la taille des cristallites $L_{(00.2)}$ entre 200 et 250°C est plus difficile à expliquer. Elle correspond à une modification de la microstructure des bâtonnets. Dans ce domaine de température nous pouvons faire l'hypothèse que la décomposition de la matière organique entraîne l'insertion de carbone au sein des bâtonnets pour former une solution solide CoC_x . Cette carburation réversible n'est que temporaire car à 300°C la désinsertion du carbone redonne la microstructure initiale.

A partir de 450°C nous voyons apparaître le pic de la réflexion (200) de la phase de cobalt cfc (Figure III.26). Au-delà de cette température la phase hexagonale disparaît progressivement au profit de la phase cubique à faces centrées, en accord avec le diagramme de phases du cobalt métallique. A 650°C la phase hcp a presque

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

complètement disparue (Figure III.27). A partir de 550°C l'oxyde de cobalt CoO apparaît à nouveau ce qui est dû à la présence de dioxygène dans le diazote.

Il est intéressant de souligner que l'apparition du cobalt cfc dans la structure des particules se traduit par une modification de la microstructure de la phase hcp. La longueur de cohérence cristallographique $L_{(10.0)}$ a pour valeur 15 nm à 400°C et augmente brutalement à 94 nm à 450°C. La largeur à mi-hauteur de la raie (10.0) de la phase hcp diminue brusquement à 450°C alors qu'elle reste à peu près constante de 50°C à 400°C. La transformation cristallographique s'accompagne donc d'une modification de la microstructure et de la perte brutale et définitive de l'anisotropie des cristallites de la phase hexagonale.

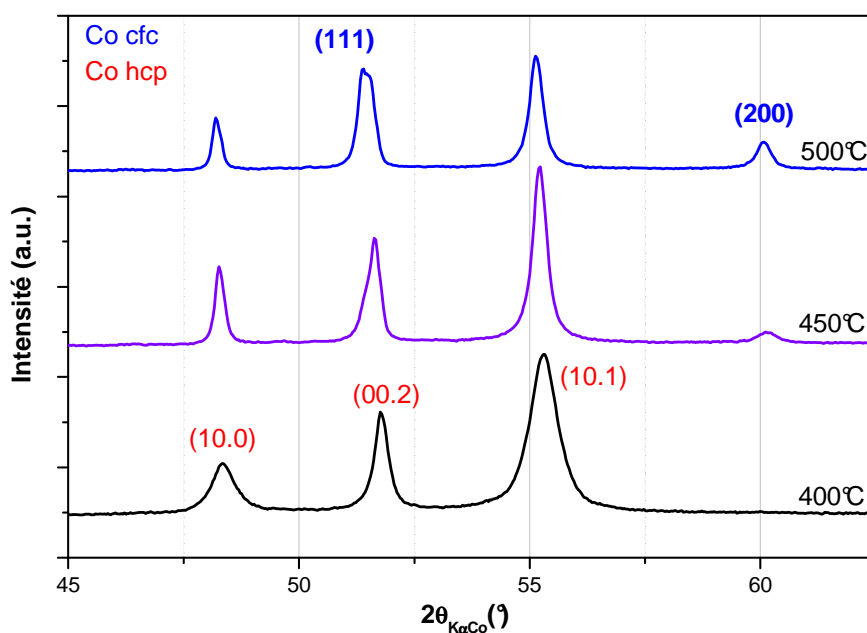


Figure III.26 : Diagrammes de diffraction X des nanobâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de carbone et traités sous atmosphère N_2 ($O_2 < 0,1$ ppm) à température croissante.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

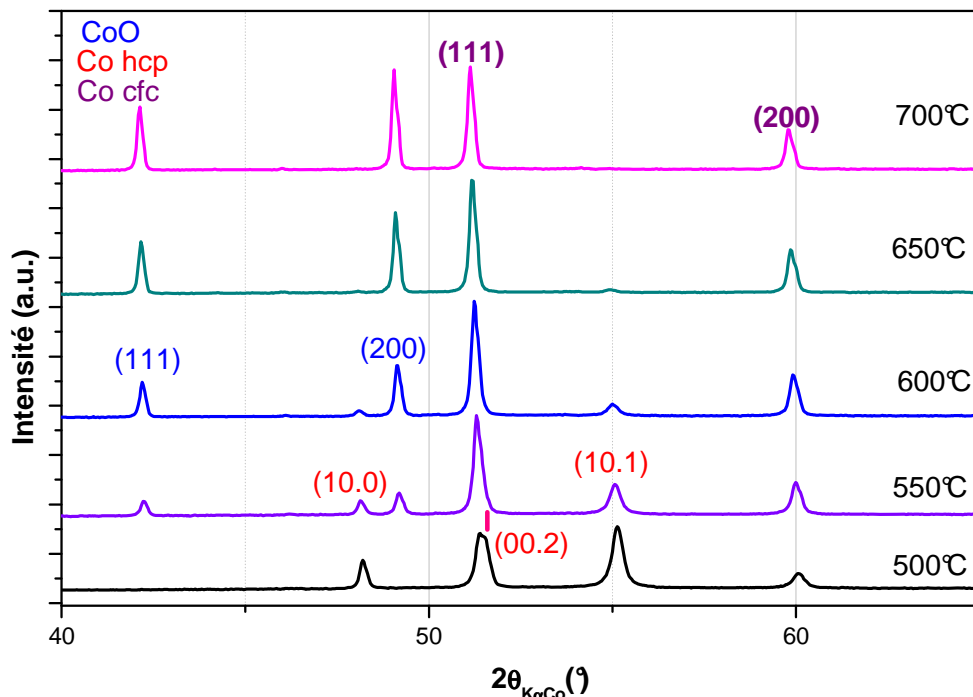


Figure III.27 : Diagrammes de diffraction X in-situ sous atmosphère N_2 ($O_2 < 0,1$ ppm) des nanobâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de carbone à température croissante

III.1.3. Bâtonnets enrobés par une couche épaisse de matière carbonée

Une étude similaire a été réalisée sur des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de matière carbonée qui ont subi un traitement de 3h dans l'oleylamine à 300°C. A température ambiante le diagramme de diffraction X de ces bâtonnets présente un mélange de la phase Co hcp et de la phase Co_2C . Les diagrammes de diffraction des rayons X en température sous une atmosphère de diazote contenant une quantité d'oxygène inférieure à 0,1 ppm (Figure III.28) montrent que:

- nous n'avons pas la formation de l'oxyde de cobalt à 200°C comme dans le cas des bâtonnets de cobalt non traités (Figure III.22) ou enrobés par une fine couche de carbone (Figure III.24); il n'y a pas d'évolution notable du diagramme de diffraction entre 50 et 300°C. La présence d'une couche de carbone et/ou la présence de grains de carbure de cobalt semblent donc empêcher la formation d'une couche d'oxyde de cobalt avant 250°C ;

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

- à 350°C la phase Co_2C disparaît; nous retrouvons alors la phase hexagonale du cobalt jusqu'à 400°C.

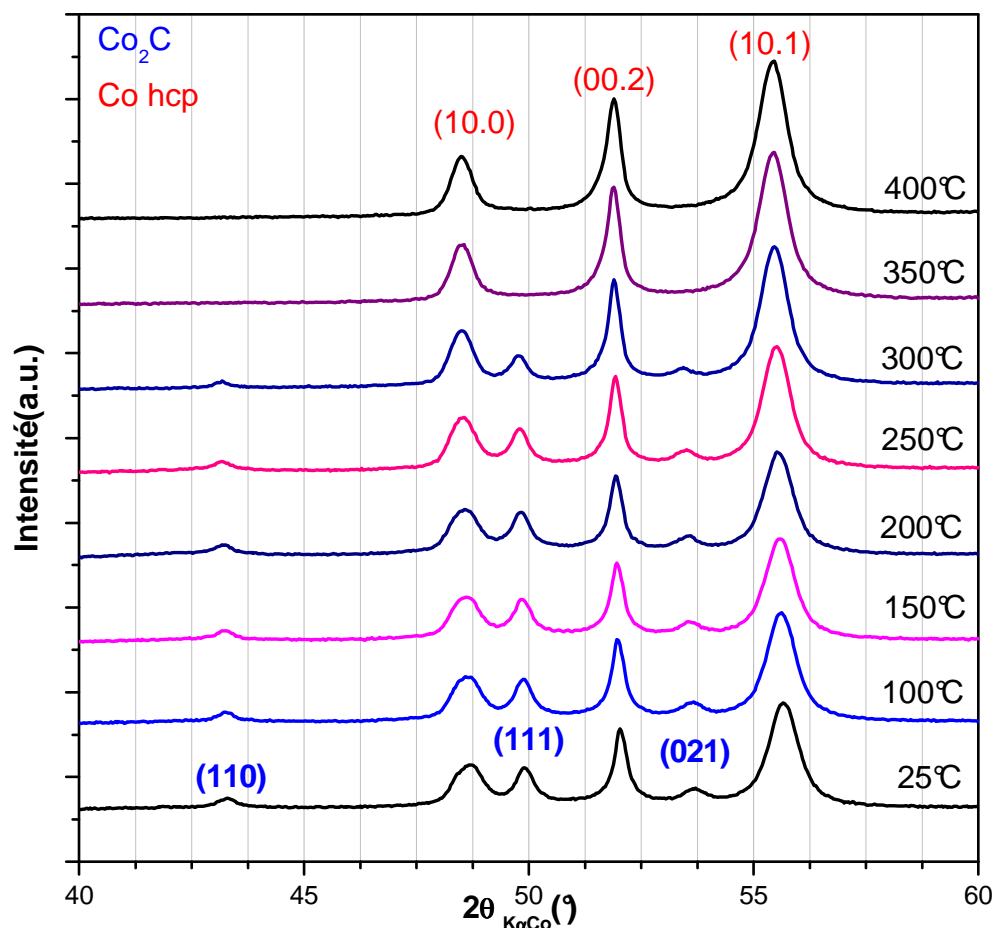


Figure III.28 : Diagrammes de diffraction X in-situ sous atmosphère N_2 ($\text{O}_2 < 0,1$ ppm) de bâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de carbone, à températures croissantes

La figure III.29 représente la taille des cristallites des raies (10.0) et (00.2) de la phase hexagonale du cobalt en fonction de la température calculée à partir de l'élargissement des réflexions correspondantes des diagrammes de la figure III.28. Les nanobâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de carbone sont moins anisotropes que ne le sont les bâtonnets enrobés d'une fine couche de carbone. Le rapport $L(00.2)/L(10.0)$ qui représente l'anisotropie des cristallites est plus faible. Le traitement thermique qui fait apparaître des grains de Co_2C au sein même des particules

Chapitre III

diminue la taille moyenne des cristallites dans la direction (00.2). En revanche la taille des cristallites L(10.0) et L(00.2) ne montrent pas une variation brutale sur le domaine 50°C- 400°C (Figure III.29).

Une diminution d'anisotropie est observée à partir de 300°C qui est la conséquence d'une légère diminution de L(00.2) et d'une légère augmentation de L(10.0). Il est probable que la transformation de Co₂C en Co hcp dans ce domaine de température modifie la microstructure de la phase hexagonale.

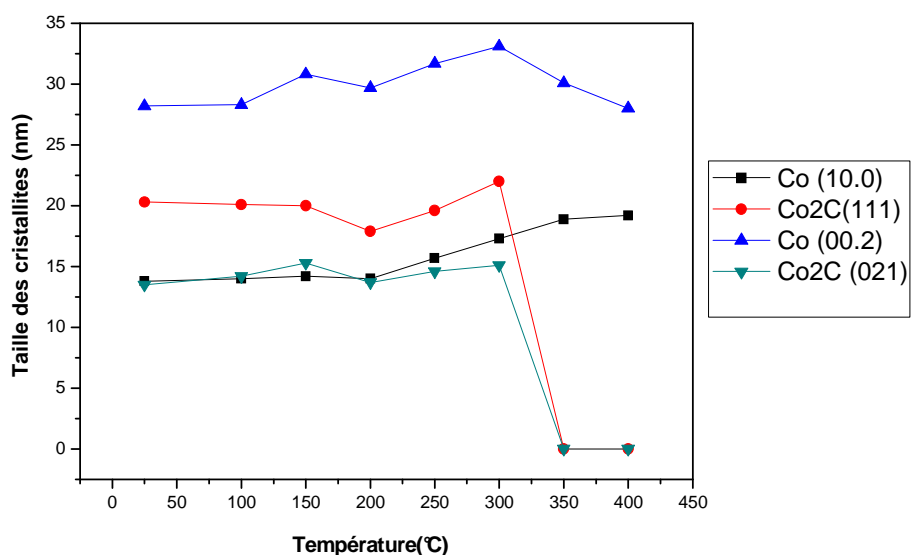


Figure III.29 : Variation en fonction de la température des tailles de cristallites calculées à partir de l'élargissement des raies de diffraction respectivement pour les réflexions (10.0), (00.2) de Co et (111) et (021) de Co₂C des diagrammes de la figure III.28.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.2. Etude en microscopie électronique : étude ex-situ

III.2.1. Evolution morphologique en température des bâtonnets non traités

La figure III.30 représente les images de microscopie électronique des bâtonnets de cobalt issus du milieu polyol, c'est à dire n'ayant pas subi de traitement ultérieur dans un solvant organique, et traités en voie sèche sous azote à différentes températures. La morphologie anisotrope des nanobâtonnets de cobalt est conservée jusqu'à $T=250^{\circ}\text{C}$. A partir de 250°C une dégradation de la morphologie est observée. A 300°C les bâtonnets apparaissent très agglomérés (Figure III.30-c).

L'agglomération des bâtonnets au-delà de 250°C peut s'expliquer par la désorption de la matière carbonée et la réduction de la couche d'oxyde de cobalt comme l'a montré la diffraction des rayons X. La disparition de ces couches laisse le métal nu ce qui va favoriser le frittage. Cette observation en microscopie électronique confirme les résultats de diffraction des rayons X en température qui ont montré une perte de l'anisotropie des cristallites vers 250°C (Figure III.22). Cette étude fait partie de la thèse de Kahina Ait-Atmane à l'ITODYS (Université Paris Diderot). Ils serviront d'élément de comparaison pour comprendre l'effet de la couche carbonée.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

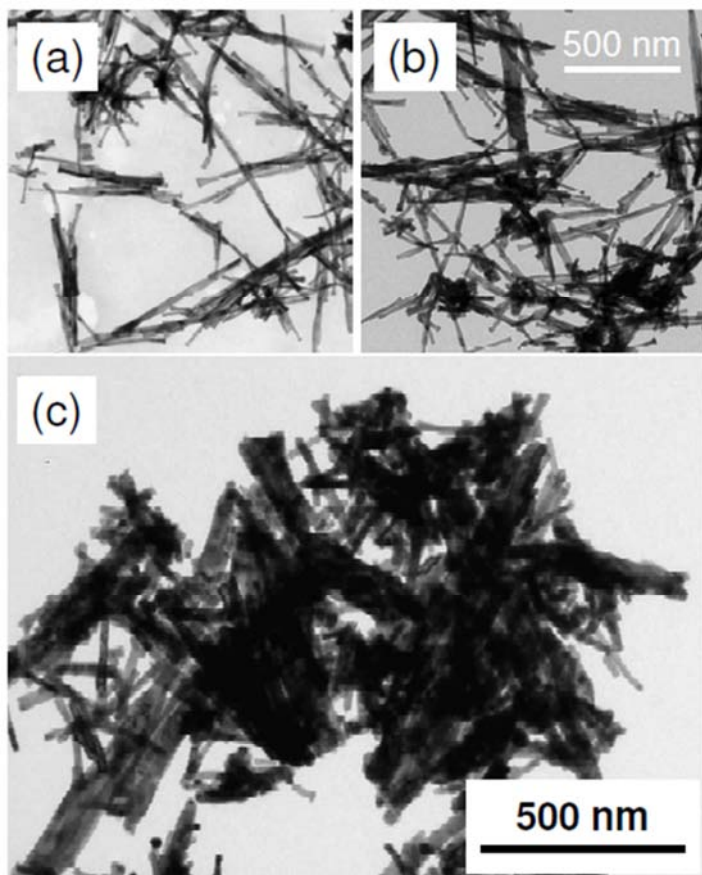


Figure III.30 : images MET de nanobâtonnets de Co issus du milieu polyol (a) après séchage à 50°C, et après traitement thermique sous atmosphère N_2 ($O_2 < 0.1$ ppm) pendant (b) 2 heures à 250°C, et (c) 2h à 300°C.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.2.2. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une fine couche de carbone

Le comportement en température des bâtonnets de cobalt ayant subi un traitement préalable dans l'octadécène à 300°C pendant 3h est différent. Ce traitement permet de faire pousser une couche fine de carbone comme l'a montré la spectroscopie Raman. Les diagrammes des diffractions X ont montré que l'anisotropie des cristallites de cobalt hcp était conservée jusqu'à 400°C. La microscopie électronique confirme ce résultat. Les figures III.31 et III.32 montrent des images de microscopie de bâtonnets de cobalt recouvert d'une fine couche de carbone avant (Figure III.31) et après un traitement de 2h à 400°C sous diazote (Figure III.32). Les bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone gardent donc leur morphologie de départ même après traitement à 400°C sous atmosphère N₂ (O₂ < 0.1 ppm). D'après ces images, cette fine couche de carbone empêche aussi le frittage.

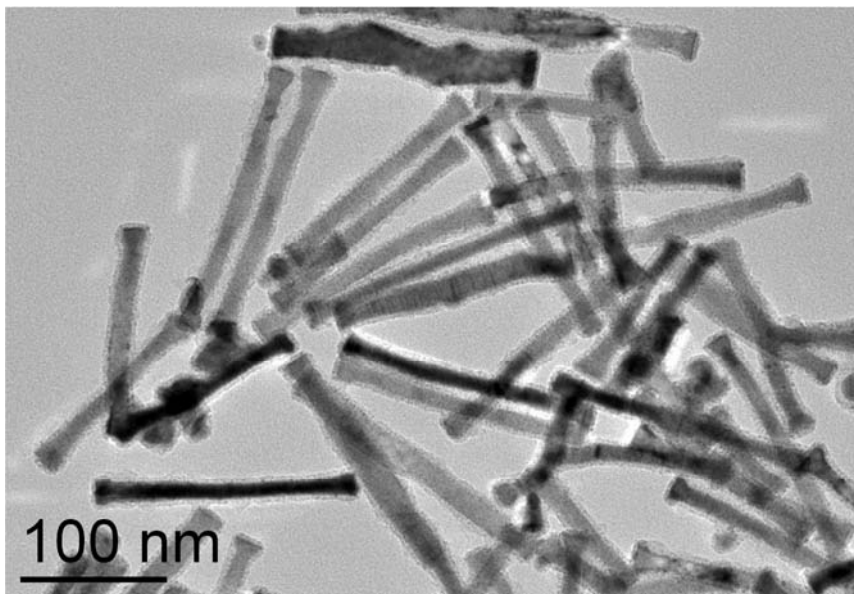


Figure III.31 : Images MET de nanobâtonnets de Co enrobés d'une fine couche de carbone par traitement dans l'octadécène à 300°C pendant 3h.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

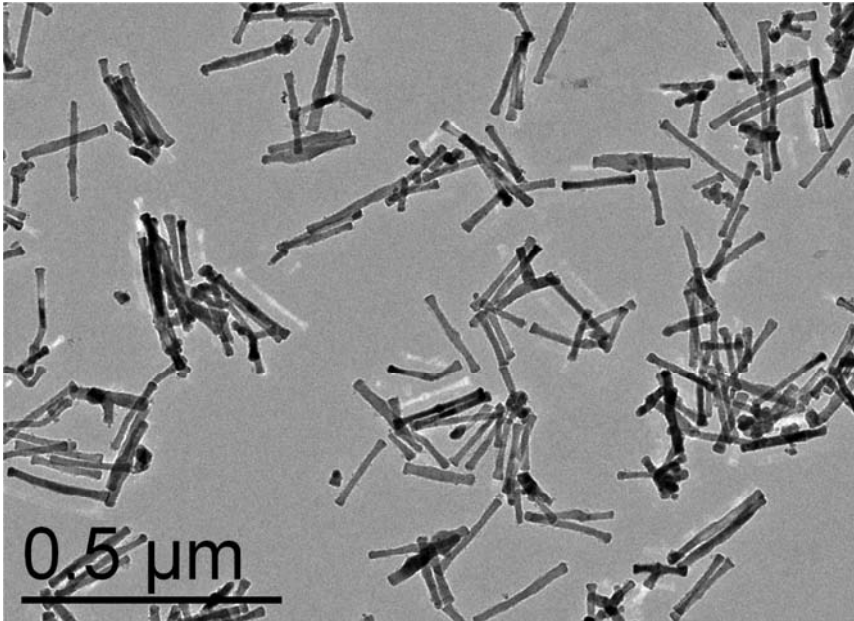


Figure III.32 : Images MET de nanobâtonnets de Co enrobés d'une fine couche de carbone par traitement dans l'octadécène et ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 400°C sous atmosphère de N₂ (O₂ < 0,1 ppm).

III.2.3. Evolution morphologique en température des bâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone

Une étude semblable a été faite sur les nanobâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone. La figure III.33 reprend les images de microscopie électronique des nanobâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone. La morphologie anisotrope est globalement conservée mais de petites particules apparaissent qui sont probablement la conséquence de la carburation partielle du cobalt.

Chapitre III

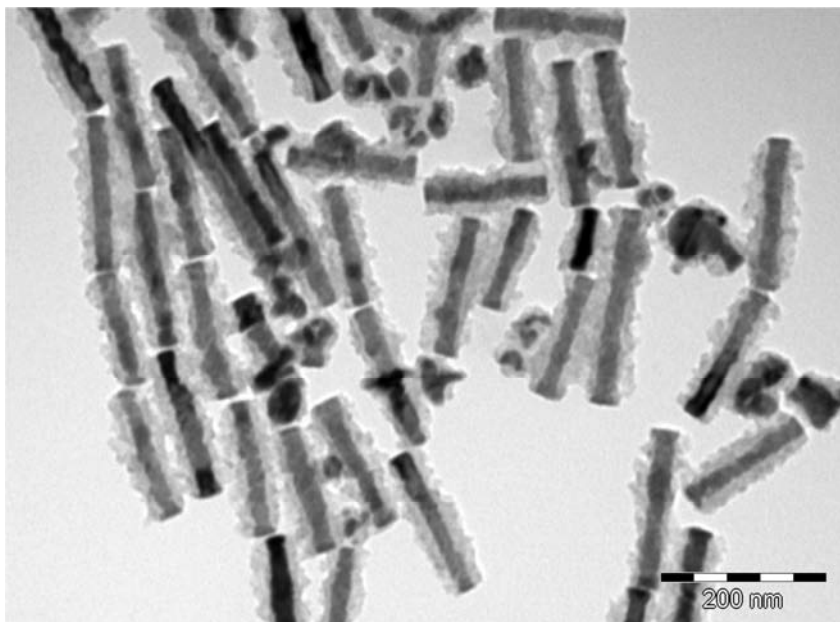


Figure III.33 : Images MET de nanobâtonnets de Co enrobés d'une couche épaisse de carbone par traitement dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h

Les nanobâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de carbone et ayant subi un traitement thermique à 400°C sous atmosphère N₂ (O₂ < 0.1 ppm) pendant 2h montre un changement de la morphologie (Figure III.34). Le rapport d'aspect moyen est plus petit. Nous observons la présence plus importante de particules isotropes. Nous devons donc conclure que les particules ont tendance à perdre leur anisotropie lors de la transformation à 350°C de Co₂C en Co hcp.

Nous pouvons remarquer aussi sur ces images de microscopie que la couche de carbone a changée de texture. Avec le traitement thermique à 400°C cette couche est devenue plus rugueuse et plus granuleuse et son épaisseur a globalement diminuée (Figure III.34).

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

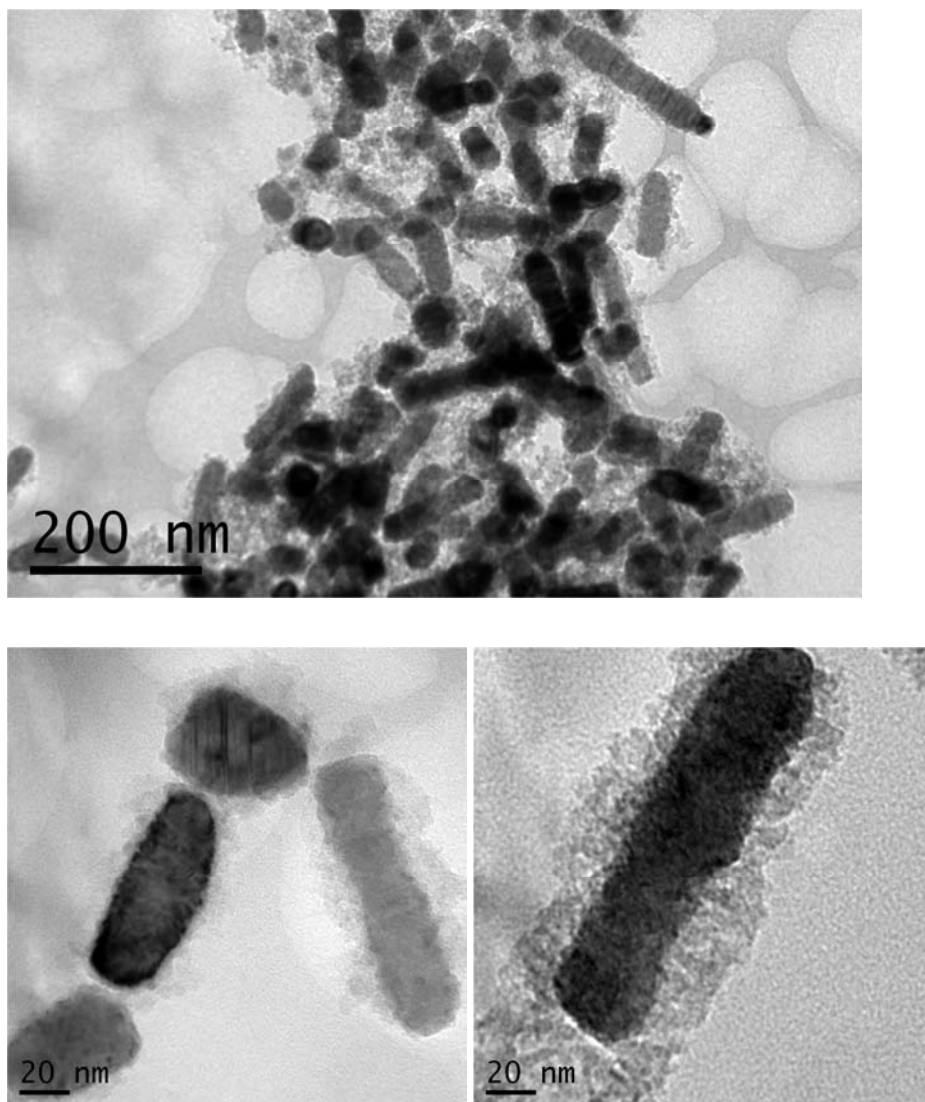


Figure III.34 : Images MET (a) de nanobâtonnets de Co enrobés d'une couche épaisse de carbone et (b) des mêmes bâtonnets ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 400°C sous atmosphère de N₂ (O₂ < 0.1 ppm)

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.3 Etude en microscopie électronique à haute résolution des bâtonnets traités à 400°C sous N₂ (O₂<0,1ppm)

Des analyses de microscopie électronique en haute résolution ont été effectuées sur les bâtonnets de cobalt recouverts d'une fine couche et d'une couche épaisse de carbone et traités à 400°C sous azote. Ces bâtonnets ont été ressortis à l'air. Les diagrammes de diffraction X (Figure III.35) montre dans les deux cas la présence des bandes de l'oxyde de cobalt CoO. Cette présence est plus marquée dans le cas des bâtonnets enrobés d'une fine couche de carbone. La couche de carbone ne protège donc pas complètement les bâtonnets de cobalt de l'oxydation.

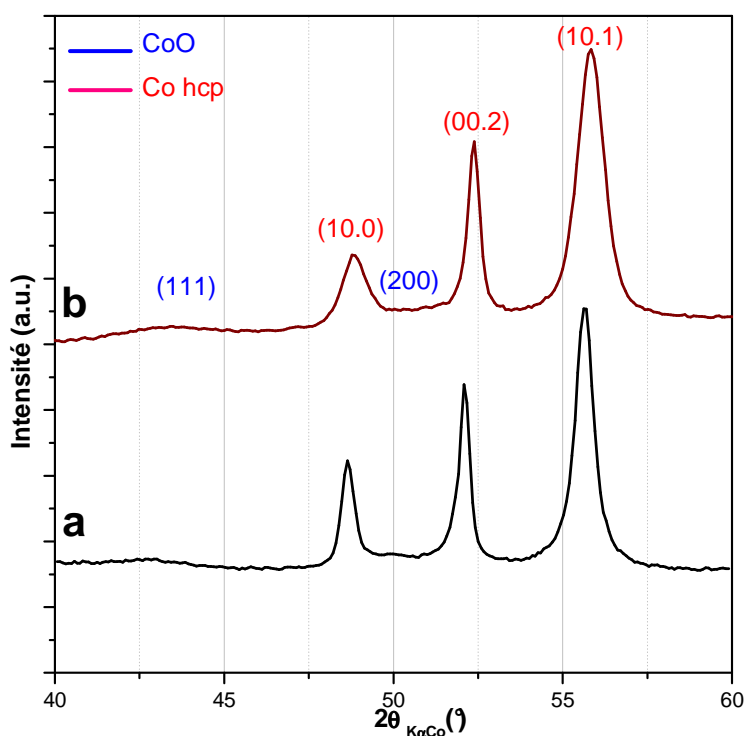


Figure III.35 : Diagrammes de diffraction X des bâtonnets de cobalt enrobés par (a) une couche fine et (b) une couche épaisse de carbone ; et traités sous atmosphère N₂ (O₂ < 0,1 ppm) à 400°C puis ressortis à l'air.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

Les figures III.36 et III.37 présentent des images HRTEM caractéristiques de bâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de carbone et ayant subi un traitement à 400°C sous atmosphère de diazote. La figure III.36 met en évidence des franges d'interférences qui suivent le contour du bâtonnet. Ces franges font penser à du carbone graphitique avec une structure oignon. La figure III.37 montre une superposition de la structure en oignon du carbone sur le motif des plans atomiques du Co. Les taches de diffraction calculée à partir de la transformée de Fourier de l'image donne la distance de 2,02 Å correspondant à la raie (00.2) du cobalt et la distance de 3,32 Å correspondant à la raie (002) du carbone graphitique.

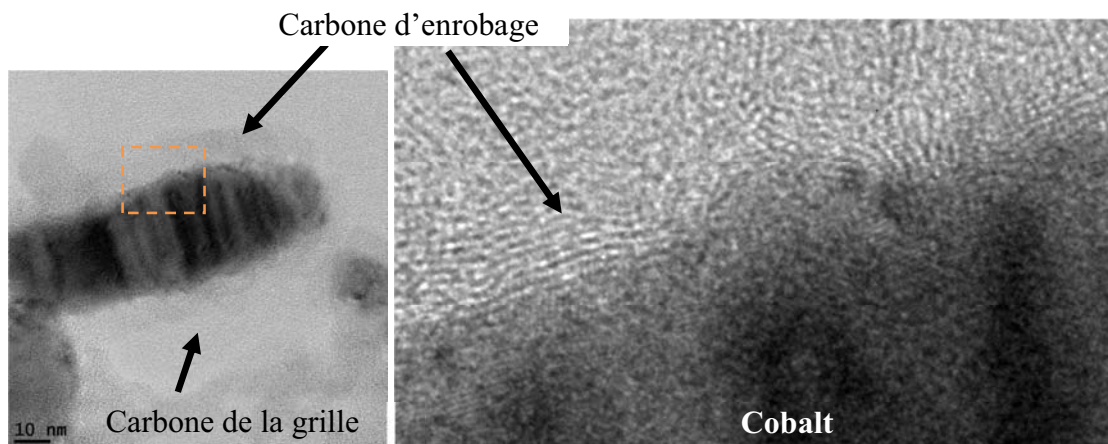
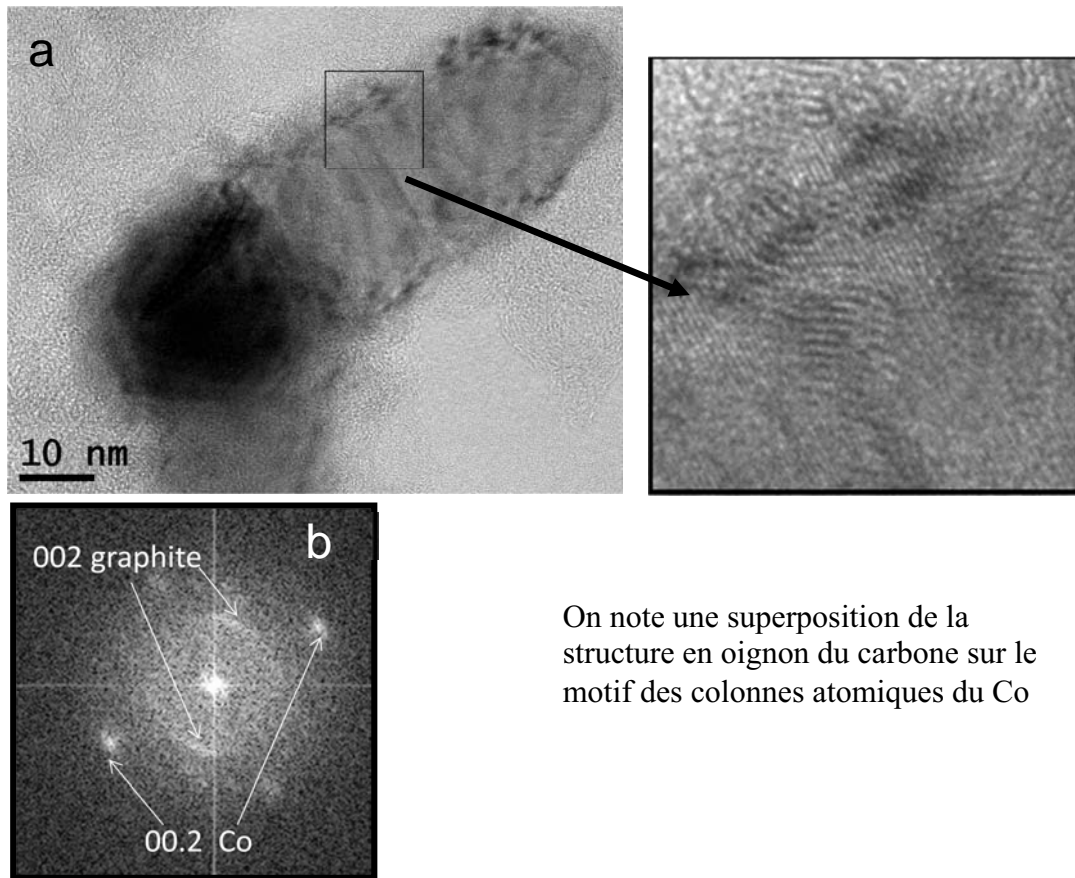


Figure III.36 : Images de microscopie électronique à haute résolution de nanobâtonnets de Co enrobés d'une couche épaisse de carbone et ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 400°C sous atmosphère de N_2 ($O_2 < 0.1$ ppm)

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température



On note une superposition de la structure en oignon du carbone sur le motif des colonnes atomiques du Co

Figure III.37 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution de nanobâtonnets de Co enrobés d'une couche épaisse de carbone et ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 400°C sous atmosphère de N_2 ($O_2 < 0,1$ ppm) ;(b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution.

La figure III.38 présente une image HRTEM caractéristique de bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone et traités à 400°C. Plusieurs familles de plans sont identifiables grâce à la transformée de Fourier de l'image : les plans (10.1) du cobalt hcp avec une distance de 1,91 Å ; les plans (002) de l'oxyde avec une distance de 2,13 Å ; les plans (002) du carbone graphitique à la distance de 3,35 Å. Ces images montrent une oxydation superficielle du cobalt et une couche de carbone discontinue en structure oignon.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

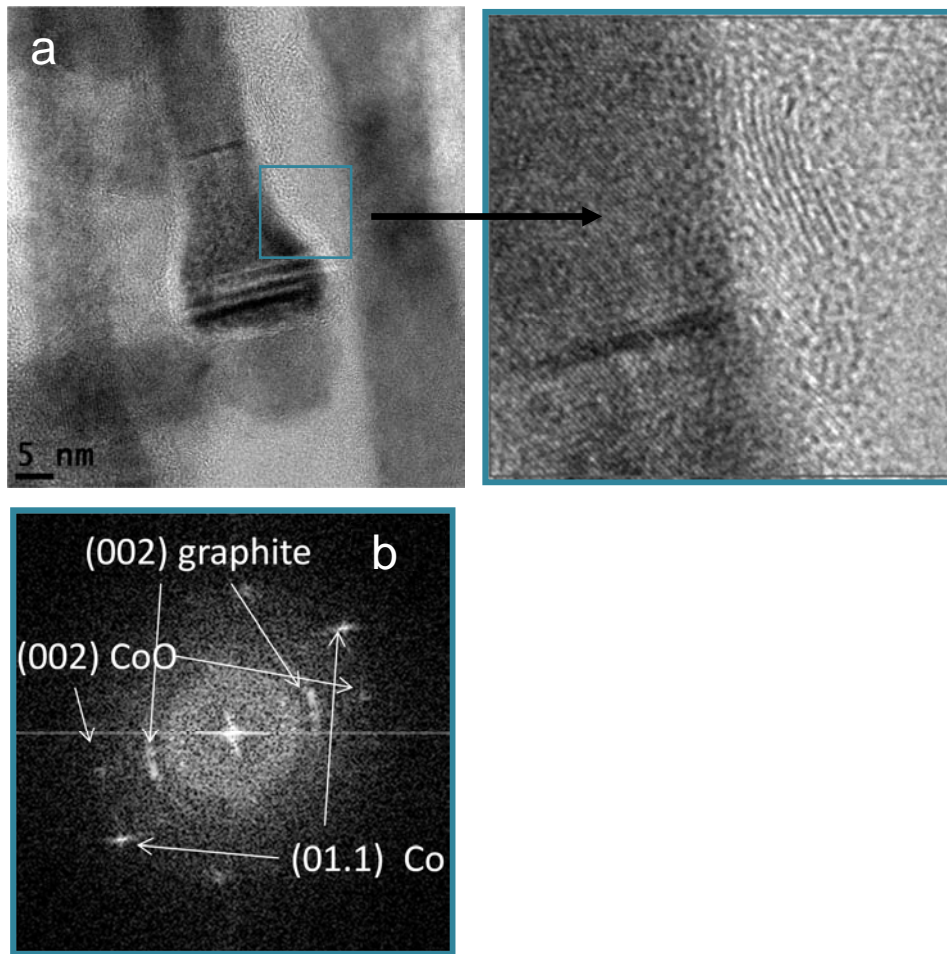


Figure III.38 : (a) Images de microscopie électronique à haute résolution de nanobâtonnets de Co enrobés d'une fine couche de carbone et ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 400°C sous atmosphère de N_2 ($O_2 < 0.1$ ppm) ;(b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution.

Ces images de microscopie électronique à haute résolution des bâtonnets enrobés de carbone mettent donc en évidence que le traitement à 400°C induit une graphitisation au moins partielle de la couche de carbone avec l'apparition des raies caractéristique vers 3,3 Å. Nous distinguerons donc la couche de carbone amorphe notée C_xH_y qui résulte de la décomposition des solvants organiques en surface du cobalt, de la couche de graphite désordonné qui est observée après le traitement thermique à 400°C en voie sèche. Cette couche de graphite désordonnée n'entoure que partiellement les bâtonnets de cobalt préalablement enrobés avec une fine couche de

Chapitre III

carbone amorphe. Elle est quasi continue pour les bâtonnets préalablement enrobés d'une couche épaisse.

III.4. Etude par spectroscopie Raman des bâtonnets enrobés et traités thermiquement.

Les spectres Raman (Figure III.39) des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche fine ou épaisse de carbone et traité à 400°C sous atmosphère d'argon, montre la présence de deux pics à 1310 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} caractéristiques de la présence de carbone désordonné. La comparaison avec les bâtonnets enrobés qui n'ont pas subi le traitement à 400°C (Figure III.40) montre que le traitement thermique à 400°C entraîne une diminution importante du fond continu entre 2000 et 4000 cm^{-1} . Ce fond continu élevé des spectres des bâtonnets non traité à 400°C, est interprété comme un signal de fluorescence qui indique la présence de nombreux défauts dans le carbone.

La position en énergie des bandes D et G n'est pas un bon indicateur de la nature du carbone amorphe ou du graphite désordonné. En revanche il semble que le signal de fluorescence caractérise le caractère amorphe de la couche de carbone issu de la décomposition des solvants en surface du cobalt. La perte de ce signal de fluorescence est un signe de la graphitisation du carbone mise en évidence par microscopie électronique.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

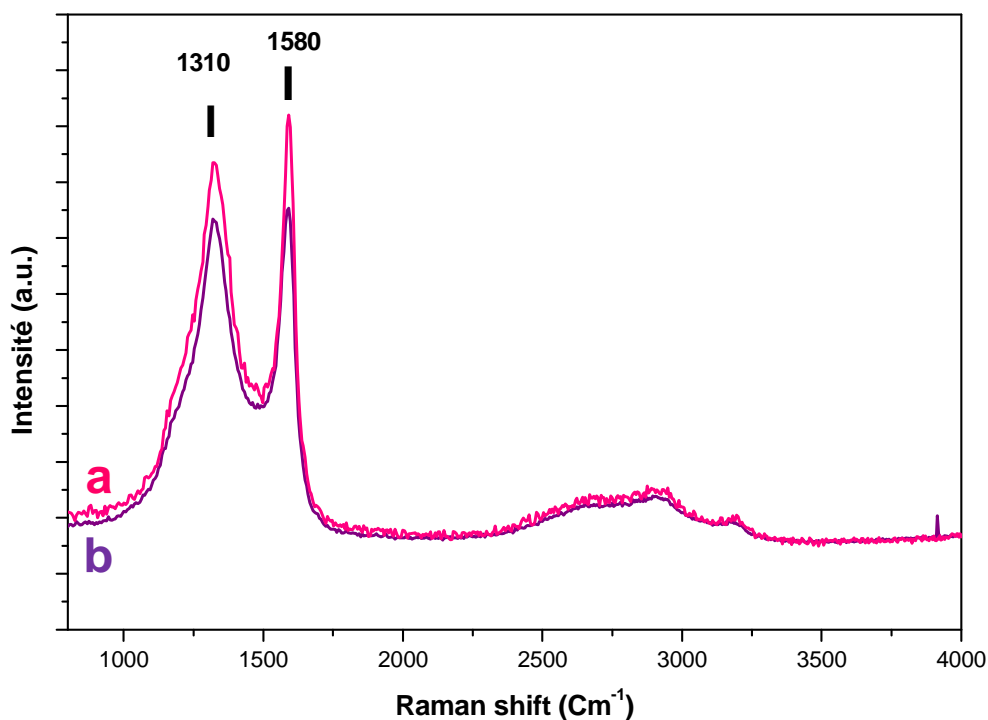


Figure III.39 : Spectres Raman (a) de bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche épaisse de carbone par traitement dans l'oleylamine, à 300°C pendant 3h puis traités en voie sèche à 400°C sous N₂; (b) de bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche par traitement dans l'octadécène à 300°C pendant 3h puis traités en voie sèche à 400°C sous N₂.

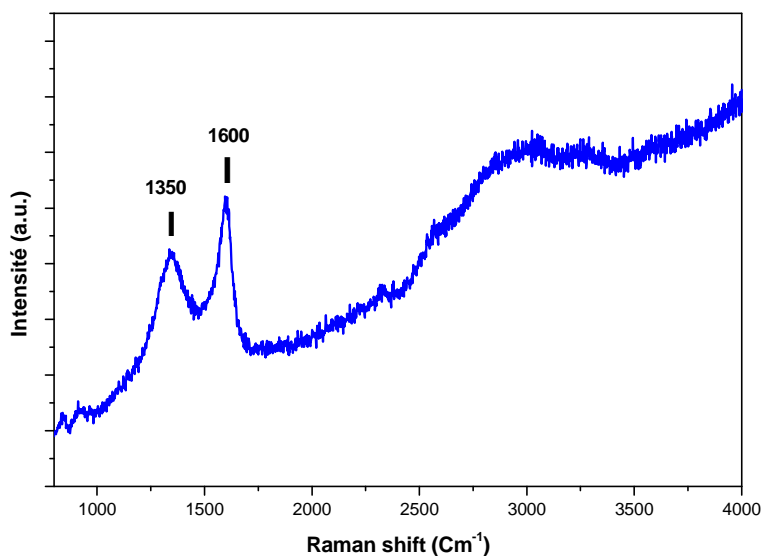


Figure III.40 : Spectres Raman de bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche épaisse de carbone par traitement dans l'oleylamine à 300°C pendant 3h.

Chapitre III

III.5. Analyses thermo-gravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au LPCNO sous une atmosphère de diazote contenant jusqu'à 30 ppm de dioxygène. La rampe de montée en température a été fixée à 10°C/min. Trois types d'échantillons ont été analysés : des bâtonnets issus de la synthèse en milieu polyol, des bâtonnets enrobés d'une fine couche de matière carbonée et des bâtonnets en partie carburés et enrobés d'une couche épaisse de matière carbonée.

III.5.1. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt non enrobés

L'analyse thermogravimétrique sous N₂ de nanobâtonnets de cobalt, issus du milieu polyol et n'ayant pas subi de traitement ultérieur montre (Figure III.41) :

- une perte de masse graduelle entre la température ambiante et 220°C ; cette perte correspond à 5% de la masse initiale ;
- une perte de masse très abrupte à 320°C correspondant à 9% de la masse initiale ; cette perte de masse est associée à un phénomène endothermique très marqué.
- une augmentation progressive de la masse à partir de 400°C.

La première perte de masse est concomitante avec la cristallisation de CoO observée en diffraction X. Elle correspond à l'élimination des OH de surface et des fragments organiques légers. La seconde perte de masse correspond à la disparition de CoO comme l'a montré la diffraction des rayons X. Elle correspond à la réduction de CoO et à l'élimination de matière carbonée. A 400°C une fois que toute la matière carbonée a été consommée par le dioxygène résiduel présent dans le diazote les bâtonnets s'oxydent lentement ce qui se traduit par une prise de masse lente et progressive. L'ensemble de ces événements sont représentés sur le schéma III.1.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

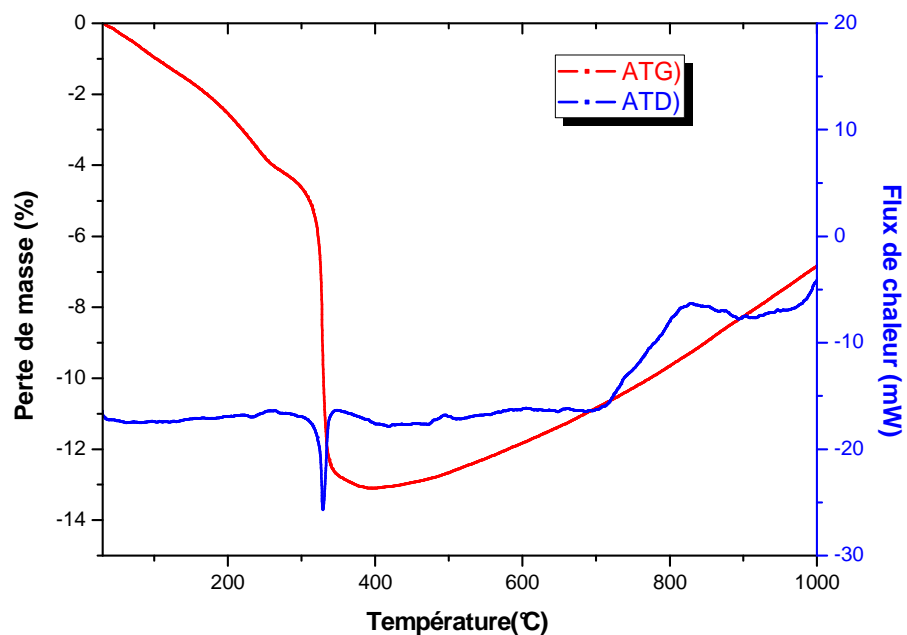


Figure III.41 : Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique de nanobâtonnets de Co sous atmosphère N_2 ($O_2 < 30$ vpm) avec une rampe de température de $10^\circ C/min$

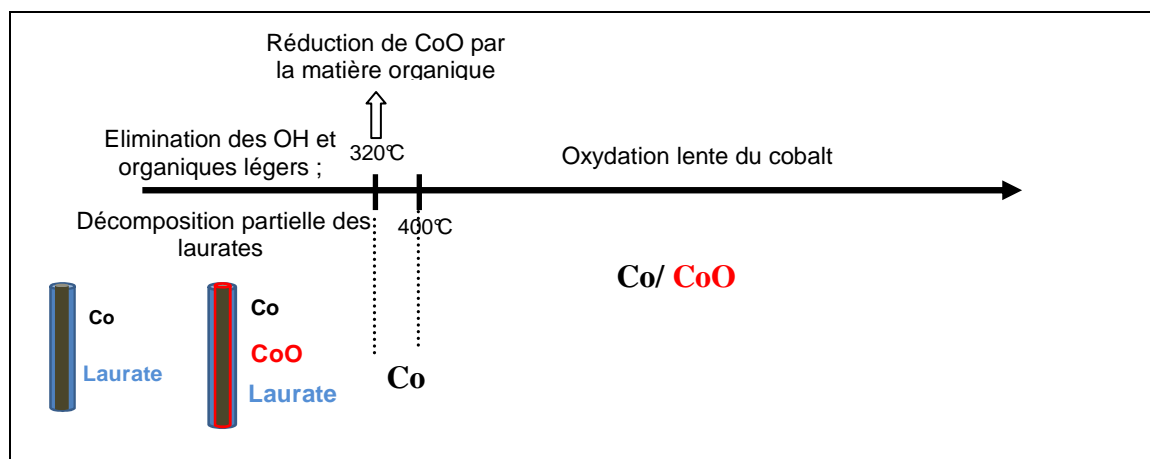


Schéma III.1: Interprétation des pertes et gains de masses observés lors de l'analyse thermique des bâtonnets de cobalt issus du milieu polyol et représentation schématique de l'état de surface des bâtonnets.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

III.5.2. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de matière carbonée

L'analyse thermogravimétrique sous N_2 des nanobâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone montre (Figure III.42) :

- une perte de masse graduelle entre la température ambiante et $300^\circ C$; cette perte correspond à 4% de la masse initiale ;
- une perte de masse très abrupte à $350^\circ C$ correspondant à 7% de la masse initiale ; cette perte de masse est associée à un phénomène endothermique.
- une perte de masse suivant une pente faible de $350^\circ C$ à $700^\circ C$ correspondant à 12 % de la masse initiale ;
- une augmentation progressive de la masse à partir de $700^\circ C$.

La perte de masse globale qui correspond à l'élimination de CoO et de la matière carbonée, enregistrée à $700^\circ C$ est de 22% alors que pour les bâtonnets non enrobés elle n'était que de 14%. Ces valeurs sont en accord avec une quantité plus importante de matière carbonée.

La première perte de masse correspond à l'élimination des OH de surface et des fragments organiques légers. La seconde perte de masse correspond à la disparition de CoO en diffraction des rayons X. Elle correspond à la réduction de CoO et à la décomposition de la matière organique carbonée (C_xH_y) pour former le carbone graphite. Elle intervient à une température légèrement supérieure à la température de décomposition de CoO des bâtonnets non enrobés. De $350^\circ C$ jusqu'à $700^\circ C$ la perte de masse correspond à la consommation de la couche carbonée par le dioxygène résiduel présent dans le diazote pour former CO_2 . A $700^\circ C$ tout le carbone a été consommée, les bâtonnets s'oxydent alors lentement ce qui se traduit par une prise de masse lente et progressive. L'ensemble de ces événements est représenté sur le schéma III.2.

Nous notons donc que la présence d'une couche carbonée retarde l'oxydation du cobalt métallique. Cette observation confirme les enregistrements des diagrammes de

Chapitre III

diffraction X à différentes températures. Alors que l'oxyde de cobalt apparaît sur le diagramme à 300°C des bâtonnets non enrobés (Figure III.22) il faut attendre 550°C pour voir apparaître l'oxyde sur le diagramme des bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de carbone (Figure III.28).

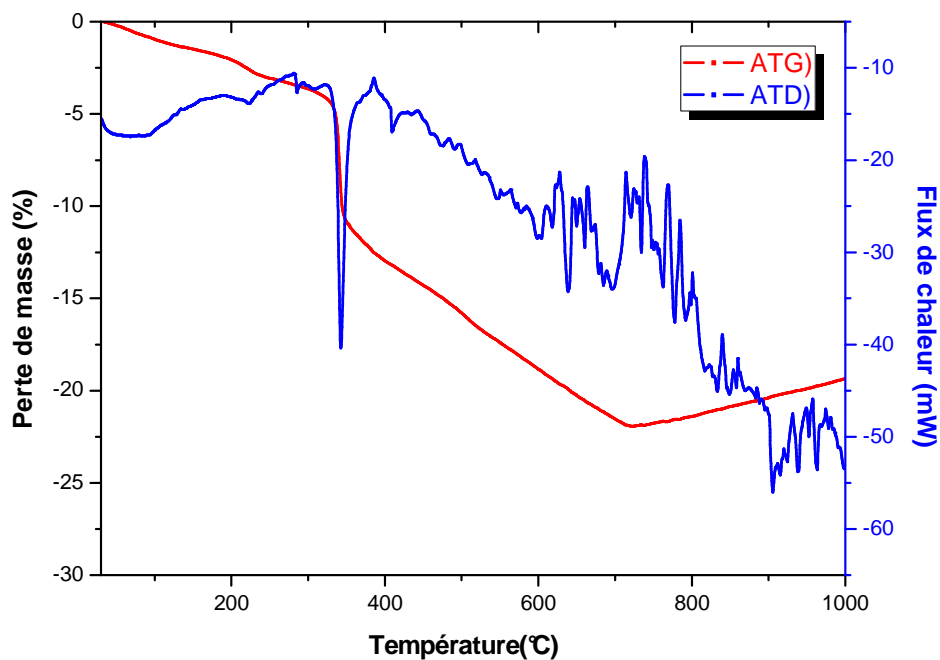


Figure III.42 : Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère N_2 ($O_2 < 30$ vpm) avec une rampe de température de $10^\circ C/min$ de nanobâtonnets de Co enrobés par une fine couche de matière carbonée.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

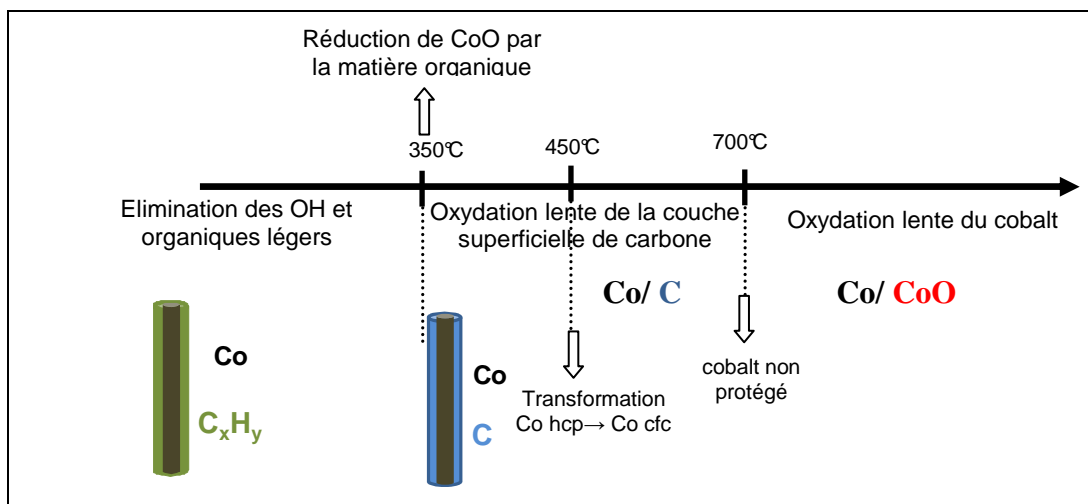


Schéma III.2: Interprétation des pertes et gains de masses observés lors de l'analyse thermique des bâtonnets de cobalt recouverts d'une fine couche de matière carbonée et représentation schématique de l'état de surface des bâtonnets.

III.5.3. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche épaisse de matière carbonée

L'analyse thermogravimétrique sous N₂ des nanobâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse de matière carbonée montre (Figure III.43) :

- une perte de masse graduelle entre la température ambiante et 260°C ; cette perte correspond à 10% de la masse initiale ;
- une autre perte de masse de 260°C à 400°C correspondant à 17% de la masse initiale ;
- une perte de masse suivant une pente faible de 400°C à 900°C correspondant à 25 % de la masse initiale ;
- une augmentation progressive de la masse à partir de 900°C.

La perte de masse globale qui correspond à l'élimination du carbone de la phase carbure et de la matière carbonée de surface, enregistrée à 900°C est de 52% soit une valeur bien supérieure aux valeurs des échantillons précédents.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

La première perte de masse correspond à l'élimination des fragments organiques légers. La diffraction X dans ce cas n'a pas montré d'augmentation d'intensité des pics de CoO. La seconde perte de masse correspond à la décarburation des bâtonnets (transformation de Co_2C en Co hcp observée en diffraction des rayons X) et à la transformation en graphite de la couche carbonée. La troisième perte de masse correspond à la consommation du graphite par le dioxygène résiduel présent dans le diazote pour former CO_2 . A 900°C , une fois que tout le carbone a été consommé, les bâtonnets s'oxydent lentement ce qui se traduit par une prise de masse progressive. L'ensemble de ces événements est représenté sur le schéma III.3. La présence d'une couche carbonée retardant l'oxydation du cobalt métallique est confirmée puisque le gain de masse lié à l'oxydation du cobalt n'est observé qu'à partir de 900°C soit une valeur supérieure à 400°C et à 700°C correspondant respectivement aux températures de ré-oxydation des bâtonnets non enrobés et enrobés d'une fine couche de carbone.

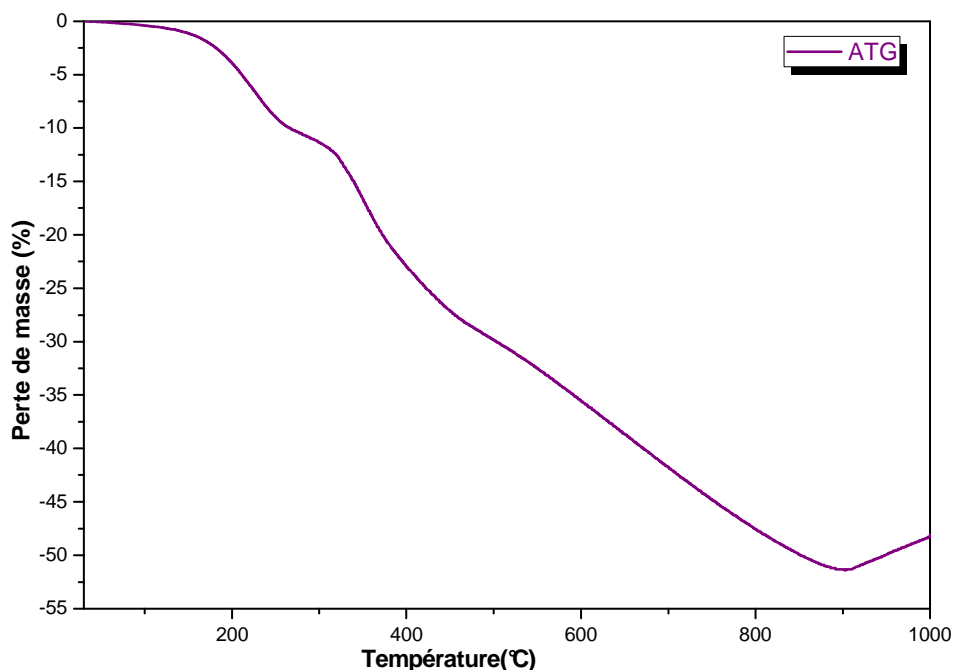


Figure III.43 : Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère N_2 ($\text{O}_2 < 30 \text{ vpm}$) avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de nanobâtonnets de Co enrobés par une couche épaisse de matière carbonée.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

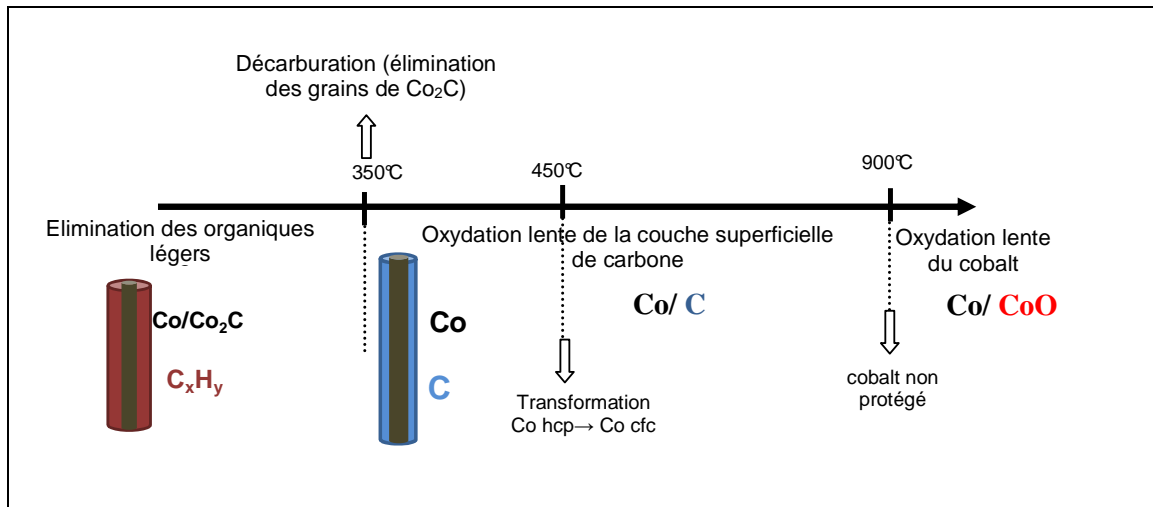


Schéma III.3: Interprétation des pertes et gains de masses observés lors de l'analyse thermique des bâtonnets de cobalt recouverts d'une couche épaisse de matière carbonée et représentation schématique de l'état de surface des bâtonnets.

III.5.4. Analyses thermiques des bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche de carbone et traités thermiquement à 400°C sous atmosphère N₂.

Pour compléter l'étude nous avons réalisé l'analyse thermogravimétrique sous N₂ des nanobâtonnets de cobalt analysés par HRTEM en III.3 et spectroscopie Raman en III.4. Ces bâtonnets ont subi les traitements suivants : ils ont été enrobés par une fine couche de carbone amorphe par traitement dans l'ODE puis traités à 400°C pour former une couche de carbone et enfin remis à l'air. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à haute résolution ont montré la présence de CoO. L'analyse thermogravimétrique de ces bâtonnets montre (Figure III.44) :

- une perte de masse de 1% de la masse initiale correspondant à l'élimination de solvant résiduel ;
- une perte de masse très brusque à 460°C correspondant à 13,5% de la masse initiale ; cette perte de masse est associée à un phénomène endothermique ; elle correspond à la réduction de CoO par le carbone graphite;

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

- une perte de masse supplémentaire de 460°C à 560°C correspondant à 3 % de la masse initiale ; elle correspond à la consommation du carbone graphite par le dioxygène résiduel présent dans le diazote pour former CO₂ ;
- une augmentation progressive de la masse à partir de 560°C qui correspond à l'oxydation lente du cobalt une fois que tout le carbone a été consommé.

L'ensemble de ces événements est représenté sur le schéma III.4.

Cette analyse montre que les bâtonnets de cobalt qui ont été enrobés par une fine couche de carbone puis traités à 400°C pour condenser cette couche, restent sensibles à l'oxydation une fois remis à l'air. L'analyse thermique montre une perte de masse importante qui correspond à la réduction de la couche superficielle de CoO.

Cette analyse montre aussi que la température à laquelle la couche d'oxyde superficielle est consommée dépend de la nature des espèces carbonées présentes en surface. Avec du carbone graphité cette température est bien supérieure (460°C) à celle enregistrée pour la matière carbonée amorphe et hydrogénée (350°C) et pour les ligands de surface (320°C).

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

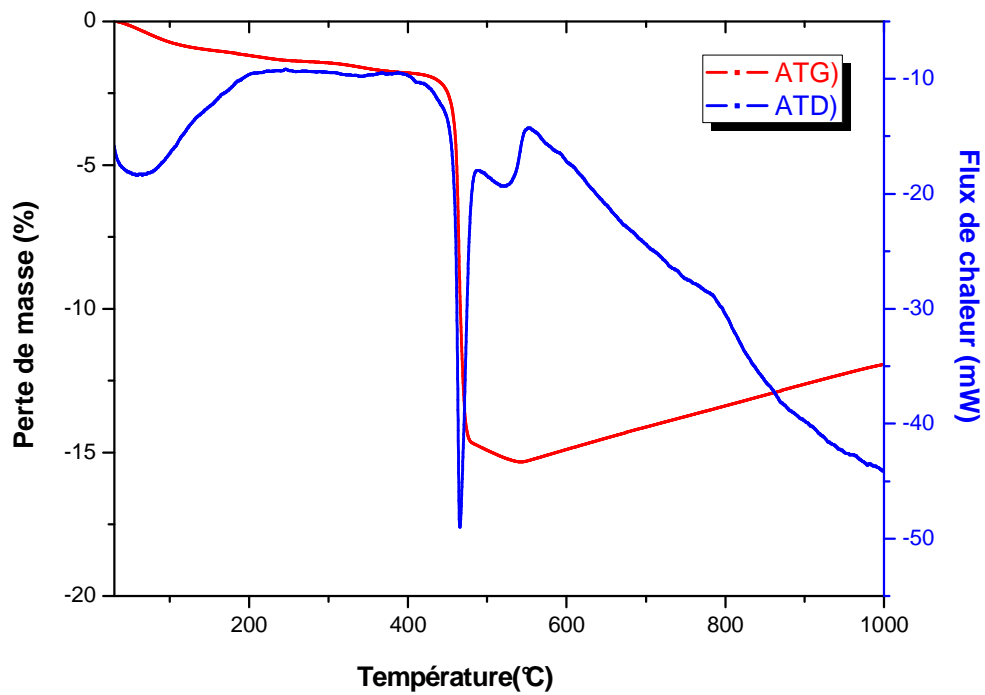


Figure III.44 : Variation de masse observée lors de l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère N_2 ($O_2 < 30$ vpm) avec une rampe de température de $10^\circ C/min$ de nanobâtonnets de Co enrobés par une couche fine de matière carbonée et traité à $400^\circ C$ sous atmosphère d'azote pour former de carbone.

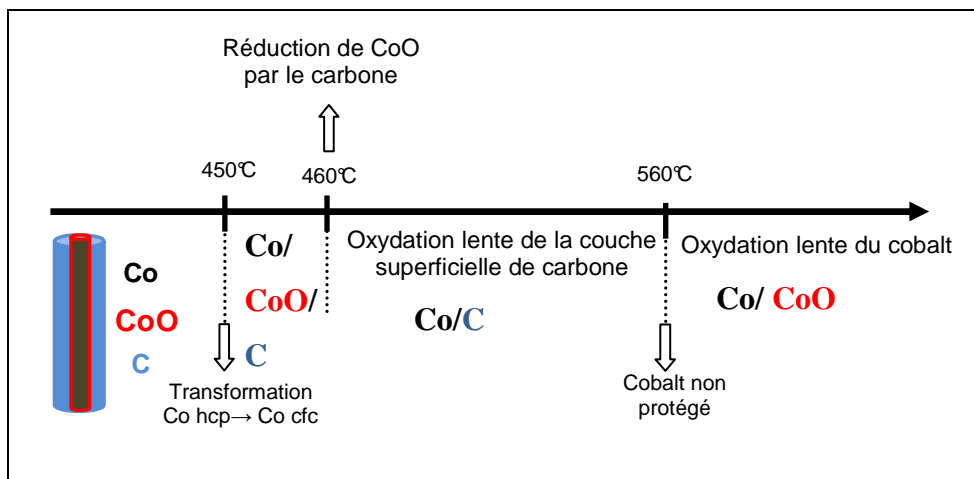


Schéma III.4 : Interprétation des pertes et gains de masses observés lors de l'analyse thermique des bâtonnets de cobalt recouverts d'une fine couche de carbone et représentation schématique de l'état de surface des bâtonnets.

IV. Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons mis en œuvre la décomposition de solvants organiques à haute température en présence de bâtonnets de cobalt préparés par réduction en milieu polyol.

Nous avons montré qu'à haute température les solvants organiques en présence de bâtonnets de cobalt ont tendance à se décomposer pour former une couche de carbone autour des bâtonnets. L'épaisseur de cette couche dépend des conditions opératoires : nature du solvant, température et durée du traitement. Lorsque la couche est suffisamment épaisse pour être facilement observée en microscopie électronique les images montrent un enrobage des bâtonnets continu et homogène. La couche de carbone est amorphe en microscopie à haute résolution et présente les caractéristiques de carbone amorphe ou désordonné en spectroscopie Raman. Traitée à 400°C sous atmosphère inerte cette couche de carbone amorphe se transforme au moins partiellement en carbone graphite désordonné.

Cette étude a aussi montré que la croissance d'une couche de carbone autour des bâtonnets de cobalt a deux conséquences sur leur stabilité à haute température :

- Elle retarde la température de coalescence des particules métalliques. En l'absence de couche de carbone l'anisotropie des bâtonnets disparaît à 250°C, température à laquelle la couche d'oxyde est réduite par les ligands de surface. En présence d'une couche de carbone amorphe, même très fine, l'anisotropie de forme des cristallites sont conservée au-delà de 400°C. Elle disparaît uniquement lorsque se produit la transformation de phase hcp→cfc à 450°C.
- En atmosphère pauvre en oxygène cette couche de carbone retarde l'oxydation des bâtonnets. Ce phénomène a été observé aussi bien sur les diagrammes de diffraction X en palier à haute température et que sur les analyses thermiques

Chapitre III

mesurées en dynamique. A haute température la couche de carbone semble jouer le rôle de couche sacrificielle.

En revanche en atmosphère riche en oxygène une fine couche de carbone ne protège pas les bâtonnets de cobalt de l'oxydation. En effet, une certaine porosité laisse l'oxygène diffuser jusqu'au cobalt et à basse température (<200°C), c'est ainsi lui qui s'oxyde.

La décomposition des solvants organiques à haute température et la formation d'une couche de carbone peut s'accompagner d'une carburation des bâtonnets de cobalt qui correspond à la transformation $\text{Co} \rightarrow \text{Co}_2\text{C}$. Cette carburation est partielle ou totale selon la nature du traitement. Dans le cas d'une carburation partielle, des grains de Co_2C sont observés au sein des bâtonnets. Dans le cas d'une carburation totale, une disparition définitive de la morphologie anisotrope des grains est observée. Nous avons noté que la carburation du cobalt hcp sous forme de bâtonnets donne la phase Co_2C et jamais la phase Co_3C sans que ce phénomène ait été expliqué. Une raison pourrait être qu'une transformation topotactique puisse avoir lieu entre Co hcp et Co_2C et pas avec Co_3C mais cette question devra être examinée plus précisément.

Les raisons de la dégradation des solvants organiques en surface des particules de cobalt restent encore à étudier. La succession de réactions de déshydrogénation et de couplage C-C permettant de passer d'un solvant à chaîne linéaire partiellement insaturée (oleylamine ou ODE) ou d'un éther à un polymère polyinsaturé C_xH_y , dépasse largement le cadre de cette étude centrée sur les matériaux. Nous avons juste remarqué que toutes les particules de cobalt n'ont pas la même activité vis-à-vis de cette dégradation. Traitées dans les conditions où les bâtonnets de cobalt synthétisés en milieu polyol se couvrent d'une couche de carbone, les nanoparticules sphériques synthétisées par réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine ne réagissent pas de la même manière. Une raison de cette réactivité différente peut provenir d'un état de surface différent lié à leur méthode de synthèse. Les bâtonnets de cobalt sont synthétisés dans une solution de soude dans le 1,2-butanediol. Des groupes hydroxydes se trouvent en surface et se condensent en CoO à haute température. Une hypothèse est que les

Chapitre III

solvants s'oxydent au contact de l'oxyde de cobalt. La question de la formation de monoxyde de carbone *in situ* se pose aussi pour expliquer la carburation du cobalt métallique. Une étude supplémentaire de la chimie de surface des bâtonnets de cobalt paraît nécessaire.

Cette étude ouvre des perspectives sur la mise en forme des bâtonnets de cobalt pour former un matériau dense. En introduction nous avons décrit une application potentielle des bâtonnets de cobalt comme brique de base de composites présentant les propriétés d'aimants permanents. Un des enjeux consiste à trouver une procédure permettant le compactage des bâtonnets de cobalt avec des concentrations volumiques élevées tout en conservant l'anisotropie de forme des bâtonnets au sein du matériau. Cette étude montre clairement que la procédure envisagée ne doit pas utiliser une température supérieure ou égale à 450°C car la transformation $\text{Co hcp} \rightarrow \text{Co fcc}$ fait disparaître l'anisotropie de forme des bâtonnets. Pour des procédures ne dépassant pas 450°C et sous atmosphère pauvre en oxygène, l'enrobage des bâtonnets par une couche de carbone peut avoir l'intérêt de conserver l'anisotropie de forme et le caractère purement métallique jusqu'à 400°C, soit une température nettement plus élevée qu'en l'absence de cet enrobage. Cet enrobage doit néanmoins être limité car si il est poussé trop loin il s'accompagne de la carburation du bâtonnet métallique qui modifie sensiblement la morphologie et à tendance à fractionner les particules de cobalt. Même si la décarburation se produit à 350°C celle-ci a aussi tendance à diminuer l'anisotropie des particules.

Bibliographie de chapitre III

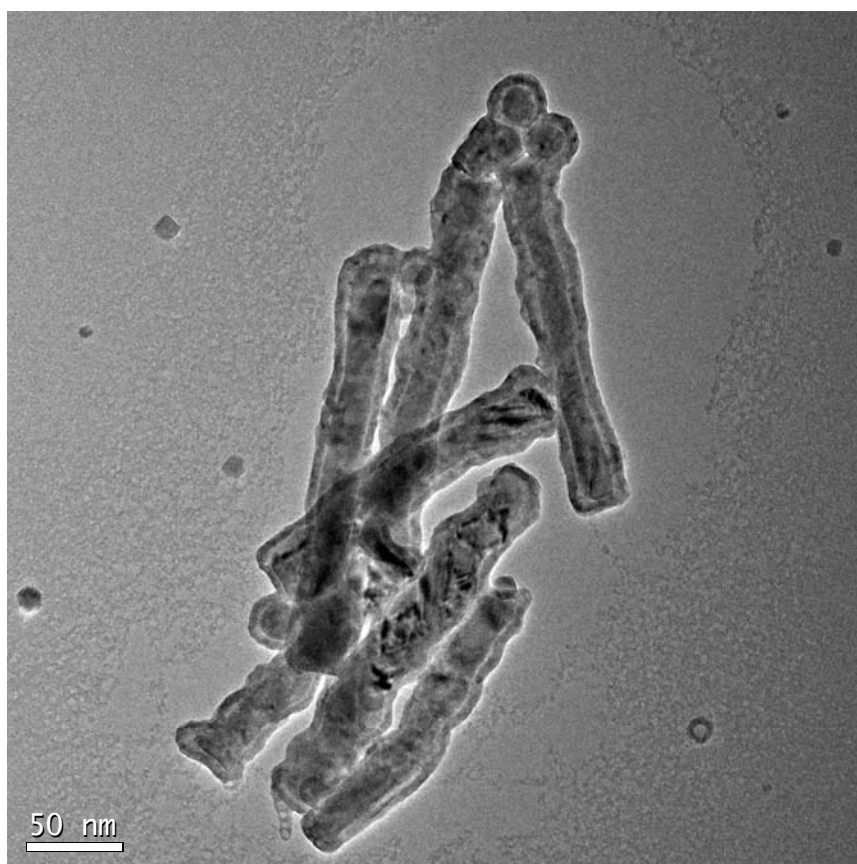
- [1] G. Gouadec, *Analyse (micro)-mécanique et (nano) structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2008).
- [2] P.V. Huong « Diamond and Diamond Films Studied by Raman Spectroscopy. » *J. Molec. Struct.* **292** (1993) 81-88.
- [3] T.Raphael, H.J.Gonzalez, C.I Hernandez. « Observation of Splitting of the E_{2g} Mode and Two-Phonon Spectrum in Graphites ». *Solid State Comm.* **27** (1978) 507-510.
- [4] P.V. Huong « Structural Studies of Diamond Films and Ultrahard Materials by Raman and Micro-Raman Spectroscopies. » *Diamond and Related Materials* **1** (1991) 33-41.
- [5] R.J. Nemanich and S.A. Solin « First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite. » *Phys. Rev. B* **20** (2) (1979) 392-401.
- [6] P. Lukanov, V.K. Anuganti, Y. Krupskya, A.M. Galibert, B. Soula, C. Tilmaciu, A.H. Velders, R. Klingeler, B. Büchner, E. Flahaut *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3583-3588
- [7] E. Flahaut , F. Agnoli , J. Sloan , C. O'Connor , M. L. H. Green , *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2553.
- [8] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A : theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1997**.
- [9] V.G.Hadjiev, M. N.Iliev, I. V.Vergilov *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, L199.
- [10] J.Yang, H.Liu, W. N.Martens, R. L. Frost *J. Phys. Chem. C* **2010**, *14*, 111.
- [11] Christian Thomsen and Stephanie Reich, M. Cardona, R. Merlin (Eds.): Light Scattering in Solid IX, *Appl. Physics.*, **108** (2007) 115–232.

Chapitre III

Traitement des nanoparticules de cobalt dans un solvant organique à haute température

CHAPITRE IV

ENROBAGE DE NANOPARTICULES DE COBALT PAR DÉCOMPOSITION DES ACÉTYLACÉTONATES MÉTALLIQUES



Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Plan du chapitre :

Chapitre IV ***Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques***

I. Introduction.....	157
II. Décomposition des acétylacétonates métalliques.....	158
II.1. Nanoparticules d'oxydes métalliques	158
II.2. Nanoparticules métalliques.....	160
III. Etude de la réactivité de Fe(acac)₃ et de Mg(acac)₂ pour l'enrobage de particules de cobalt.....	162
III.1. Etude préliminaire de la réactivité de Fe(acac) ₃ en phase liquide à haute température	162
III.1.1. Protocole expérimental.....	162
III.1.2. Caractérisation des particules	163
III.1.2.1. Diffraction des rayons X.....	163
III.1.2.2. Microscopie électronique	164
III.1.3. Conclusion	168
III.2. Décomposition d'un mélange Co(acac) ₂ /Fe(acac) ₃ en phase liquide à haute température.	169
III.3. Etude de la réactivité de Mg(acac) ₂ en phase liquide à haute température	172
III.3.1. Protocole expérimental.....	172
III.3.2. Formation de MgO dans l'oleylamine.....	172
III.3.3. Suivi en température de la formation de MgO dans l'oleylamine.....	174
III.3.4. Effet de l'ajout d'un diol dans l'oleylamine.....	178
III.3.5. Formation de MgO dans le DBE	180
III.3.6. Conclusion sur la formation de MgO	182
IV. Enrobage de particules de cobalt par une couche de fer ou d'oxyde de fer..	183
IV.1. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décompositon de Fe(acac) ₃ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine	183

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV.1.1 Protocole expérimental.....	183
IV.1.2. Etude morphologique des particules	184
IV.1.3. Caractérisation structurale.....	187
IV.1.3.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	187
IV.1.3.2. <i>Microscopie électronique à haute résolution</i>	189
IV.1.4. Analyses chimiques locales par spectroscopie EELS	192
IV.1.5. Estimation du rendement de la réaction d'enrobage	198
IV.1.6. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec Fe(acac) ₃ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine	200
IV.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décompositon de Fe(acac) ₃ dans l'oleylamine pure.....	201
IV.2.1 Protocole expérimental.....	201
IV.2.2. Caractérisation des nanoparticules Co/Fe	202
IV.2.3. Analyse EELS	208
IV.2.4. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec Fe(acac) ₃ dans l'oleylamine.....	214
V. Enrobage de particules de cobalt par une couche de MgO.	216
V.1. Protocole expérimental	216
V.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décompositon de Mg(acac) ₂ dans l'oleylamine pure.....	216
V.3. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décompositon de Mg(acac) ₂ dans une solution de TeDD/oleylamine dans le DBE.....	222
V.4. Synthèse et discussion	222
VI. Conclusion sur l'enrobage de particules de cobalt en utilisant Fe(acac)₃ et Mg(acac)₂.....	224
Bibliographie de chapitre IV	227

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude de la réactivité d'acétylacétonates métalliques dans un solvant organique à haute température pour l'enrobage des particules de cobalt décrites au chapitre II. Les objectifs initiaux étaient d'étudier la réactivité de trois composés : $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et $\text{Al}(\text{acac})_3$ mais les résultats peu convaincants obtenus avec $\text{Al}(\text{acac})_3$ nous amène à ne présenter que les résultats obtenus avec les deux premiers.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons commencer par décrire la réactivité des acétylacétonates métalliques de fer et de magnésium dans les solvants organiques à haute température, en nous basant sur un état de l'art et sur notre propre expérience. Dans une deuxième partie nous décrirons la réactivité des acétylacétonates de fer et de magnésium en présence de nanoparticules métalliques de cobalt. Les meilleurs résultats ayant été obtenus avec les bâtonnets de cobalt c'est principalement avec ces particules que nous exposerons les résultats expérimentaux sur l'enrobage.

Les particules ont été analysées par différents outils de caractérisation : la microscopie électronique pour suivre une évolution morphologique, la diffraction des rayons X et la microscopie à haute résolution pour suivre les évolutions structurales. Les particules enrobées ont été caractérisées par spectroscopie EELS qui est un outil essentiel pour préciser la nature de la coquille (MgO , Fe_3O_4 , Fe) qui enrobe les particules de cobalt.

Chapitre IV

II. Décomposition des acétylacétonates métalliques.

La décomposition thermique des composés acétylacétonates métalliques $[M(\text{acac})_n]$ ($n = 2$ ou 3 , $\text{acac} = \text{acétylacétonate}$) en phase liquide est une méthode qui a été développée ces dernières années pour synthétiser des nanoparticules de métaux ou d'oxydes. Un grand nombre de métaux ont été étudiés, $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$, dans des solvants à haut point d'ébullition et en présence des surfactants comme des acides gras ou des amines à longue chaîne [1,2,3].

Le Tableau IV.1 résume les différentes conditions expérimentales de synthèses de nanoparticules de métal ou d'oxyde par décomposition des acétylacétonates métalliques.

II.1. Nanoparticules d'oxydes métalliques

La décomposition des acétylacétonates métalliques dans l'hexadécylamine (HDA) a été développée pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes variés [3]. Des nanoparticules isotropes d'oxyde de fer, Fe_3O_4 , de diamètre moyen 10,5 nm, de MnO (17,5 nm), de CoO (19nm) et de NiO (14nm) ont été synthétisées par la « décomposition thermique » de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ dans l'HDA pure respectivement à 250, 270, 240 et 220°C [3]. Les nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 sont formées grâce à la réduction partielle des ions Fe^{3+} par l'HDA qui joue le rôle de réducteur sous azote et à partir de l'oxygène généré par les ligands acétylacétonates. Les solutions colloïdales formées des nanoparticules d'oxyde sont stables grâce aux ligands amines qui les entourent et sont redispersables dans plusieurs solvants organiques.

L'utilisation de l'oleylamine comme solvant pour la décomposition de $\text{Mn}(\text{acac})_2$ peut donner des particules de MnO ou de Mn_3O_4 suivant les conditions expérimentale. Des nanoparticules sphériques monodisperse de Mn_3O_4 de 10 nm de diamètre ont été synthétisées par décomposition thermique de $\text{Mn}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à 180°C pendant 9h sous atmosphère d'argon. L'ajout de 10 équivalents

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

d'eau par rapport au $\text{Mn}(\text{acac})_2$ dans le milieu réactionnel aide à la décomposition des acétylacétonates. Celui-ci joue le rôle de l'oxydant dans la réaction de décomposition et favorise la formation de MnO. Le changement de la température finale de la réaction favorise la formation des nanoparticules de MnO de taille variée : 11 nm ($220^\circ\text{C} / 9 \text{ h}$), 17 nm ($220^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ puis $250^\circ\text{C} / 6 \text{ h}$), et 22 nm ($250^\circ\text{C} / 9 \text{ h}$). [4].

Le diphenyl éther et le dibenzyl éther ont aussi été utilisés comme milieu de croissance de nanoparticules d'oxyde de fer, et d'oxydes mixtes de fer par décomposition d'acétylacétonates. S. Sun et al ont étudié la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ à haute température avec le 1,2 hexadecanediol en présence de l'acide oléique et l'oleylamine pour former des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) monodisperses. Des particules d'oxyde de fer de diamètre 4nm sont obtenues lorsque le mélange est chauffé à 265°C dans le diphenyl éther, et de 6nm dans le dibenzyl éther à 300°C . L'intérêt de ces méthodes de synthèse à haute température est la bonne cristallinité des particules d'oxydes ainsi synthétisées. [5]

Les particules de 6nm peuvent être réinjectées dans une solution contenant $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pour servir des germes à la croissance d'une couche d'oxyde supplémentaire et obtenir des particules de 8 nm de diamètre [5]. Dans les mêmes conditions, des nanoparticules CoFe_2O_4 et MnFe_2O_4 de diamètre moyenne entre 3 et 20nm, sont obtenues à partir de la co-décomposition thermique de mélanges de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et de $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou de $\text{Mn}(\text{acac})_2$ avec le 1,2 hexadecanediol, l'acide oleique, l'oleylamine, dans un solvant organique (ether) à haute température [5]. En jouant sur la concentration du précurseur et la quantité d'acide oléique et oleylamine, des nanocubes uniforme de MnFe_2O_4 peuvent être obtenus [6].

L'intérêt de ces méthodes de synthèse est de combiner l'utilisation de tensio-actifs qui permettent de contrôler la croissance des particules et les hautes températures. Les particules d'oxydes ainsi obtenues présentent à la fois une faible distribution de taille et une bonne cristallinité.

Chapitre IV

II.2. Nanoparticules métalliques

Avec des métaux moins électropositifs que le fer le traitement de complexe acétylacétonates dans un solvant organique à haute température est aussi un moyen de synthétiser des nanoparticules métalliques. Ainsi, des nanoparticules de cuivre de 15 nm de diamètre ont été synthétisées à partir de la réduction de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine. La solution est chauffée jusqu'à 230°C pendant 6h, l'exposition de ces particules à l'air forme une couche d'oxyde de cuivre Cu_2O qui enrobe le cuivre métallique [7]. Le traitement thermique de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine forme un complexe Ni-oleylamine. Ce composé chauffé dans une phosphine liquide à haute température se décompose pour former des nanoparticules de nickel homogène. La taille moyenne est de 2 nm en utilisant la trioctylphosphine (TOP) et varie entre 5 et 7nm en utilisant la tributylphosphine (TBP). Ces particules de nickel s'oxydent facilement à l'air pour former des particules avec un cœur de nickel métallique et une coquille de NiO. [8]

Notre expérience du chapitre II montre qu'il est aussi possible de réduire le $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine pour former des nanoparticules de cobalt métallique. Dans ce cas nous avons montré que l'addition d'un diol favorise la réduction du précurseur de cobalt. Le cobalt semble être le métal le plus électropositif qu'il est possible d'obtenir par réduction des acétylacétonates métalliques. Une légère modification des conditions expérimentales peut favoriser la formation de CoO au détriment du cobalt métallique comme cela a été indiqué au début du paragraphe [3].

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Précurseur	solvant	Temp (°C)	tensioactifs	Structure	Taille	Particules	[Réf]
Fe(acac) ₃	HDA	250°C	-----	cubique	10,5 nm	Fe ₃ O ₄	[3]
Fe(acac) ₃	diphenyl éther	265°C	a.oléique et oleylamine		4-8nm	Fe ₃ O ₄	[5]
Fe(acac) ₃ + Co(acac) ₂	diphenyl éther	265°C	a.oléique et oleylamine		3-20nm	CoFe ₂ O ₄	[5]
Fe(acac) ₃ + Mn(acac) ₂	diphenyl éther	265°C	a.oléique et oleylamine	cubes		MnFe ₂ O ₄	[6]
Mn(acac) ₂	HDA	270°C		cubique	17,5 nm	MnO	[3]
Mn(acac) ₂	Oleylamine	180°C	-----	Cubique	10 nm	Mn ₃ O ₄	[4]
	Oleylamine	220-250°C	eau (H ₂ O)	Cubique	11-22 nm	MnO	[4]
Co(acac) ₂	HDA	240°C		Wurtzite	19nm	CoO	[3]
Ni(acac) ₂	HDA	220°C		cubique	14 nm	NiO	[3]
Ni(acac) ₂	Trioctylphosphine	Ébullition	Oleylamine		2 nm	Ni	[8]
	tributylphosphine	Ébullition	Oleylamine		5 et 7nm	Ni	[8]
Cu(acac) ₂	oleylamine	230°C			15nm	Cu/ Cu ₂ O	[7]

Tableau IV.1 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes de synthèses de nanoparticules de métal ou d'oxyde par décomposition des acétylacétonates métalliques.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

III. Etude de la réactivité de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ pour l'enrobage de particules de cobalt

III.1. Etude préliminaire de la réactivité de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en phase liquide à haute température

En préalable à l'utilisation de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pour l'enrobage des particules de cobalt nous avons voulu étudier les conditions de décomposition et de réduction de ce précurseur dans des solvants organiques à haute température.

III.1.1. Protocole expérimental

Nous avons étudié la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine ou le dibenzyl éther à haute température en présence ou non d'un tensio-actif et d'un diol à longue chaîne. Le mélange noté « $\text{FeO}(x)$ » est chauffé à reflux jusqu'à 240°C sous un flux d'argon, puis jusqu'à 300°C sous atmosphère d'argon pendant une durée déterminée comprise entre 30 minutes et 2h. Nous avons remarqué qu'à partir de 200°C la solution initiale change de couleur et passe de jaune orangé au brun, puis devient brun foncé à 220°C, et enfin noire à 250°C et le reste jusqu'à 300°C. Le produit final est précipité par addition d'éthanol dans le milieu. La poudre « $\text{FeO}(X)$ » est récupérée par centrifugation puis lavée 2 fois au toluène. Le Tableau IV.2 résume les différentes conditions expérimentales suivies.

	Précurseur	Solvant	Diol	Tensio-actif	Durée
FeO(1)	0,64 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$	20ml oleylamine	-----	-----	½ h
FeO(2)	0,64 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$	20ml oleylamine	0,64mmol TeDD	-----	½h
FeO(3)	0,64 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$	20ml oleylamine	0,64mmol TeDD	-----	1h
FeO(4)	0,64 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$	20ml oleylamine	0,64mmol TeDD	-----	2h
FeO(5)	0,64 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$	20ml DBE	0,64mmol TeDD	1,28 mmol HDA	½ h

Tableau IV.2 : Récapitulatif des synthèses d'oxyde de fer réalisées par décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans un solvant organique à haute température.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

III.1.2. Caractérisation des particules

III.1.2.1. Diffraction des rayons X

Les particules synthétisées dans l'oleylamine ou dans le dibenzyl éther à 300°C sont bien cristallisées comme le montre la diffraction des rayons X (Figure IV.1). Les diagrammes de diffraction des poudres obtenues dans les différentes conditions sont très proches. Ces diagrammes sont indexés par 9 raies principales attribuées à l'oxyde de fer Fe_3O_4 de la fiche jcpds n°01-079-0417. Nous pouvons dire que les particules cristallisent avec une structure spinelle analogue à celle de la magnétite, mais rien ne permet de conclure avec certitude qu'il s'agit de magnétite pure ou d'un mélange de magnétite et de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ car les paramètres de maille de ces deux phases sont très proches. C'est la spectroscopie Mössbauer qui pourrait permettre de conclure.

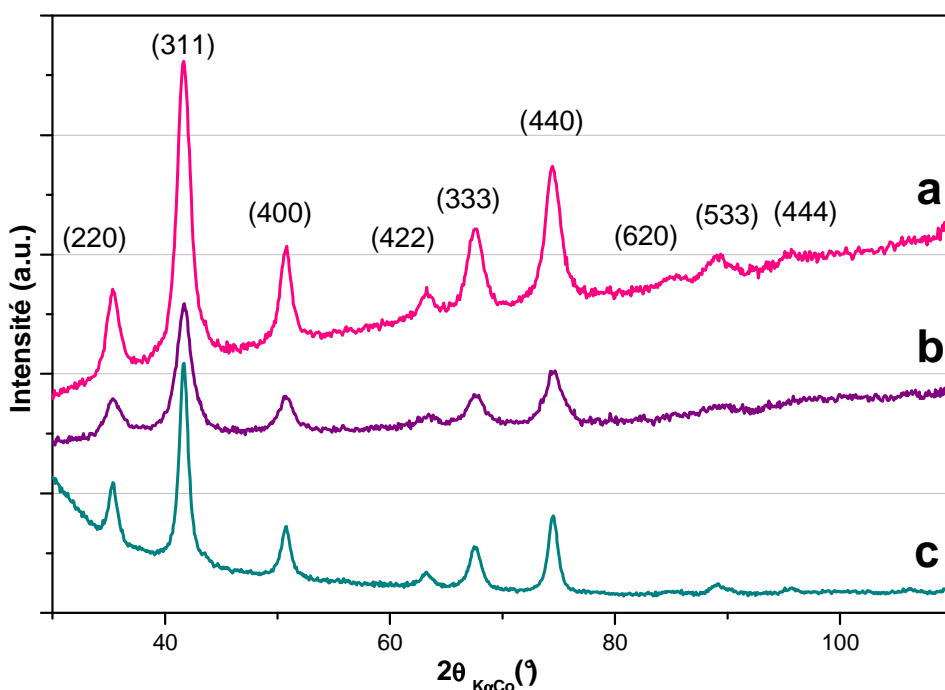


Figure IV.1 : Diagramme de diffraction X des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par décomposition thermique de : « **FeO(1)** » $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine pendant ½ h à 300°C (a) ; « **FeO(2)** » $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 équivalent TeDD dans l'oleylamine pendant ½ h à 300°C (b) ; « **FeO(5)** » $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 2 équivalents HDA et 1 équivalent TeDD dans le DBE pendant ½ h à 300°C (c).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

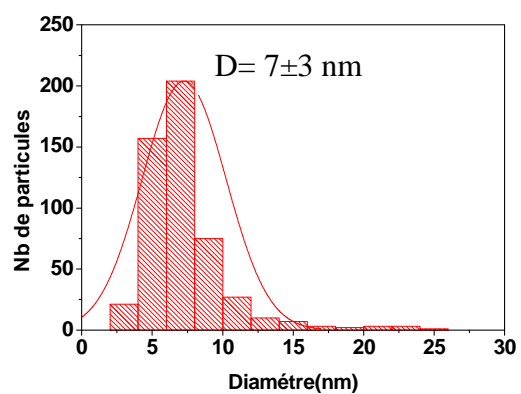
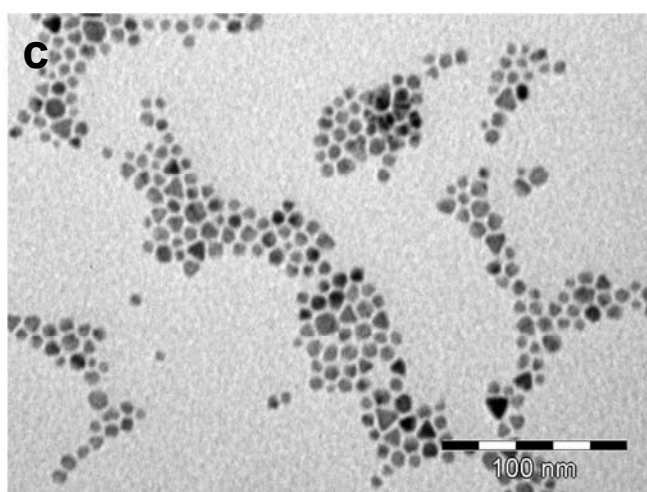
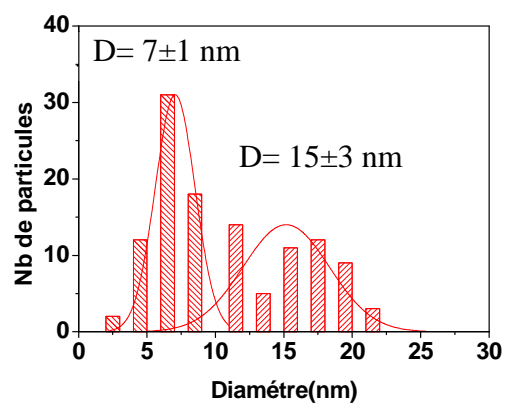
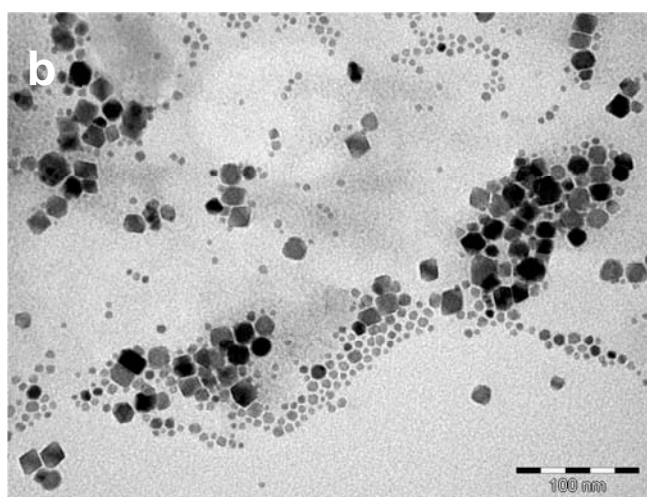
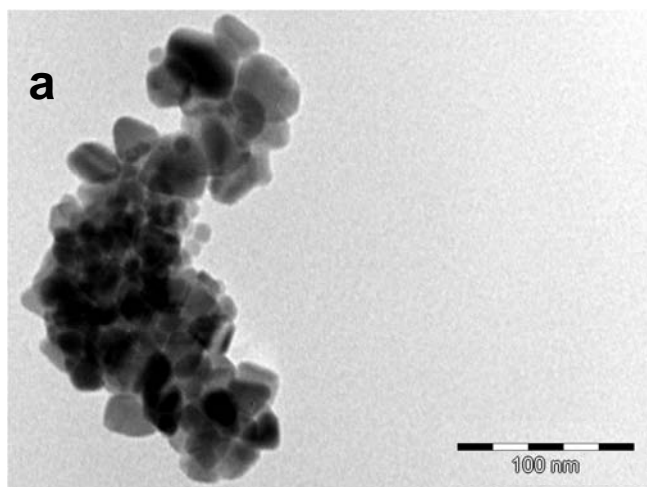
III.1.2.2. Microscopie électronique

Dans les conditions de synthèse décrites précédemment, la morphologie des particules d'oxyde de fer dépend beaucoup du solvant et de la durée de la réaction.

- La synthèse réalisée à partir de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine pendant $\frac{1}{2}$ h « **FeO(1)** », montre que nous avons obtenu des particules cubiques ou triangulaires et beaucoup de coalescence / agglomération (Figure IV.2-a).
- La décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence d'un équivalent de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant une demi-heure, expérience « **FeO(2)** », va former trois populations de particules, des petites particules sphériques, des cubes et des sphères de taille moyenne $11\text{nm}\pm 5\text{ nm}$ (Figure IV.2-b). Après 1h à 300°C , expérience « **FeO(3)** », nous avons plutôt des particules de formes triangulaires et des particules sphériques de taille moyenne $7\pm 3\text{ nm}$ (Figure IV.2-c). Après 2h à 300°C , expérience « **FeO(4)** », les particules triangulaires et les particules isotropes ont une taille moyenne de $13\pm 3\text{ nm}$. (Figure IV.2-d).
- Lorsque nous avons utilisé le DBE, expérience « **FeO(5)** », comme solvant avec 1 équivalent de tétradécanediol et 2 équivalents de HDA par rapport au fer, les images MET (Figure IV.2-e) montrent des particules avec une forme moins bien définie que dans les expériences précédentes. Les particules semblent formées par des particules issues de coalescence de plusieurs particules.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques



Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

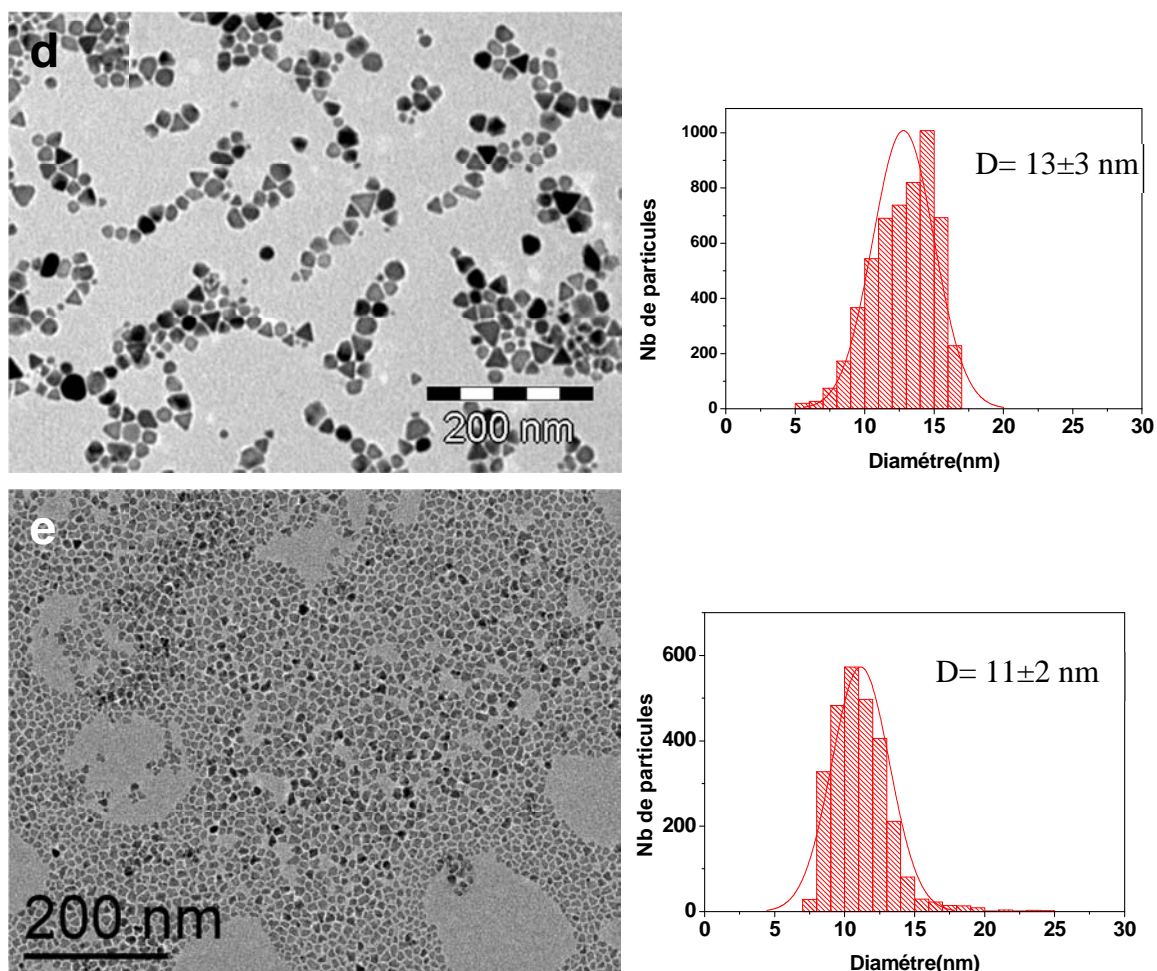


Figure IV.2 : Image MET des nanoparticules de l'oxyde de fer synthétisée par décomposition thermique de : (a) $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine pendant $\frac{1}{2}$ h à $300^\circ C$; (b) $Fe(acac)_3$ et 1 eq TeDD dans l'oleylamine pendant $\frac{1}{2}$ h à $300^\circ C$, (c) 1h à $300^\circ C$ et (d) 2h à $300^\circ C$; et (e) $Fe(acac)_3$, 2 eq HDA et 1 eq TeDD dans le DBE pendant $\frac{1}{2}$ h à $300^\circ C$.

Cette étude de la morphologie des nanoparticules en fonction des conditions expérimentales montre donc que la décomposition de $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine en présence d'un équivalent de TeDD est la plus favorable pour obtenir des particules homogène en taille. Dans l'oleylamine la présence de TeDD empêche la coalescence des particules. L'oleylamine est aussi un meilleur solvant que le DBE pour éviter une croissance par coalescence, probablement grâce au rôle de tensio-actif de l'oleylamine. Les deux équivalents de HDA ajoutés dans l'expérience « FeO(5) » ne suffisent pas à empêcher la coalescence des particules.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Le suivi de la morphologie des particules formées dans l'oleylamine en présence d'1 équivalent de TeDD en fonction de la durée de la réaction montre que la taille moyenne des particules augmente et que la distribution de taille se resserre lorsque la durée de réaction augmente. Les plus petites particules disparaissent au profit des plus grosses au cours du mûrissement de la solution à 300°C.

Les clichés de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) ont été réalisés par Bénédicte Warrot au CEMES sur un microscope Tecnaï. Les images à haute résolution de particules isolées des expériences « **FeO(2)** » et « **FeO(3)** », décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 eq TeDD dans l'oleylamine pendant $\frac{1}{2}$ h et 1h à 300°C, montrent des nanoparticules d'oxyde de fer monocristallines. La transformée de Fourier de l'image HRTEM (Figure IV.3) et l'attribution des taches de diffraction indiquent qu'il s'agit d'une particule de structure cubique face centrée en axe de zone $B = [011]$. Sur la figure IV.4, la particule triangulaire analysée par le calcul de la transformée de Fourier a aussi une structure cubique face centrée et se présente en axe de zone $B = [-111]$.

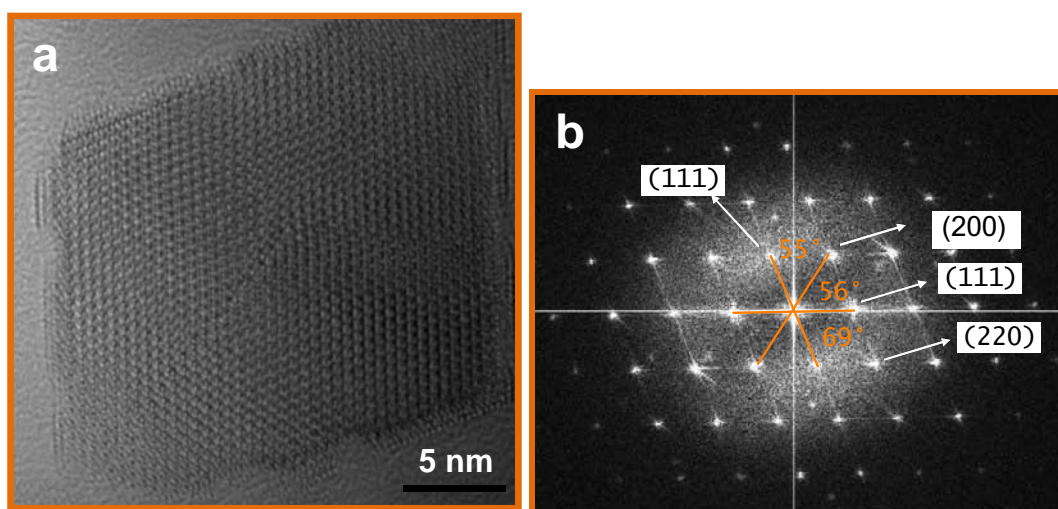


Figure IV.3 : (a) Image de microscopie électronique à haute résolution de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine pendant $\frac{1}{2}$ h à 300°C « **FeO(2)** » ;(b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de structure cubique face centrée dans l'axe de zone $B = [011]$.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

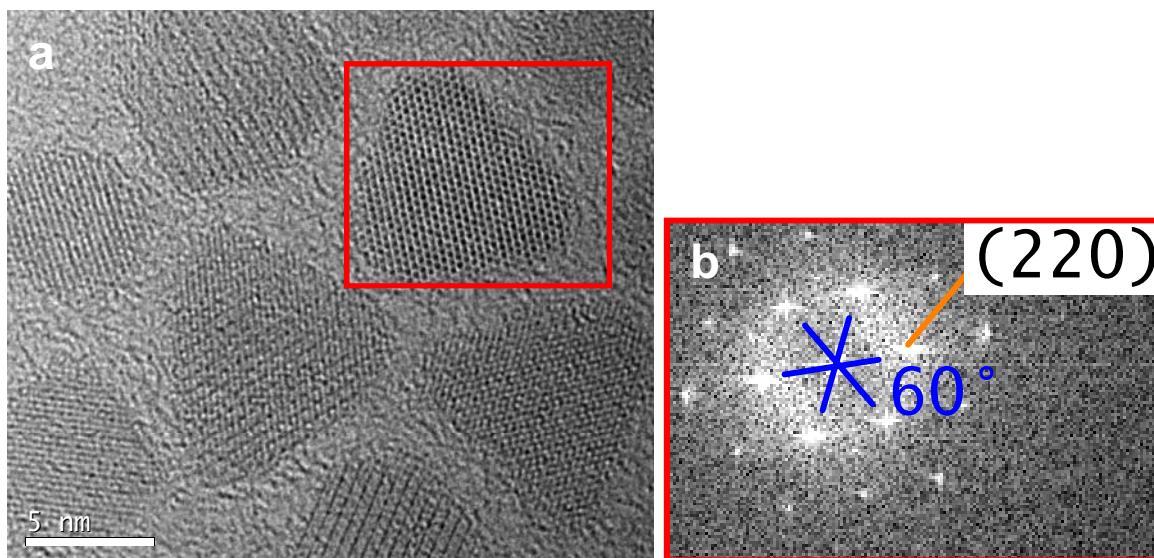


Figure IV.4 : (a) Image de microscopie électronique à haute résolution de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par décomposition thermique de $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine pendant 1 h à $300^\circ C$ « $FeO(3)$ » ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de la zone indiquée montrant une particule de structure cubique face centrée en axe de zone $B = [-111]$.

III.1.3. Conclusion

Cette étude préliminaire montre que le traitement de $Fe(acac)_3$ à $300^\circ C$ dans l'oleylamine ou le dibenzyl ether donne des nanoparticules d'oxyde de fer comme les études précédentes l'avaient montré [5]. Les meilleures conditions pour d'obtenir des particules monocristallines, homogènes et stables sont le traitement dans l'oleylamine en présence d'un équivalent de tétradécanediol par rapport au fer.

Chapitre IV

III.2. Décomposition d'un mélange $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{Fe}(\text{acac})_3$ en phase liquide à haute température.

Nous avons déjà vu au chapitre II que la décomposition de $\text{Co}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine en présence de tétradécanediol (TeDD) forme des particules de cobalt métallique. Nous avons donc voulu étudier l'effet de la présence du cobalt dans le milieu sur la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Dans ce but nous avons mélangé 5 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ avec 2,5 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_2$ et 7,5 mmol TeDD dans l'oleylamine ; le mélange est ensuite chauffé à 300°C pendant ½ h. Le diagramme de diffraction des rayons X sur les nanoparticules obtenues après addition d'éthanol et centrifugation, montre que nous avons un mélange de plusieurs phases (Figure IV.5):

- une phase oxyde de structure spinelle analogue à l'oxyde de fer Fe_3O_4 ou CoFe_2O_4 (correspondant respectivement aux fiches jcpds n°01-082-1533 et n°01-077-0426) ; il est difficile de différencier la magnétite de l'oxyde mixte car ces deux composés cristallisent dans une structure spinelle avec des paramètres de maille très proches ;
- une phase de structure cubique à faces centrées avec un paramètre très proche de celui du cobalt cfc (fiche jcpds n°96-901-2928) qui peut correspondre à du cobalt pur ou à un alliage Co-Fe riche en cobalt. Cette phase est très différente de celles des particules obtenues lors de la réduction de Co seul dans l'oleylamine : particules cristallisant principalement avec la structure hcp à 250°C et avec la structure ϵ -Co à 300°C ;
- une phase de structure cubique centrée avec un paramètre très proche de celui du fer cubique (fiche jcpds n°96-900-0664) ou à un alliage Fe-Co riche en fer.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

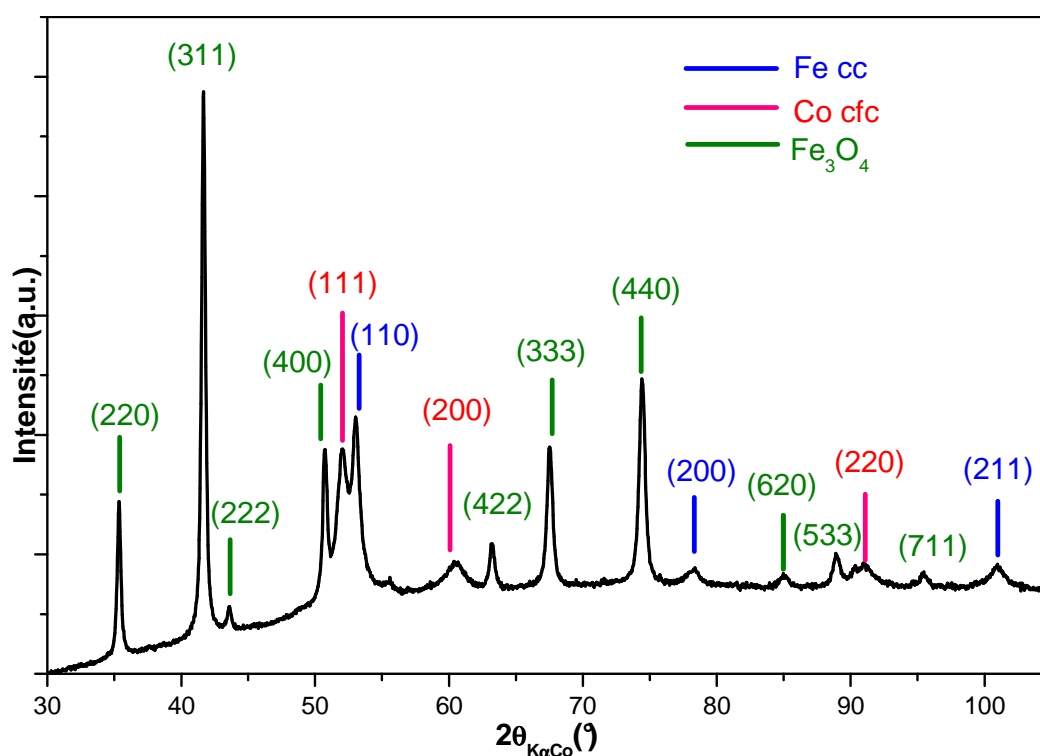


Figure IV.5 Diagramme de diffraction X de la poudre obtenue par traitement à 300°C pendant 1/2 h d'un mélange $Co(acac)_2 / Fe(acac)_3$ dans un ratio 1:2 avec 1 équivalent total de TeDD dans l'oleylamine.

Cette expérience montre que la réduction de $Fe(acac)_3$ dans une solution de tétradécane diol dans l'oleylamine est modifiée par la réduction concomitante de $Co(acac)_2$. Lorsqu'il est seul, le $Fe(acac)_3$ subit une réduction partielle de Fe^{3+} en Fe^{2+} qui induit la formation de Fe_3O_4 . En présence de $Co(acac)_2$, qui dans ces conditions se réduit en cobalt métallique comme nous l'avons montré au chapitre II, $Fe(acac)_3$ se réduit partiellement en fer métallique. Ceci est mis en évidence par la présence d'une phase cubique centrée avec le paramètre du fer α . La réduction de fer entraîne aussi la cristallisation du cobalt métallique sous une forme différente de celles observées pour le cobalt pur : la phase de structure cubique à faces centrées. Le diagramme de phase des alliages fer-cobalt montre une phase cubique centrée pour les compositions riches en fer et cubique faces centrées pour les compositions riches en cobalt. Il est donc probable

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

que cette phase cfc riche en cobalt soit favorisée par la réduction du fer pour donner une solution solide fer-cobalt.

La présence de germes ou de nanoparticules de cobalt modifie donc la réduction de $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Cela peut être dû à un effet d'alliage avec le cobalt qui permet au fer de rester dans un degré d'oxydation (0) et/ou à un effet catalytique, la surface des germes ou des nanoparticules métalliques de cobalt pouvant servir de sites de réduction du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en fer métallique. Nous noterons que cet effet n'est que partiel puisqu'une partie non négligeable de fer précipite sous la forme d'oxyde indépendamment du cobalt.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

III.3. Etude de la réactivité de $Mg(acac)_2$ en phase liquide à haute température

De la même manière que cela a été fait pour la formation de nanoparticules d'oxyde de fer à partir de $Fe(acac)_3$ nous avons voulu étudier les conditions de formation de MgO à partir de $Mg(acac)_2$ dans des solvants organiques à haute température, avant d'utiliser ce précurseur pour l'enrobage des particules de cobalt.

III.3.1. Protocole expérimental

Nous avons étudié la décomposition de $Mg(acac)_2$ dans trois composés organiques à haute température : l'oleylamine, le dibenzyléther et le tétradécanediol. La suspension de $Mg(acac)_2$ est chauffée à reflux jusqu'à $240^\circ C$ sous bullage d'argon, puis jusqu'à $300^\circ C$ sous atmosphère d'argon pendant une heure. La poudre récupérée par centrifugation est lavée 2 fois à l'éthanol absolu puis séchée à $50^\circ C$.

III.3.2. Formation de MgO dans l'oleylamine

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue par décomposition de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à $300^\circ C$ (Figure IV.6) montre que nous formons de l'oxyde de magnésium MgO bien cristallisé, identifié par la fiche jcpds n°00-045-0946. Nous avons remarqué que cette poudre évolue lorsqu'elle est laissée à l'air, avec l'apparition de $Mg(OH)_2$ (Figure IV.7), identifié par la fiche jcpds n°00-044-1482.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

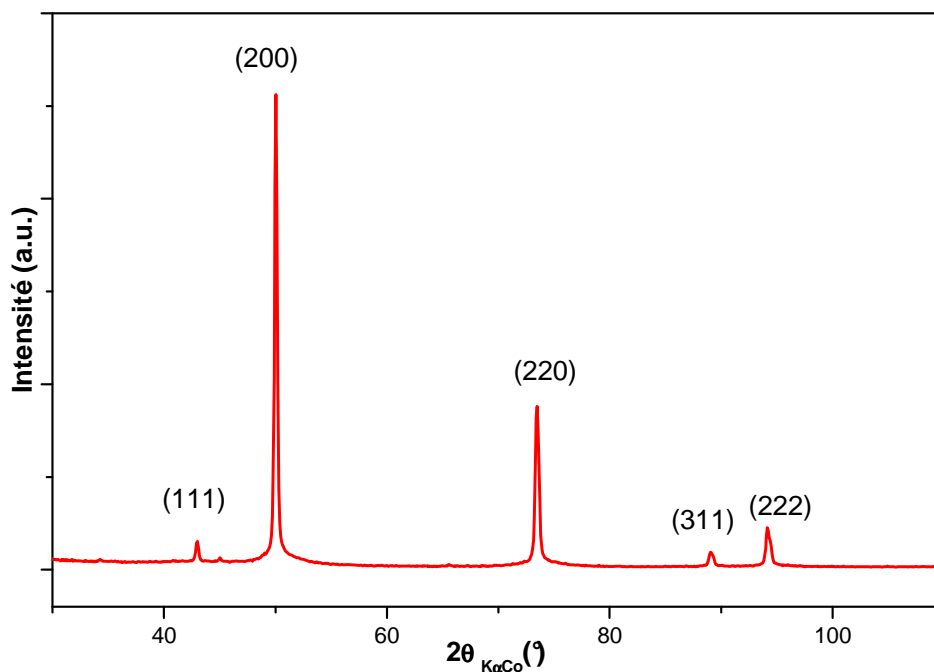


Figure IV.6 : Diagramme de diffraction X de la poudre obtenue par décomposition thermique de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine pure à $300^\circ C$ pendant 1 h.

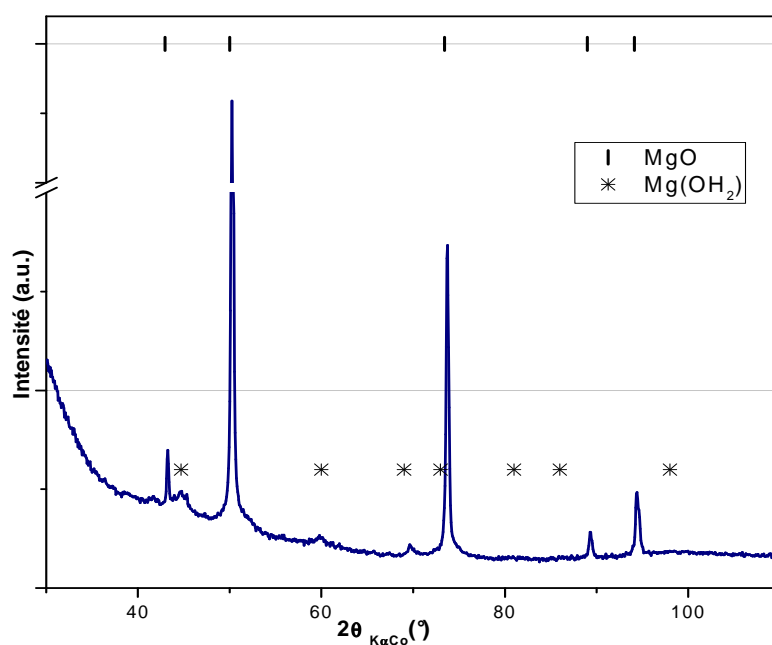


Figure IV.7 : Diagramme de diffraction X de la poudre MgO laissée à l'air sans précaution pendant une semaine.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Les images de microscopie électronique des particules de MgO montrent qu'il se forme des particules sphériques granuleuses, de tailles comprises entre 40 et 400 nm.

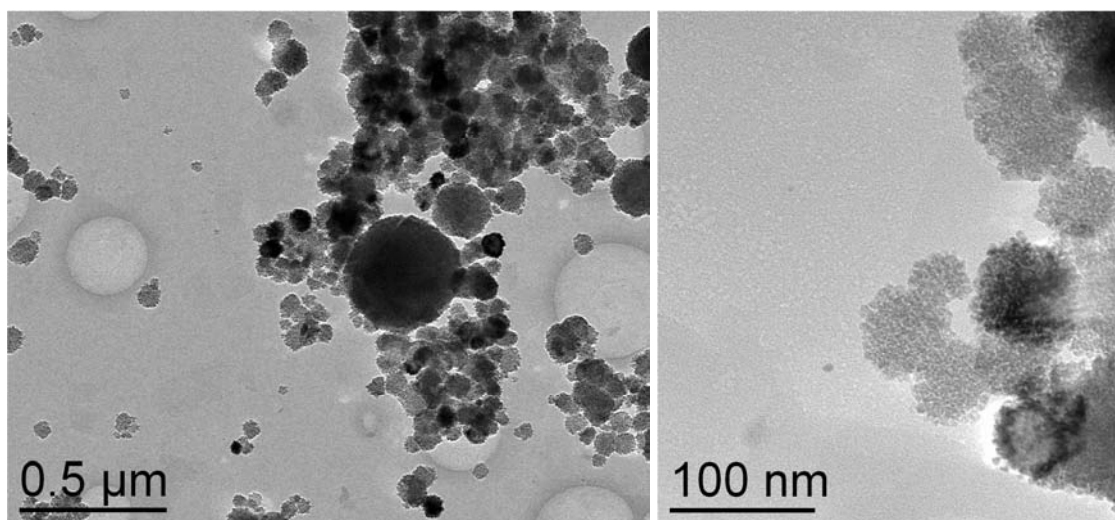


Figure IV.8 : Image MET des nanoparticules d'oxyde de magnésium synthétisée par décomposition thermique de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à 300°C pendant 1 h.

III.3.3. Suivi en température de la formation de MgO dans l'oleylamine.

Afin de déterminer à quelle température MgO se forme, nous avons étudié la décomposition de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à différentes températures comprises entre 200°C et 300°C. Les poudres ou gels obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge.

Les diagrammes de diffraction X de la poudre obtenue par décomposition de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à 200°C et 250°C montrent la formation d'un gel amorphe avec une bande très large pour des angles 2θ autour de 22°. Cette bande est présente dans l'oleylamine pure. Ce gel contient donc de l'oleylamine qu'il est difficile d'éliminer par lavage. Les pics caractéristiques de MgO apparaissent à 275°C mais la bande des amorphes reste encore intense. La formation complète de l'oxyde de magnésium n'est observée qu'à 300°C (Figure IV.9).

Chapitre IV

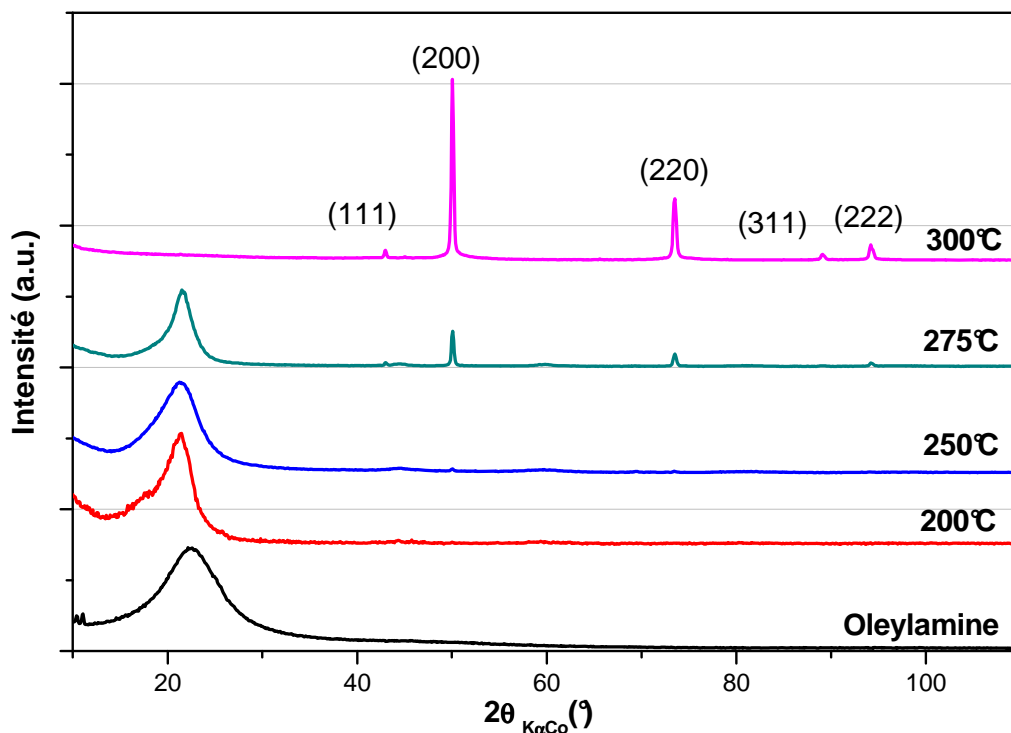


Figure IV.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues par traitement de $Mg(acac)_2$ 1h dans l'oleylamine à des températures variant de 200°C jusqu'à 300°C.

Les mêmes poudres ont été analysées en spectroscopie infra-rouge et les spectres ont été comparés à celui du précurseur $Mg(acac)_2$ et de l'oleylamine (Figure IV.10).

- Le spectre de la poudre obtenue à **250°C** présente des bandes caractéristiques de vibration d'élongation de liaisons O-H : un pic très fin à 3700 cm^{-1} indiquant la présence de groupes OH « libres », c'est-à-dire non engagés dans une liaison hydrogène, et une bande large à 3300 cm^{-1} indiquant la présence de groupes « liés », c'est-à-dire engagés dans un réseau de liaison hydrogène. Le spectre montre aussi la présence de bandes caractéristiques des vibrations d'élongation de liaisons C-H de groupes CH_2 à 2924 cm^{-1} (ν_{as}) et 2855 cm^{-1} (ν_s) et de groupes CH_3 à 2972 cm^{-1} qui peuvent provenir respectivement de l'oleylamine et des produits de dégradation des ions acétylacétonates. La poudre ne contient pas d'ions acétylacétonates car la plupart des pics correspondant à $Mg(acac)_2$

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

(Figure IV.10) sont absents du spectre de la poudre obtenue. En revanche les deux pics intenses à 1047 et 1088 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-O montrent la présence de groupes alcoolates qui proviennent certainement de la dégradation des groupes « acac » à haute température.

- Le spectre IR de la poudre obtenue à **275°C** montre une diminution de l'intensité de la bande d'élongation des OH « liés » vers 3300 cm^{-1} et de celles des CH en faveur d'une augmentation de l'intensité du pic des OH « libres ». Nous remarquons aussi la diminution de l'intensité de $\nu_{(\text{C-O})}$ à 1047 cm^{-1} et commence à se dessiner deux bandes à 1580 et 1380 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C=O des fonctions carboxylates. Ces groupements proviennent très probablement de la dégradation des groupes « acac ».
- Le spectre de la poudre obtenue à **300°C** montre la disparition des OH « libres » et « liés » comme le laissait prévoir le diagramme de diffraction X. Ce spectre confirme la présence de groupements carboxylates identifiés par les deux bandes à 1576 et 1419 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation anti-symétriques (ν_{as}) et symétriques (ν_{s}) de liaisons C=O. Comme la diffraction X a montré la formation d'oxyde de magnésium à cette température nous pouvons conclure que les groupements carboxylates sont adsorbés à la surface des particules d'oxyde.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

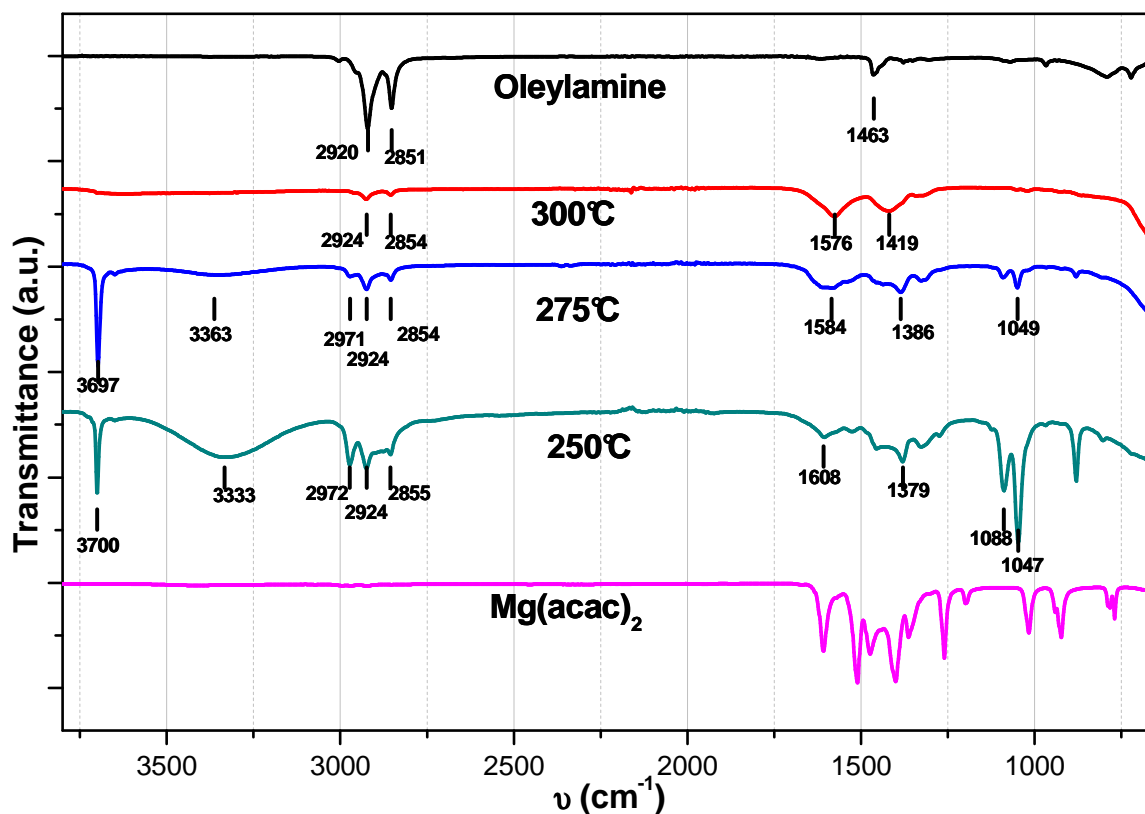


Figure IV.10 : Spectres IR des poudres obtenues par la décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine à des températures comprises entre 250°C et 300°C. Comparaison avec les spectres de l'oleylamine et du précurseur $\text{Mg}(\text{acac})_2$.

Cette étude montre que la formation de MgO par décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine commence à 275°C mais n'est complète qu'à 300°C, en bon accord avec les résultats de diffraction X. Elle a permis d'identifier un hydroxyde de magnésium intermédiaire. Dès 250°C les ligands acétylacétonates sont sortis de la sphère de coordination du magnésium. A cette température ces ligands se sont probablement décomposés, au moins partiellement. La spectroscopie IR semble indiquer qu'ils donnent des groupements alcoolates et hydroxydes.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

III.3.4. Effet de l'ajout d'un diol dans l'oleylamine

Dans plusieurs travaux antérieurs sur la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques par décomposition de complexe acétylacétonate en milieu organique à haute température les auteurs ajoutent au milieu de croissance un diol à longue chaîne comme l'hexadécanediol ou le tétradécanediol. [5] Le rôle de cet additif n'est en général pas précisé mais on peut penser qu'il agit comme source complémentaire d'oxygène. A haute température le diol peut se déshydrater et produire in situ de l'eau et des ions hydroxydes favorisant les réactions d'olation et d'oxolation. Pour cette raison nous avons voulu étudier l'effet de l'addition d'un diol à longue chaîne dans le milieu de croissance avec l'espoir de diminuer la température de formation de MgO.

La réaction de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ à 300°C pendant 1 heure dans l'oleylamine contenant 1 équivalent de tétradécanediol (TeDD) donne une poudre blanche, cette poudre a été caractérisée par IR et DRX.

Le spectre infra-rouge de la poudre isolée et lavée ne présente pas les pics caractéristiques du ligand acétylacétonate situés dans l'intervalle $1250\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ (Figure IV.11-a). Il montre en revanche une certaine analogie avec le spectre du tétradécanediol (Figure IV.11-b). En effet, le spectre IR du tétradécanediol présente : une bande large située vers 3350 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H des groupes alcools liés par liaisons hydrogène ; les pics des vibrations d'élongation des liaisons C-H entre 2960 et 2850 cm^{-1} ; une bande à 1080 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-O. Cette bande est présente et légèrement décalée dans le spectre IR du composé obtenu par réaction de $\text{Mg}(\text{acac})_2$, ce qui permet de dire que le composé obtenu contient un alcool ou un alcoolate. En revanche les bandes des OH liés n'apparaissent pas dans le spectre du composé de magnésium.

L'hypothèse la plus probable est que ce composé soit l'alcoxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{TeDD})$ dans lequel le tétradécanediol a perdu ses deux protons pour venir coordonner les ions Mg^{2+} .

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Nous notons des pics peu intenses autour de 3700 cm^{-1} correspondant à des groupes OH libres. La présence de ces pics montre la présence de groupe hydroxyde minoritaire dans le composé et/ou une déprotonation incomplète du diol.

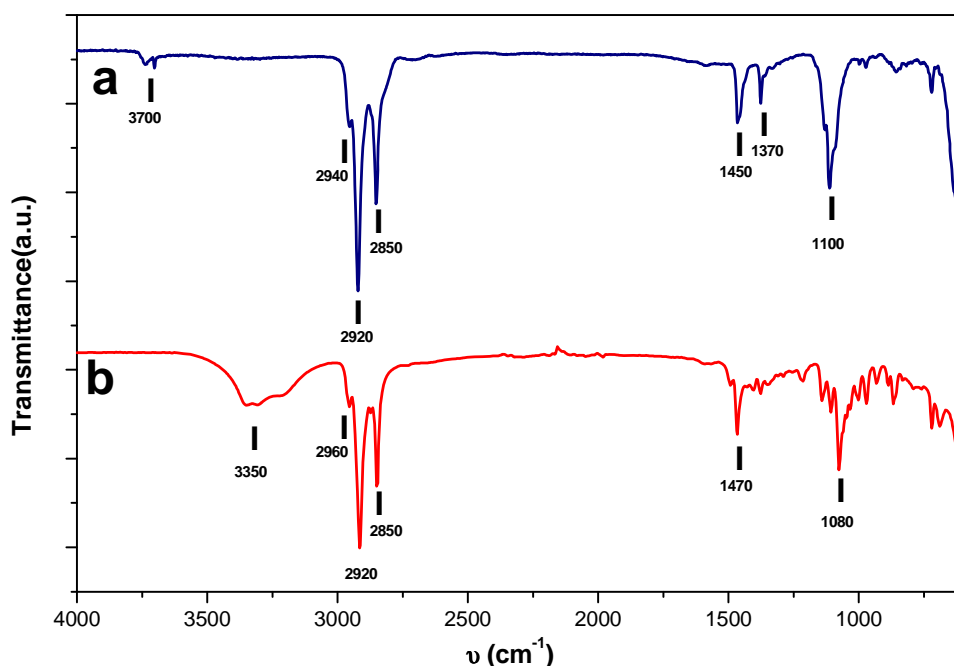


Figure IV.11 : Spectres infra-rouge (a) de l'alcoxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{TeDD})$ obtenu en faisant réagir $\text{Mg}(\text{acac})_2$ avec 1 équivalent de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant 1h ; (b) du tétradécanediol (TeDD) de référence.

La diffraction X montre que le produit de la réaction de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ à 300°C pendant 1 heure dans l'oleylamine avec 1 équivalent de tétradécanediol (TeDD) a une structure lamellaire (Figure IV.12-a). La distance inter-réticulaire de cette phase déduite des raies (001) est $d = 24,4\text{ \AA}$. Les raies dissymétriques situées à $2\theta = 40$ et 70° sont caractéristiques d'un désordre de type turbostratique. Le diagramme de diffraction de cette phase est identique à celui de la phase obtenue par réaction directe de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ avec le TeDD à 300°C pendant 1heure (Figure IV.12-b).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

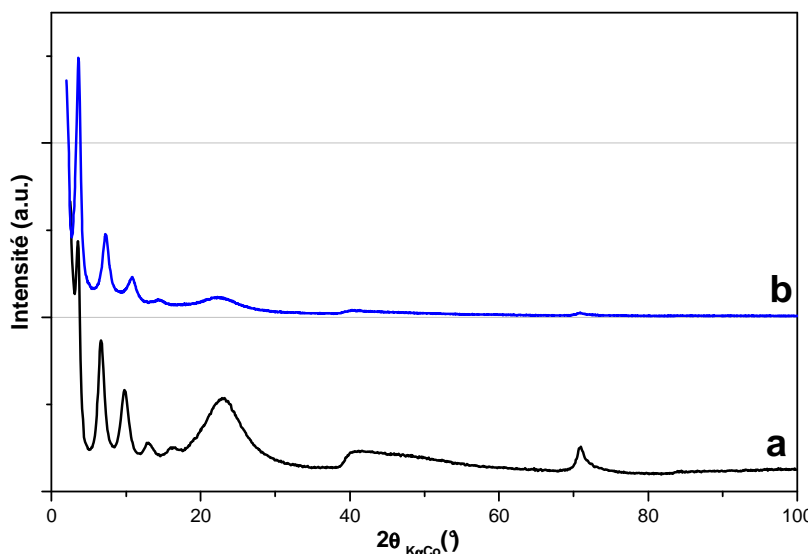


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction X des poudres obtenues en faisant réagir $Mg(acac)_2$ avec 1 équivalent de TeDD dans l'oleylamine à $300^\circ C$ pendant 1h (a) ; et en faisant réagir $Mg(acac)_2$ avec le tétradécanediol (TeDD) à $300^\circ C$ pendant 1h (b)

Nous concluons donc de cette étude que la présence d'un équivalent de TeDD dans l'oleylamine favorise la formation de l'alcoxyde $Mg(TeDD)$, composé stable à $300^\circ C$ qui empêche la formation de MgO .

III.3.5. Formation de MgO dans le DBE

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue par décomposition de $Mg(acac)_2$ dans le dibenzyl éther à $300^\circ C$ en présence d'un équivalent de TeDD et d'oleylamine présente des raies larges attribuées à l'oxyde de magnésium MgO (Figure IV.13). La poudre obtenue est donc beaucoup moins bien cristallisée que celle formée dans l'oleylamine pure. On notera toutefois que la présence de TeDD dans le milieu réactionnel dans le DBE n'inhibe pas la formation de MgO .

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

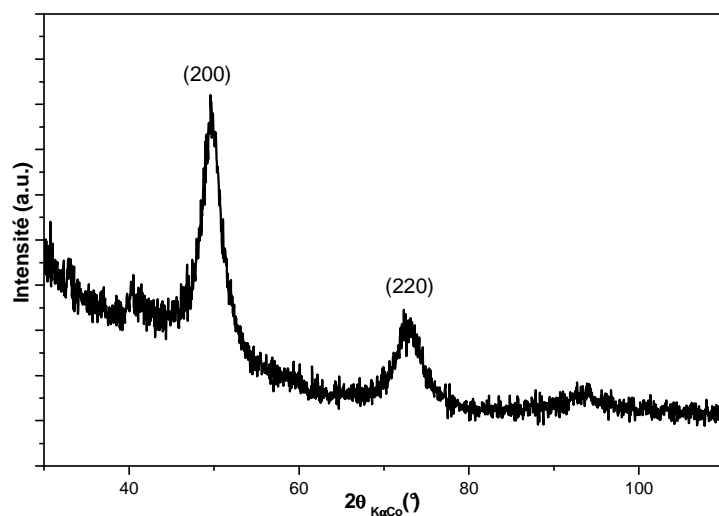


Figure IV.13 : Diagramme de diffraction X des nanoparticules d'oxyde de magnésium synthétisées par décomposition thermique de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et 1 équivalent TeDD dans le DBE pendant 1 h à 300°C .

Les images de microscopie électronique (Figure IV.14) montrent qu'il se forme des particules d'oxyde de magnésium de taille comprise entre 50 nm et $1\mu\text{m}$.

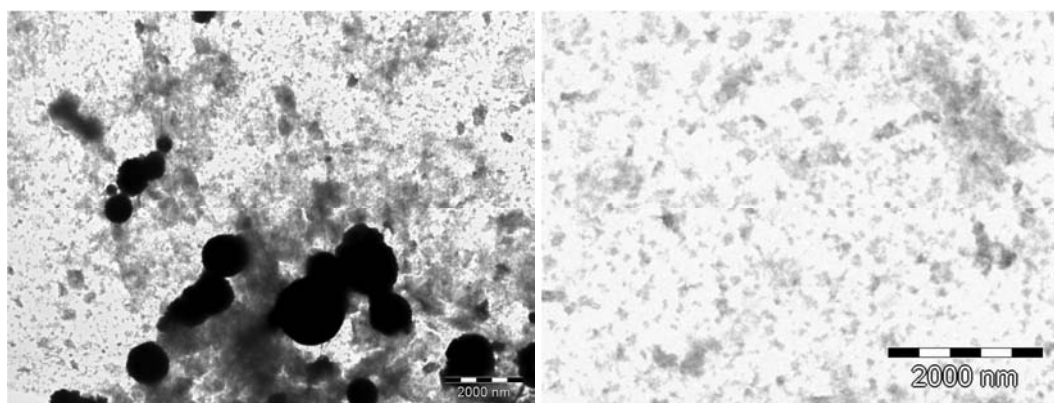


Figure IV.14 : Image MET des nanoparticules d'oxyde de magnésium synthétisées par décomposition thermique de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et 1 équivalent TeDD dans le DBE pendant 1 h à 300°C .

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

III.3.6. Conclusion sur la formation de MgO

Cette étude préliminaire montre que le traitement de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ à 300°C dans l'oleylamine ou le dibenzyl ether donne des nanoparticules d'oxyde de magnésium. Cet oxyde se forme plus difficilement que l'oxyde de fer dans les solvants organiques à haut point d'ébullition car il faut attendre 300°C pour que la formation de MgO soit complète. Les meilleures conditions pour obtenir une poudre de MgO bien cristallisée sont celles avec un traitement dans l'oleylamine pure. Cependant, l'addition de tétradécanediol inhibe la formation de MgO dans l'oleylamine pure. Dans ces conditions, l'utilisation de DBE comme solvant permet tout de même d'obtenir des particules avec une large distribution de taille.

Les particules de MgO dans l'oleylamine se forment à partir d'un gel amorphe d'hydroxyde de magnésium.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV. Enrobage de particules de cobalt par une couche de fer ou d'oxyde de fer.

L'étude précédente a montré qu'il était possible d'obtenir des particules d'oxyde de fer en chauffant $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans un solvant organique à haute température. Les particules d'oxyde de fer ont été obtenues soit dans l'oleylamine soit dans le dibenzyl éther. L'addition d'un équivalent de tétradécanediol dans l'oleylamine permet d'obtenir des particules à la fois bien cristallisées et non agglomérées. De plus, nous avons aussi mis en évidence que la réduction de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence de $\text{Co}(\text{acac})_2$ donne un mélange d'oxyde de fer et de fer métallique.

L'objectif de cette partie a été de mettre en œuvre la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence de nanoparticules de cobalt dans le but de les enrober par une couche d'oxyde de fer ou de fer métallique. L'essentiel des résultats de cette étude présentés ici concerne l'enrobage des bâtonnets de cobalt préparés en milieu polyol car ce sont ces particules qui nous ont donnés les résultats les plus intéressants. Nous allons décrire les résultats de la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence des nanobâtonnets de cobalt, dans un premier temps dans une solution de tétradécanediol dans l'oleylamine, et ensuite dans l'oleylamine pure.

IV.1. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine

IV.1.1 Protocole expérimental

Les bâtonnets de cobalt ont été synthétisés par le procédé polyol décrit dans le chapitre II. Une suspension de bâtonnets contenant 0,8 mmol de cobalt dans le 1,2 butanediol (10 mL) est centrifugée et les bâtonnets sont lavés deux fois à l'éthanol

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

absolu. Les bâtonnets sont ensuite redispersés dans 20 ml d'oleylamine contenant 1 ou 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et de tétradécanediol.

Le mélange est ensuite chauffé à reflux jusqu'à 240°C avec un bullage continu d'argon. Ce bullage est destiné à éliminer les traces d'éthanol de lavage. Le mélange est ensuite porté pendant 30 minutes à une température de 250°C ou de 300°C selon les expériences.

Les bâtonnets sont ensuite séparés par tri magnétique, la fraction la plus magnétique est ensuite centrifugée et lavée 2 fois au toluène. Le surnageant reste marron foncé. Pour analyser les nanoparticules contenues dans ce surnageant, celles-ci sont précipitées grâce à l'ajout d'éthanol absolu et une centrifugation permet de les récupérer. Elles sont ensuite lavées 2 fois au toluène.

Les particules de la fraction la plus magnétique contenant les plus grosses particules et celles de la fraction la plus légère ont été analysées par microscopie électronique et diffraction des rayons X. Les bâtonnets de la fraction la plus magnétique ont aussi été analysés par spectroscopie EELS. Dans l'analyse des résultats de diffraction X et de microscopie électronique il faudra tenir compte du fait que la séparation entre petites et grosses particules peut être imparfaite et pas toujours reproductible.

IV.1.2. Etude morphologique des particules

La réaction des nanobâtonnets de cobalt métallique avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence d'un équivalent de tétradécanediol dans l'oleylamine à 250°C pendant ½ heure n'aboutit pas à leur enrobage. La taille moyenne des bâtonnets ne change pas après la réaction et aucune modification notable de surface n'est observée. En revanche nous observons la formation de petites particules sphériques d'oxyde de fer qui précipitent à côté des nanobâtonnets et qui n'ont pas pu être totalement séparées des bâtonnets (Figure IV.15).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

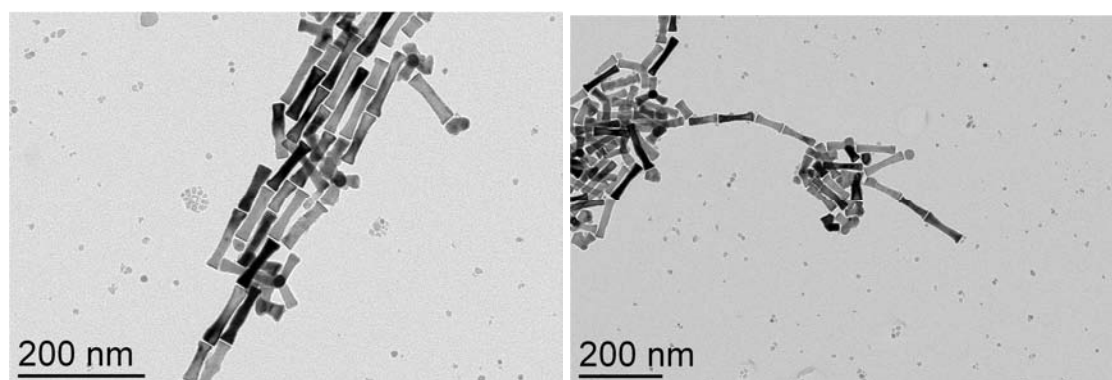


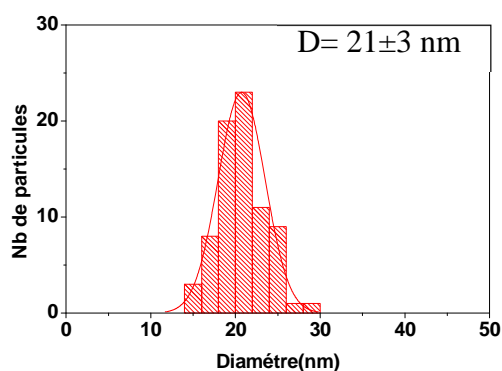
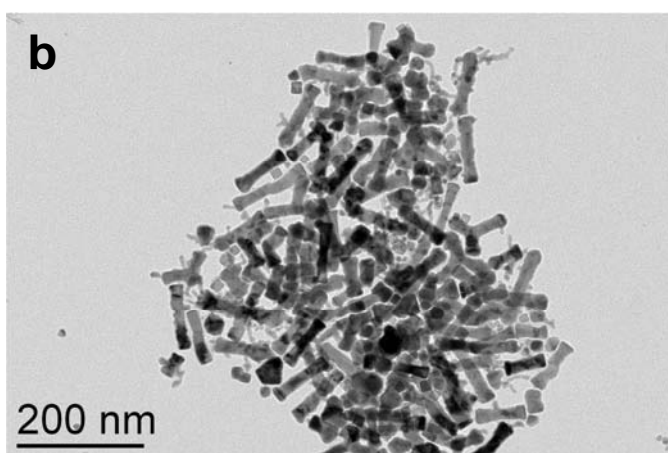
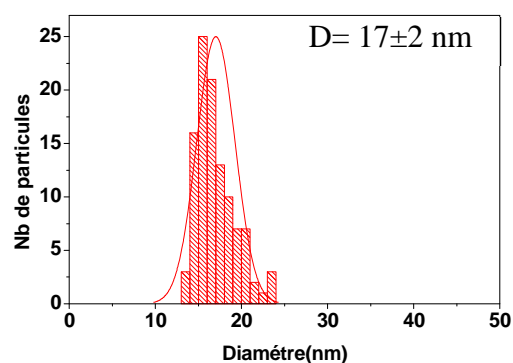
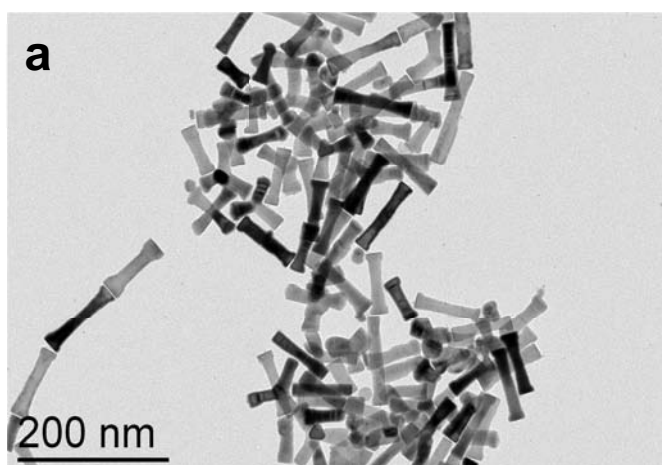
Figure IV.15 Images MET de nanobâtonnets de cobalt traités 30 min avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 équivalent de TeDD dans l'oleylamine à 250°C.

L'augmentation de la température du traitement de 250°C à 300°C modifie de manière importante la réaction de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ avec les bâtonnets. En effet, des nanobâtonnets de cobalt de diamètre moyen initial de 17 nm (Figure IV.16-a) montrent une augmentation de leur diamètre moyen de 4 nm lorsqu'ils sont traités 30 minutes dans l'oleylamine à 300°C avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 équivalent de TeDD (Figure IV.16-b). Une augmentation du diamètre moyen de 10 nm est mesurée lorsque ces mêmes bâtonnets sont traités avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de TeDD dans l'oleylamine toujours à 300°C pendant ½ h (Figure IV.16-c). L'augmentation de la quantité de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ de 1 équivalent à 2 équivalents permet donc d'augmenter le diamètre final des bâtonnets $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 6 nm. Cette augmentation progressive du diamètre des bâtonnets semble indiquer leur enrobage par une couche qui s'épaissit lorsqu'on augmente la quantité de précurseur de fer : l'épaisseur moyenne de la couche est de 2 nm pour le traitement avec 1 équivalent et de 5 nm pour le traitement avec 2 équivalents. Dans certaines conditions de contraste sur les images de microscopie électronique, l'enrobage du cœur anisotrope de cobalt apparaît clairement (Figure IV.16-d). Cet enrobage est homogène sur tous les bâtonnets de cobalt observés : la couche additionnelle est à peu près la même sur le contour d'un même bâtonnet son épaisseur est à peu près identique d'un bâtonnet sur l'autre.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Il est important de signaler qu'il se forme aussi des particules isotropes dans le milieu de croissance indépendamment de l'enrobage des bâtonnets de cobalt. Pour préparer la grille de microscopie électronique, nous avons réalisé un tri magnétique de la solution. Pour un faible temps de contact avec l'aimant, nous avons tendance à attirer surtout les plus grosses particules (les nanobâtonnets), les petites particules isotropes restant majoritairement en solution. Les images TEM des bâtonnets ne sont donc pas représentatives de toutes les particules formées au cours des synthèses. Cependant, dans la mesure où nous nous focalisons sur la mise au point et la caractérisation de l'enrobage des bâtonnets, les clichés sélectionnés et présentés dans ce manuscrit sont suffisants à l'interprétation des expériences.



Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

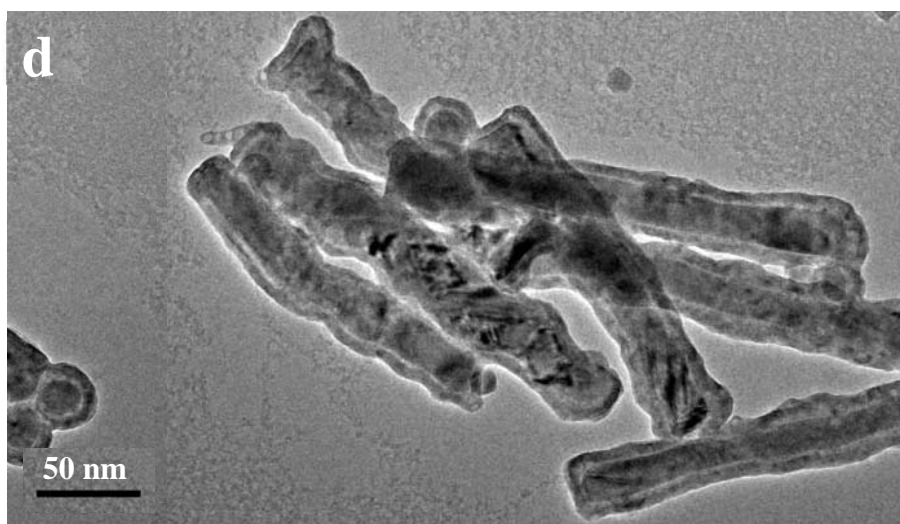
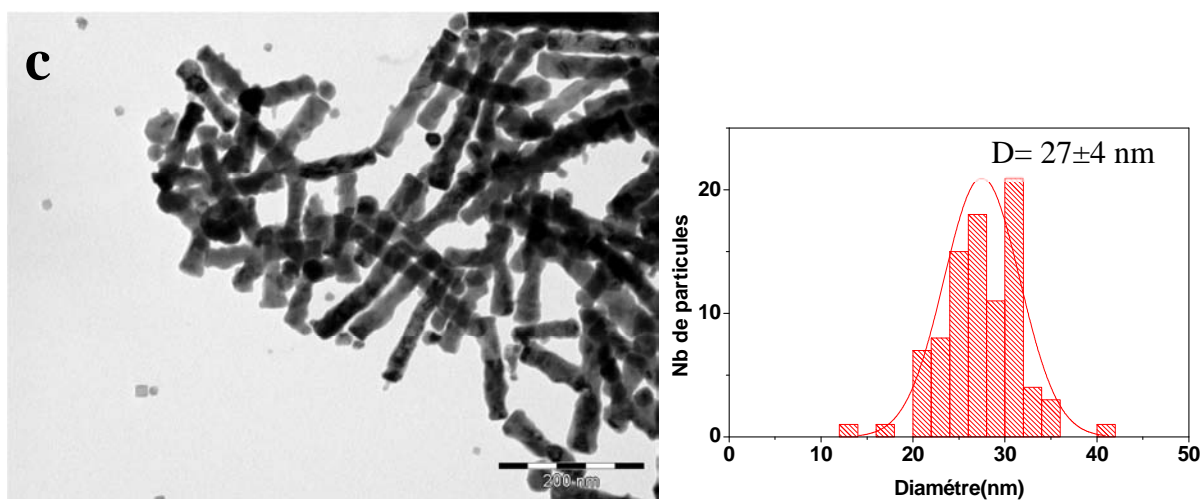


Figure IV.16 : Image MET (a) des nanobâtonnets de cobalt avant enrobage ; (b) des nanobâtonnets traités 30 minutes dans l'oleylamine à 300°C avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 équivalent de TeDD ; (c) des nanobâtonnets traités 30 minutes dans l'oleylamine à 300°C avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de TeDD ; (d) image MET haute résolution de ces derniers.

IV.1.3. Caractérisation structurale

IV.1.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse des diagrammes de DRX sur les poudres séchées montrent que les bâtonnets qui ont réagi avec 2 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant ½ h (Co enrobés par une couche de 5 nm d'épaisseur), sont formés de 2 phases : le cobalt hcp et la magnétite Fe_3O_4 (Figure IV.17). Pour cet

Chapitre IV

échantillon il est possible que la forte intensité des pics de magnétite soit en partie due à la présence d'un excès de petites particules.

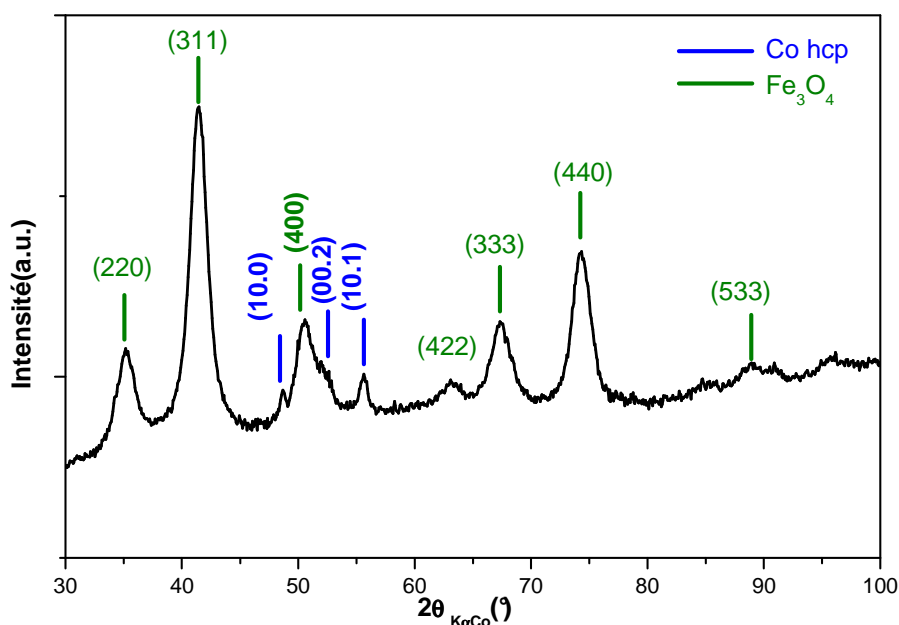


Figure IV.17 : Diagramme de diffraction X des bâtonnets traités avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ et 2 éq de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant ½ h.

Les bâtonnets ayant réagi avec 1 équivalent de $Fe(acac)_3$ et 1 équivalent de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant ½ h (Co enrobés par une couche de 2 nm d'épaisseur), sont formés d'un mélange de phases: deux phases majoritaires, $Co\ hcp$ et Co_2C , et une phase minoritaire, Fe_3O_4 (Figure IV.18). Pour cet échantillon la réaction de $Fe(acac)_3$ avec les bâtonnets de cobalt semble très limitée au vu de la faible intensité de l'oxyde de fer dans le diagramme de poudre. Avec seulement un équivalent de $Fe(acac)_3$ nous pouvons supposer qu'une grande partie du précurseur de fer se soit décomposé au cours de la montée en température à partir de 250°C pour former des particules de Fe_3O_4 qui précipitent à côté des bâtonnets. La carburation des bâtonnets de cobalt peut alors provenir de la décomposition de l'oleylamine à la surface des bâtonnets comme nous l'avons expliquée dans le chapitre III. Il est alors possible que la présence des ligands acétylacétonates et/ou de TeDD dans la solution aide à la carburation des

Chapitre IV

bâtonnets car un traitement de 30 minutes à 300°C dans l'oleylamine pure n'a jamais donné de phase Co_2C (cf. chapitre III).

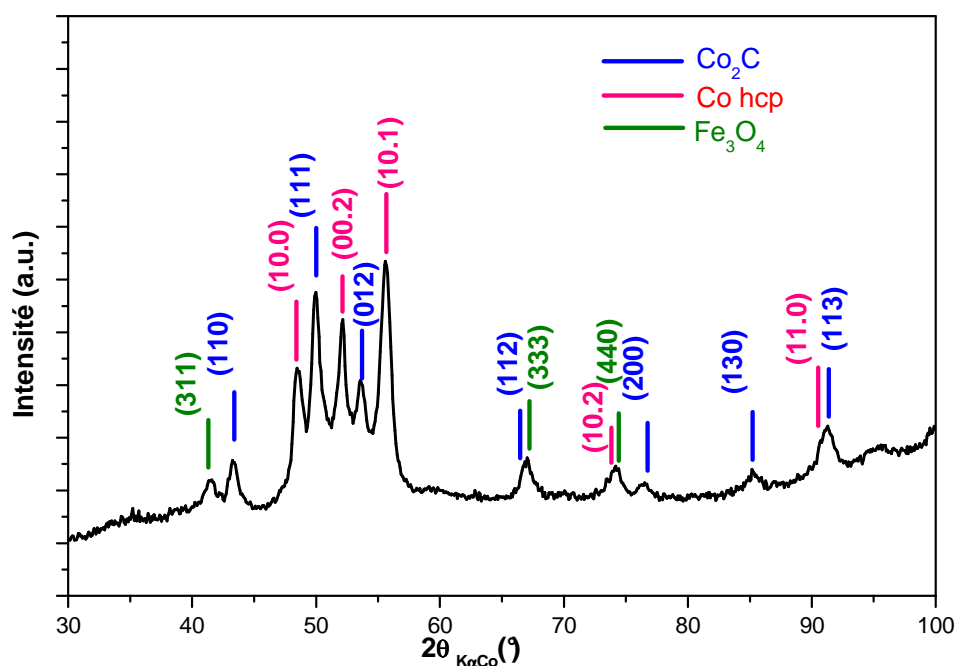


Figure IV.18 : Diagramme de diffraction X des bâtonnets de cobalt traités avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 1 éq de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant 1/2 h.

IV.1.3.2. Microscopie électronique à haute résolution

L'échantillon obtenu après réaction avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ a été étudié par microscopie électronique en transmission haute résolution. Les images HRTEM sont souvent difficiles à analyser car plusieurs phases cristallisées se superposent. La figure IV.19 montre que nous avons une particule formée d'un Co hcp avec un axe de zone de $[2-1-10]$, la figure IV.20 montre de la magnétite avec un axe de zone de $[001]$, tandis que la figure IV.21 montre de la magnétite avec un axe de zone de $[-111]$.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

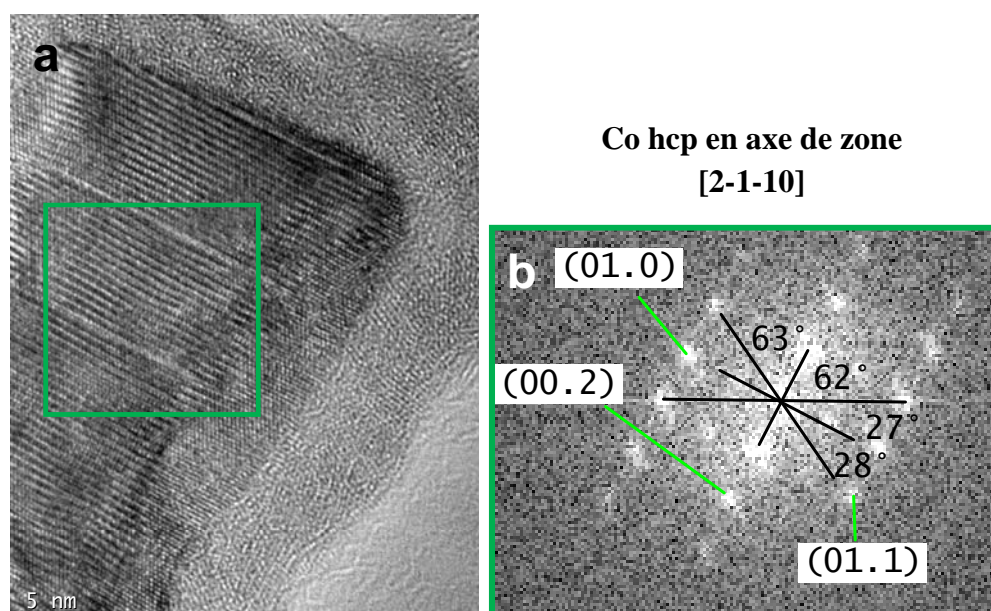


Figure IV.19 : (a) Image de microscopie électronique à haute résolution de bâtonnet de cobalt traité avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de TeDD par rapport au cobalt dans l'oleylamine à 300°C ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de structure hcp dans l'axe de zone $B=[2-1-10]$.

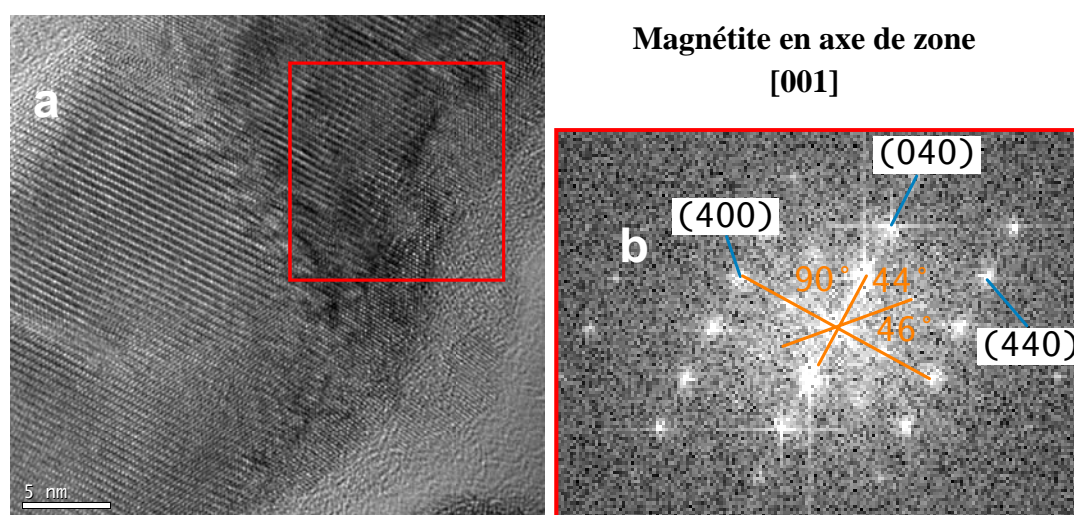


Figure IV.20 : Image de microscopie électronique à haute résolution de bâtonnet de Cobalt traité avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de TeDD par rapport au cobalt dans l'oleylamine à 300°C ; (b) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de structure cfc dans l'axe de zone $B=[-111]$.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

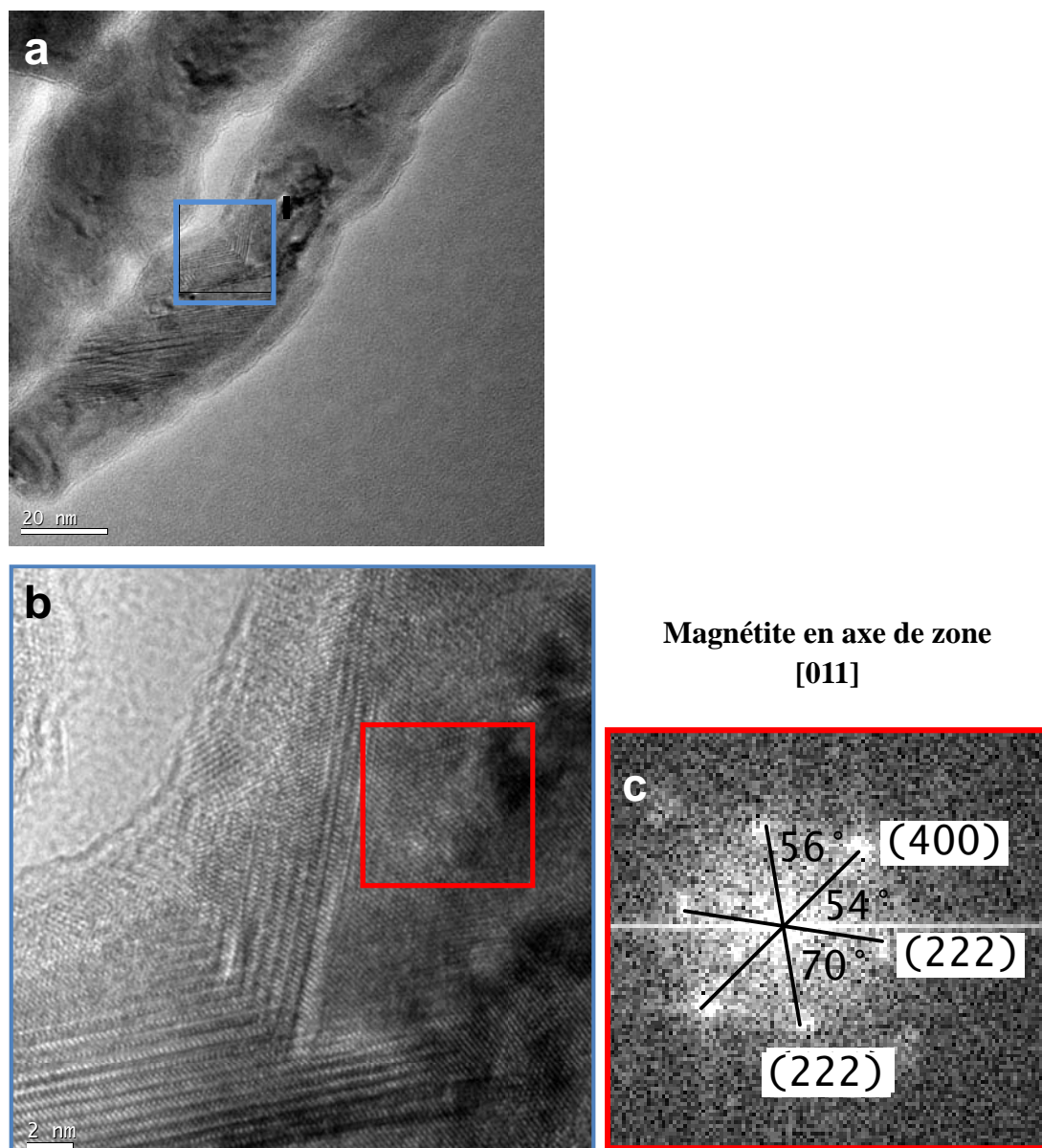


Figure IV.21 : (a) Image de microscopie de haute résolution d'une coquille de bâtonnet de Cobalt lorsqu'il traité avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ et 2 équivalents de TeDD par rapport au cobalt dans l'oleylamine à $300^\circ C$; (b) zoom sur la région marquée; (c) diagramme de diffraction calculé grâce à la transformée de Fourier de l'image haute résolution montrant une particule de structure cfc dans l'axe de zone $B=[011]$.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV.1.4. Analyses chimiques locales par spectroscopie EELS

La difficulté à analyser précisément les images de microscopie électronique à haute résolution nous a conduit à utiliser une sonde chimique locale pour préciser la répartition des éléments au sein d'un bâtonnet. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons, electron energy loss spectroscopy (EELS) en anglais, est une technique associée à la microscopie haute résolution qui permet d'avoir une analyse chimique locale d'un objet mince. Les spectres EELS présentés ici ont été réalisés par Bénédicte Warot au CEMES sur un microscope Tecnai équipé d'un spectromètre GIF permettant d'enregistrer les pertes d'énergie du faisceau électronique direct avec une résolution de 0,9 eV. Les spectres ont le plus souvent été mesurés avec une dispersion en énergie de 0,3 eV par canal qui permet d'obtenir un spectre sur une gamme d'énergie de 600 eV comprenant à la fois le seuil K de l'oxygène et les seuils L du fer et du cobalt. Dans certains cas une dispersion de 0,1 eV a été utilisée pour avoir une meilleure résolution des seuils du fer et du cobalt. La taille de la sonde du microscope est de 0,9 nm ce qui est une bonne résolution spatiale pour des bâtonnets de diamètre en général supérieur à 20 nm.

Les images prises lors des analyses EELS sont des images dites HAADF (high angle annular dark field). Le faisceau direct étant utilisé pour l'analyse EELS les images sont donc formées en champ sombre. Le contraste des images HAADF est lié à l'épaisseur et au numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon. Plus l'épaisseur de l'échantillon est grande et plus les numéros atomiques sont élevés plus l'image apparaît claire. Dans notre cas les numéros atomiques du fer et du cobalt sont très proches, la répartition des deux éléments ne pourra pas être analysée par le contraste des images HAADF. En revanche l'enregistrement de spectres EELS en différents endroits de l'échantillon va nous renseigner sur les proportions relatives des éléments présents.

Nous avons étudié par EELS les bâtonnets de cobalt traités ½ h à 300°C dans l'oleylamine avec 2 équivalents de Fe (acac)₃ et 2 équivalents de TeDD. Le produit a été lavé plusieurs fois au toluène pour éliminer le maximum de matière organique et ainsi

Chapitre IV

éviter la contamination de l'échantillon sous le faisceau électronique lors de la mesure. Durant les mesures EELS nous n'avons pas observé de dérive de l'échantillon qui nuirait à une bonne résolution spatiale, ni d'endommagement de l'échantillon, pas de contamination qui augmenterait le fond continu au fur et à mesure de l'acquisition.

La figure IV.22 présente un spectre de perte d'énergie d'électrons ayant traversé un bâtonnet (sur une zone de diamètre 0,9 nm), caractéristique de l'échantillon. Ce spectre contient trois seuils, le seuil K de l'oxygène et les seuils L du fer et du cobalt.

Deux types d'analyses des spectres EELS peuvent être faites :

- l'analyse des seuils : position en énergie et intensité des pics de la structure fine;
- l'analyse des aires relatives des différents seuils présents sur une zone.

L'analyse des seuils peut donner des informations sur le degré d'oxydation des éléments. Toutefois, pour tirer une information de la position en énergie des seuils il faut avoir une très bonne résolution énergétique et une ou plusieurs références sur la même grille de microscopie qui permettent une comparaison. En pratique nous n'avons pas utilisé cette information. L'analyse des intensités relatives de différents pics d'absorption dans un même seuil (structure fine) est aussi une source d'information sur la nature du composé dans lequel est engagé l'élément. Dans ce cas aussi il est préférable d'avoir sur la même grille des particules de référence.

A partir de l'aire des seuils (l'extraction du fond continu est importante à maîtriser pour les mesurer précisément) et des sections efficaces des seuils qui sont connues, on peut calculer la densité surfacique de chacun des éléments présents dans l'échantillon. En normalisant à 100% la somme des densités on obtient la concentration relative des éléments sur la zone analysée.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

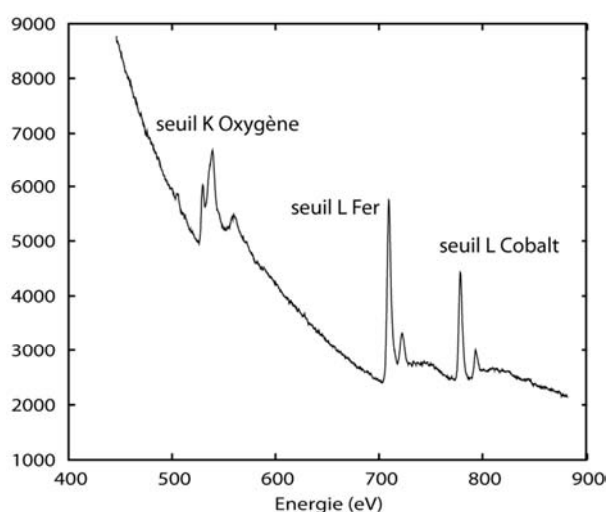


Figure IV.22 : Spectre de perte d'énergie des électrons ayant traversé un bâtonnet de cobalt sur un diamètre de sonde de 0,9 nm.

La première information que nous pouvons tirer du spectre présenté à la figure IV.22 provient de l'analyse de la structure fine du seuil K de l'oxygène. Celui-ci présente un premier pic (pré-pic) assez intense. L'intensité de ce pré-pic dépend de la nature de l'oxyde dans lequel sont engagés les atomes d'oxygène [9]. C. Colliex et al. ont montré que ce pré-pic est très faible dans FeO et au contraire très marqué dans les oxydes contenant des ions Fe^{3+} comme la magnétite, Fe_3O_4 , ou l'hématite, Fe_2O_3 [9]. Nous pouvons conclure dans notre cas que l'oxygène présent dans les bâtonnets de cobalt est engagé dans un oxyde de fer du type Fe_3O_4 en accord avec la diffraction des rayons X.

L'analyse en STEM-EELS permet de faire des analyses sur des coupes, transverses ou longitudinales, de bâtonnets. L'enregistrement des spectres EELS sur une coupe avec un pas de l'ordre du nanomètre permet de connaître l'évolution de la concentration relative des éléments sur cette coupe. La figure IV.23 montre les profils de concentration relative de l'oxygène, du fer et du cobalt sur une coupe transverse. A l'extérieur du bâtonnet la concentration de l'oxygène est de 100%. Lorsque la zone analysée est située au cœur du bâtonnet les trois éléments sont présents mais la composition relative du cobalt est maximale. On observe de part et d'autre du cœur une

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

couche contenant uniquement du fer et de l'oxygène. Cette analyse semble donc en bon accord avec un bâtonnet de cobalt enrobé d'oxyde de fer.

Un profil « théorique » de composition atomique a été calculé pour un bâtonnet modèle, formé d'un cœur cylindrique de cobalt de rayon 10 nm enrobé d'une couche cylindrique de magnétite d'épaisseur 5 nm, en utilisant les masses volumiques et masses molaires des matériaux (Figure IV.24). Ce modèle reproduit la forme des profils expérimentaux extraits de la zone étudiée à la figure IV.23 et confirme le fait que le fer n'a pas diffusé dans le cœur de cobalt mais qu'il n'est bien présent qu'en surface sous forme de magnétite.

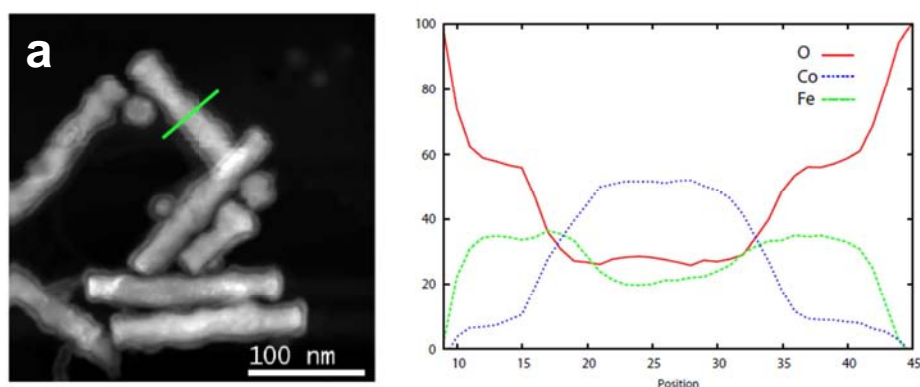


Figure IV.23 : (a) image HAADF de bâtonnets de cobalt traités avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ et 2 éq de TeDD dans l'oleylamine à $300^\circ C$ pendant $\frac{1}{2}$ h ; (b) profil des concentrations relatives O/Fe/Co le long de la ligne verte de la figure tiré des spectres EELS

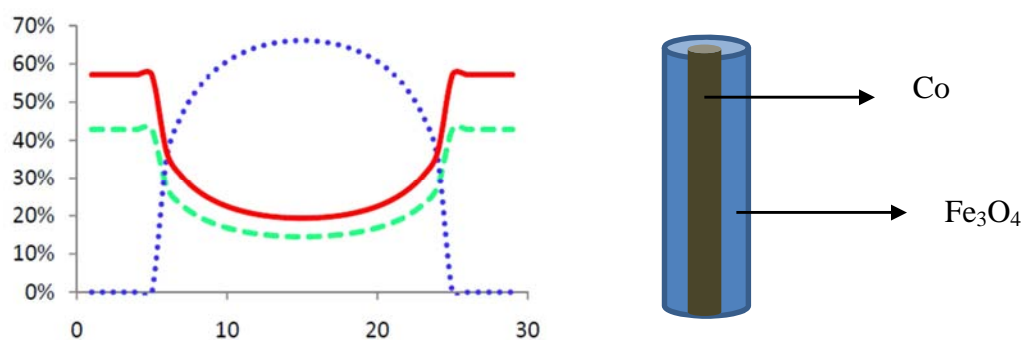


Figure IV.24: Profil de concentration atomique d'un bâtonnet modèle de cobalt de 10 nm de rayon enrobé d'une couche cylindrique de magnétite de 5 nm d'épaisseur.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Les analyses longitudinales montrent que le fer et l'oxygène sont présents partout dans les bâtonnets. Sur l'analyse présentée à la figure IV.25 les profils du fer, du cobalt et de l'oxygène sont à peu près constants tout le long du bâtonnet. L'enrobage du cobalt par l'oxyde de fer est total et non pas limité à certaines zones. La figure IV.25 semble aussi montrer des inhomogénéités de composition à l'intérieur des bâtonnets avec des zones où le signal de fer est légèrement supérieur à celui de l'oxygène. Ces variations peuvent être attribuées au fait que le bâtonnet n'est pas tout à fait linéaire et que dans certaines zone de la surface, comme nous allons le voir par la suite, la composition en fer peut être légèrement supérieure à celle attendue dans l'oxyde.

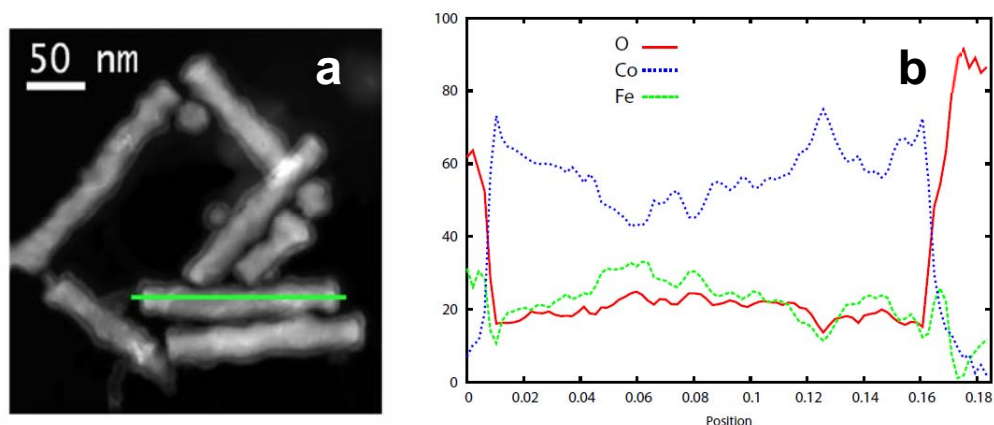


Figure IV.25: (a) image HAADF de bâtonnets de cobalt traités avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 éq de TeDD dans l'oleylamine à 300°C pendant $\frac{1}{2}$ h ; (b) profils de concentration O/Fe/Co longitudinal le long d'un bâtonnet tirés des spectres EELS.

Certains bâtonnets présentent une répartition des espèces chimiques légèrement différente de celle présentée à la figure IV.23 et modélisée à la figure IV.24. Les profils mesurés de la figure IV.26 montrent comme dans le cas précédent un enrobage du cobalt par du fer et de l'oxygène mais, à l'interface entre la couche d'oxyde et le cobalt métallique, le profil du fer reste élevé alors que celui de l'oxygène diminue fortement. Nous pouvons nous poser la question dans ce cas de la présence d'une couche tampon de fer métallique entourant le cœur de cobalt.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

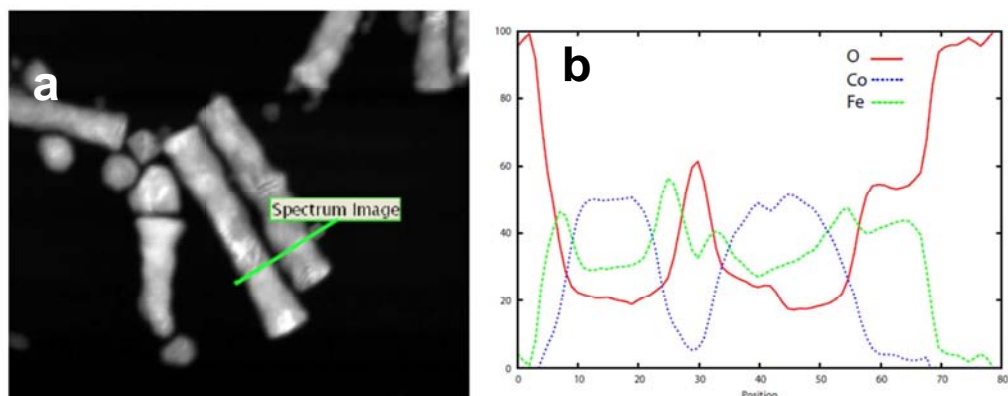


Figure IV.26 : (a) image HAADF de bâtonnets de cobalt traités avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ et 2 éq de TeDD dans l'oleylamine à $300^\circ C$ pendant $\frac{1}{2} h$; (b) profils de concentration O/Fe/Co transverse le long d'un bâtonnet tirés des spectres EELS.

Le modèle de la figure IV.27 a été modifié en intégrant une couche de fer autour du cobalt. Le bâtonnet modèle est désormais constitué d'un cylindre métallique de cobalt de rayon 8 nm enrobé d'un cylindre de fer d'épaisseur 2 nm et d'un cylindre externe de magnétite d'épaisseur 4 nm (Figure IV.27). La répartition des espèces calculée à partir de ce modèle reflète assez bien les profils expérimentaux de la figure IV.26.

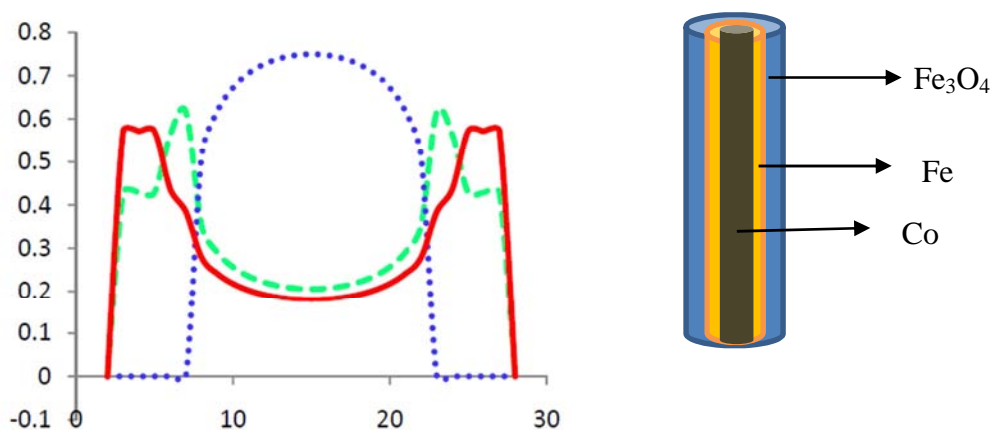


Figure IV.27 : Profil de concentration atomique d'un bâtonnet modèle de cobalt de 8 nm de rayon enrobé d'une couche cylindrique de fer de 2 nm d'épaisseur et d'une couche cylindrique de magnétite de 4 nm d'épaisseur.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV.1.5. Estimation du rendement de la réaction d'enrobage

La réaction des bâtonnets de cobalt traités ½ h à 300°C dans l'oleylamine avec 2 équivalents de Fe (acac)₃ et 2 équivalents de TeDD a eu pour effet d'augmenter le diamètre de 17 nm à 27 nm. La spectroscopie EELS vient de mettre clairement en évidence que ces bâtonnets sont enrobés d'une couche continue de magnétite. Par ailleurs les expériences ont montré qu'une partie du fer introduit dans la réaction précipite sous forme de nanoparticules d'oxyde de fer en solution et ne participent donc pas à l'enrobage. La question s'est donc posée de savoir quel a été le rendement de l'enrobage.

Pour estimer le rendement de la réaction d'enrobage nous avons calculé le rapport molaire Fe/Co dans un bâtonnet constitué d'un cœur de cobalt métallique cylindrique de diamètre 17nm entouré d'un cylindre d'oxyde de fer d'épaisseur 5 nm (on néglige l'enrobage aux extrémités des bâtonnets).

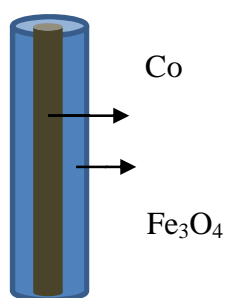


Schéma IV.1 : Schéma de l'enrobage de cobalt par une couche d'oxyde de fer.

Le rapport molaire $n(\text{Fe})/n(\text{Co})$ s'écrit alors :

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{Co})} = \frac{V(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot \rho(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot M(\text{Co})}{V(\text{Co}) \cdot \rho(\text{Co}) \cdot M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot M(\text{Co})}{\rho(\text{Co}) \cdot M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} \times \frac{R_{\text{ext}}^2 - R_{\text{Co}}^2}{R_{\text{Co}}^2}$$

où ρ et M sont respectivement les masses volumiques et les masses molaires des matériaux, R_{ext} et R_{Co} les rayons externes du bâtonnet enrobé et du bâtonnet de cobalt interne.

En prenant les valeurs suivantes pour les masses volumiques, les masses molaires, le rayon interne du cylindre de cobalt et le rayon externe du bâtonnet :

$$\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \rho(\text{Co}) = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3};$$

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

$$M(FeO_{4/3}) = 77,1g.mol^{-1}; M(Co) = 58,9g.mol^{-1}$$

$$R_{ext} = 13,5nm ; R_{Co} = 8,5 nm$$

$$d_{Co} = 17 nm \text{ donc } R_{Co} = 8,5 nm$$

$$d_{Fe_3O_4} = 27 nm \text{ donc } R_{Fe_3O_4} = 13,5nm ,$$

on trouve un rapport molaire théorique : $\frac{n(Fe)}{n(Co)} = 0,71$

Pour cet échantillon l'analyse EDX globale de la fraction lourde, c'est-à-dire contenant principalement les bâtonnets, a donné un rapport atomique Fe/Co de 43/57 soit 0,75. Cette valeur est probablement légèrement surestimée car la séparation totale des nanoparticules d'oxydes de fer est difficile. Néanmoins cette valeur est assez proche de l'estimation géométrique de 0,7.

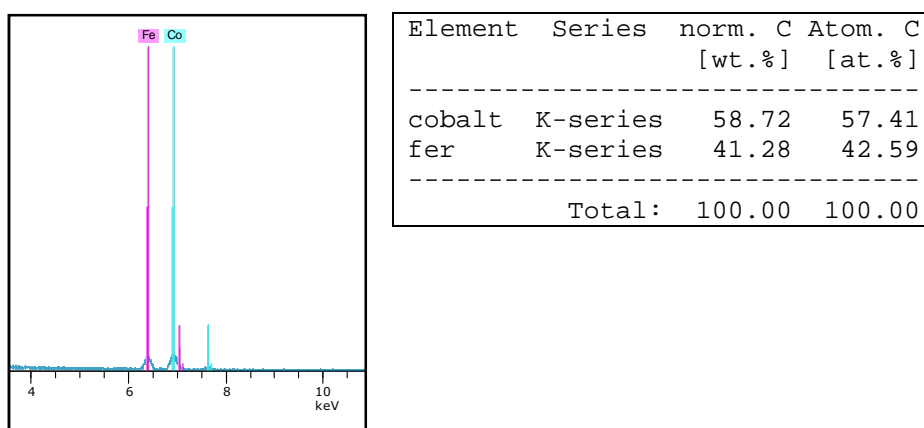


Figure IV.28 : EDX de bâtonnets de Cobalt qui ont réagi avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ et 2 équivalents de TeDD dans l'oleylamine à $300^\circ C$.

Le rapport atomique expérimental $\frac{n(Fe)}{n(Co)} = 0,7$ est à comparer au rapport

molaire $\frac{n(Fe)}{n(Co)} = 2$ introduit dans le mélange initial. La quantité de fer en surface des

bâtonnets est donc inférieure à la quantité introduite dans le milieu réactionnel.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Nous pouvons donc estimer qu'il n'y a que 35% du fer qui a été greffé en surface des bâtonnets. Les 65% restant précipitent en solution sous forme de nanoparticules d'oxyde de fer indépendamment des bâtonnets de cobalt.

IV.1.6. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans une solution de TeDD dans l'oleylamine

La réaction des bâtonnets de cobalt avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et 2 équivalents de tétradécanediol dans l'oleylamine permet donc un enrobage continu des bâtonnets par une couche d'oxyde de fer de 5 nm. Cette couche est polycristalline mais d'épaisseur homogène tout autour du bâtonnet. La spectroscopie EELS a montré que la majorité des bâtonnets étaient formés d'un cœur de cobalt et d'une coquille d'oxyde. Dans certains cas néanmoins une couche riche en fer a été mise en évidence à l'interface entre le cœur de cobalt et la coquille d'oxyde. Cette couche tampon est probablement du fer métallique ou un alliage fer-cobalt.

Le rendement d'enrobage est limité car une partie importante du fer précipite sous forme d'oxyde lors de la montée en température. On peut penser que la réaction des bâtonnets de cobalt avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ produit un enrobage très limité car le fer n'est pas en quantité suffisante.

En ce qui concerne la croissance de la couche d'oxyde de fer en surface des bâtonnets de cobalt deux mécanismes peuvent être proposés à ce stade des observations : la croissance de l'oxyde de fer sur la couche d'oxyde de cobalt native en surface des bâtonnets ou bien la croissance de fer métallique en surface du cobalt qui rapidement s'oxyde dans le milieu de croissance pour donner la couche d'oxyde. Le caractère réducteur du milieu qui a tendance à décomposer le solvant organique en surface des bâtonnets et à carburer le cobalt et l'observation dans certains cas d'une couche de fer métallique à l'interface fait plutôt pencher pour la deuxième hypothèse.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine pure

Une deuxième série d'expériences d'enrobage a consisté à faire réagir les bâtonnets de cobalt avec $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine pure.

IV.2.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental précédent a été conservé mais les expériences d'enrobage ont été menées sans tétradécane-1,2-diol. Le tableau ci-dessous présente un récapitulatif des expériences où l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été évaluée :

- le rapport molaire $n = n(Fe)/n(Co)$ initial a été varié de 0,5 à 2 pour une durée de réaction de ½ h à 300°C ;
- la température a été variée de 250 à 300°C pour une durée de réaction de ½ h et un rapport $n = 2$.
- la durée de chauffe a été variée de ½ à 3h pour une température de réaction de 300°C et un rapport $n = 2$.

	n(Fe)/n(Co)	T(°C)	Durée
Co/Fe(1)	2	300°C	30 min
Co/Fe(2)	1	300°C	30 min
Co/Fe(3)	½	300°C	30 min
Co/Fe(4)	2	275 °C	30 min
Co/Fe(5)	2	250 °C	30 min
Co/Fe(6)	2	300°C	180 min

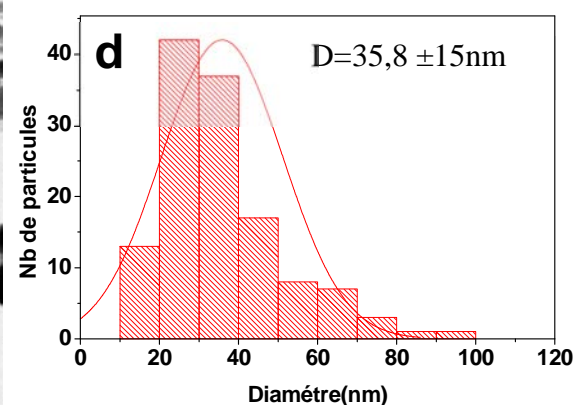
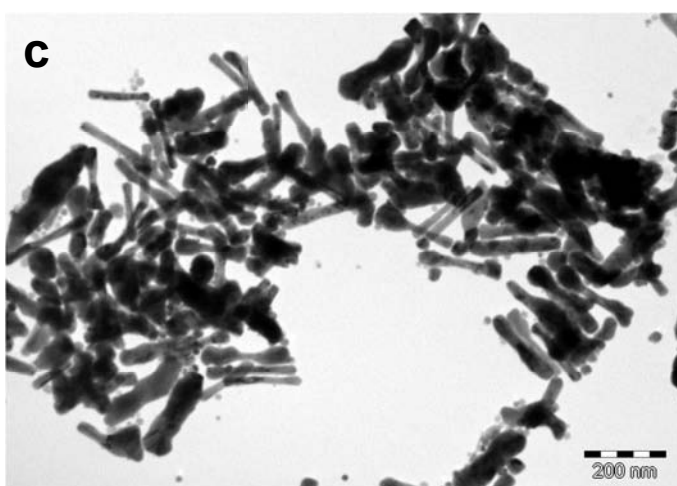
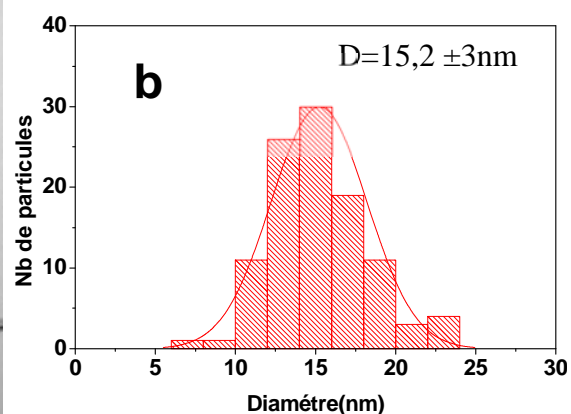
Tableau IV.3 : Récapitulatif des synthèses d'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine pure.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

IV.2.2. Caractérisation des nanoparticules Co/Fe

Les images de microscopie en transmission des nanobâtonnets de cobalt métallique traités avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine à 300°C pendant $\frac{1}{2}$ heure [échantillon Co/Fe(3)] montrent une modification importante de leur aspect (Figure IV.29). L'analyse des images MET montre que le diamètre moyen de nanobâtonnets augmente de 20 nm, mais l'enrobage n'est pas uniforme ni entre tous les bâtonnets, ni en surface d'un même bâtonnet. Une tendance observée est que les bâtonnets présentent des excroissances aux extrémités qui leur donnent un aspect d'haltère.



Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

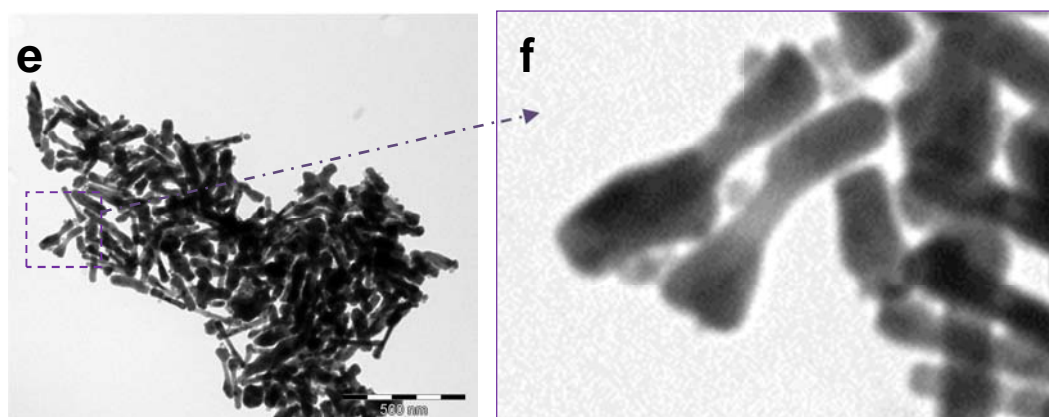
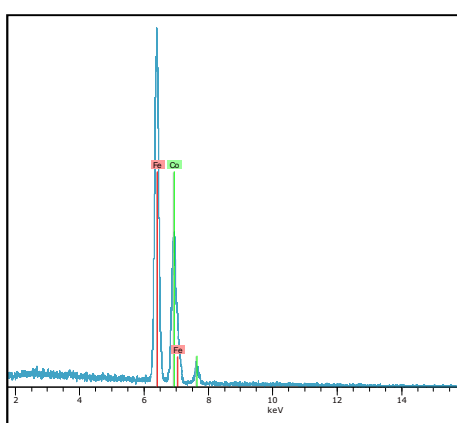


Figure IV.29 : (a) Image MET de bâtonnets de cobalt obtenus par réduction de laurate de cobalt dans une solution basique de 1,2 butanediol et (b) leur distribution en taille; (c,e) Image MET des bâtonnets de cobalt après ½ h de réaction à 300°C dans l'oleylamine avec 2 équivalent de $Fe(acac)_3$, (f) un zoom de l'image (e) ; et (d) son distribution de taille.

L'analyse EDX réalisée dans un microscope à balayage sur un grand nombre de bâtonnets a donné un rapport molaire $Fe/Co = 67/32$ c'est-à-dire 2 Cette valeur est probablement surestimée par rapport au rapport Fe/Co des bâtonnets enrobés car une partie du fer précipite indépendamment des bâtonnets sous forme de nanoparticules qu'il est difficile de séparer. Toutefois la différence avec le rapport Fe/Co de 0,75 mesurée sur les bâtonnets enrobés de magnétite est significative. Le rendement d'enrobage est bien meilleur dans cette expérience.



Element	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
fer	K-series	65.99	67.18
cobalt	K-series	34.01	32.82
Total:		100.00	100.00

Figure IV.30 : EDX de bâtonnets de Cobalt qui ont réagi avec 2 équivalents de $Fe(acac)_3$ dans l'oleylamine à 300°C.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Le diagramme de DRX de la poudre [Co/Fe(1)] (Figure IV.31) montre un mélange de plusieurs phases :

- Co hcp (fiche jcpds n°96-901-0968) ;
- Fe cubique centré (fiche jcpds n°96-900-6591) ;
- le carbure de fer Fe_5C_2 (jcpds n°00-020-0508) ;
- l'oxyde de fer Fe_3O_4 (fiche jcpds n°01-076-1849) dont les pics sont peu intenses

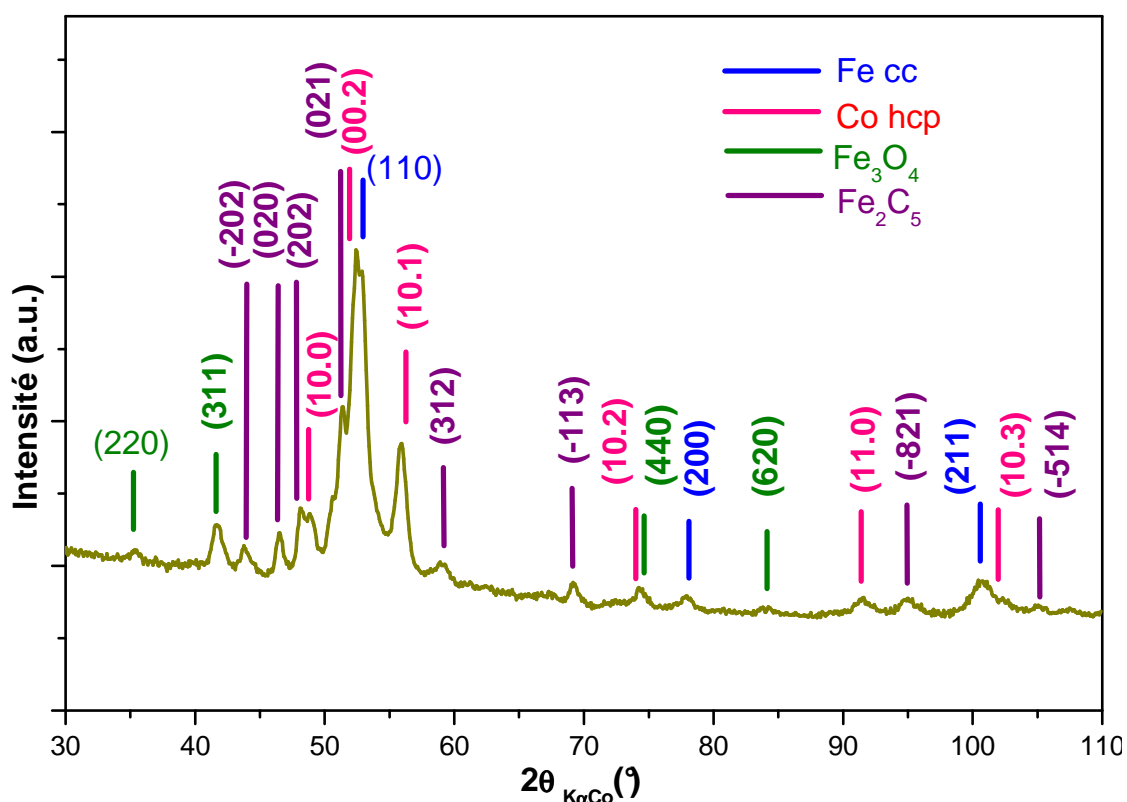


Figure IV.31 : Diagramme de diffraction X de bâtonnets de cobalt ayant réagi $\frac{1}{2}$ h dans l'oleylamine à 300°C avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Il est important de signaler que les mêmes bâtonnets de cobalt qui ont été traités $\frac{1}{2}$ h dans l'oleylamine pure à 300°C avec 1 et 0,5 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, respectivement les échantillons [Co/Fe(2)] et [Co/Fe(3)], subissent en revanche peu d'évolution structurale. Leur diagramme de diffraction X montre la phase Co hcp majoritaire et l'oxyde de fer Fe_3O_4 minoritaire (Figure IV.32). La proportion relative

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

d'oxyde de fer augmente lorsque le nombre d'équivalent de fer augmente mais cet oxyde peut correspondre à des petites particules n'ayant pas été complètement séparées des bâtonnets. Nous pouvons simplement dire que si un enrobage s'est produit avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ celui-ci doit être très faible au vu des faibles intensités des pics de l'oxyde.

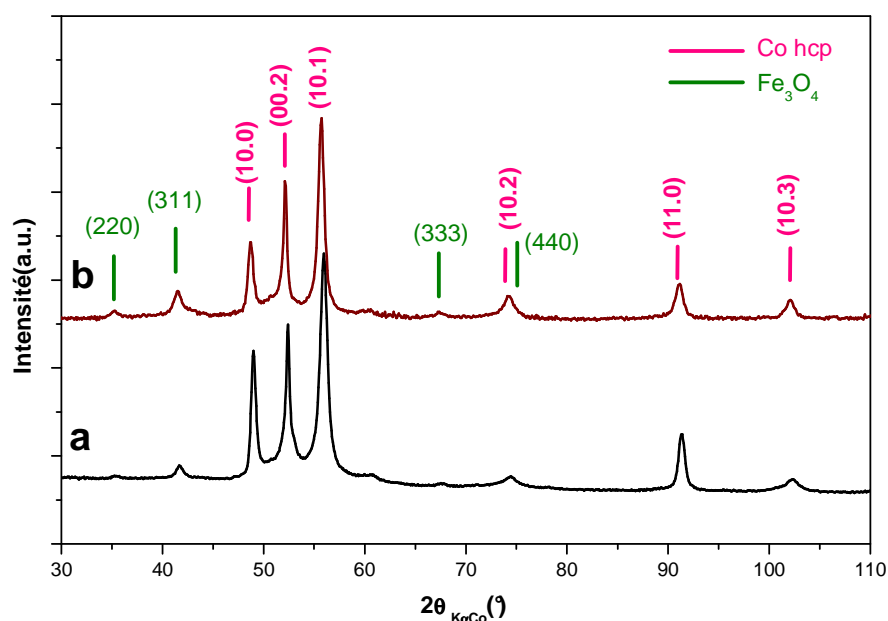


Figure IV.32 : Diagrammes de diffraction X de nanobâtonnets de cobalt ayant réagi $\frac{1}{2}$ h dans l'oleylamine à 300°C avec ; (a) avec 0,5 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et (b) avec 1 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Pour 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et une durée de traitement de $\frac{1}{2}$ h comme dans l'expérience de référence [Co/Fe(1)], nous avons décidé de diminuer la température de la réaction à 275°C , [Co/Fe(4)], et 250°C , [Co/Fe(5)]. L'objectif était d'avoir un enrobage plus homogène sur les bâtonnets. L'analyse des images MET montrent que nous n'avons pas d'enrobage des bâtonnets mais la formation des nanoparticules d'oxyde de fer qui précipitent à côté (Figure IV.33). Comme dans le cas où nous avons diminué la quantité de fer par rapport au cobalt, le diagramme de DRX montre que les particules sont formées d'un mélange de Co hcp et d'oxyde de fer (Figure IV.34).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

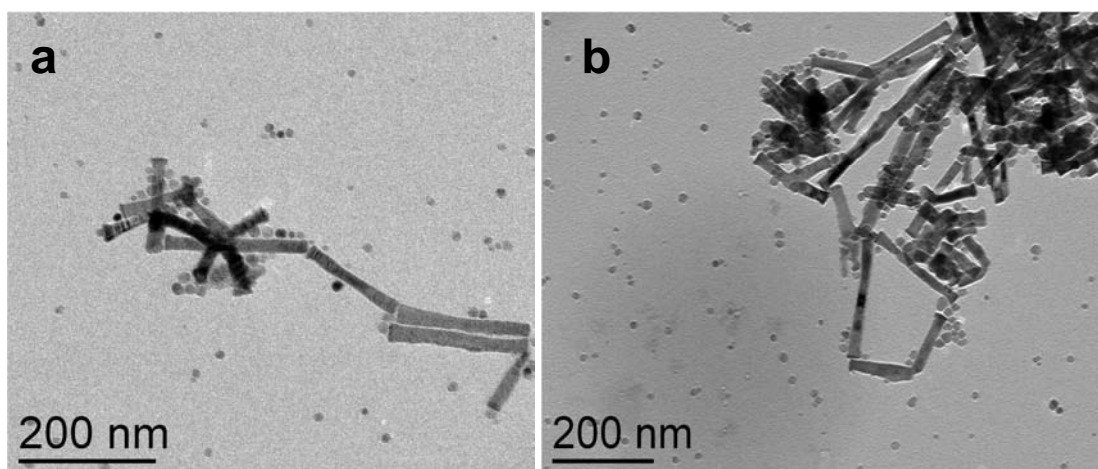


Figure IV.33 : Image MET de nanobâtonnets de cobalt ayant réagi $\frac{1}{2}$ h dans l'oleylamine avec 2 équivalent de $Fe(acac)_3$ (a) à $250^\circ C$ et (b) à $275^\circ C$.

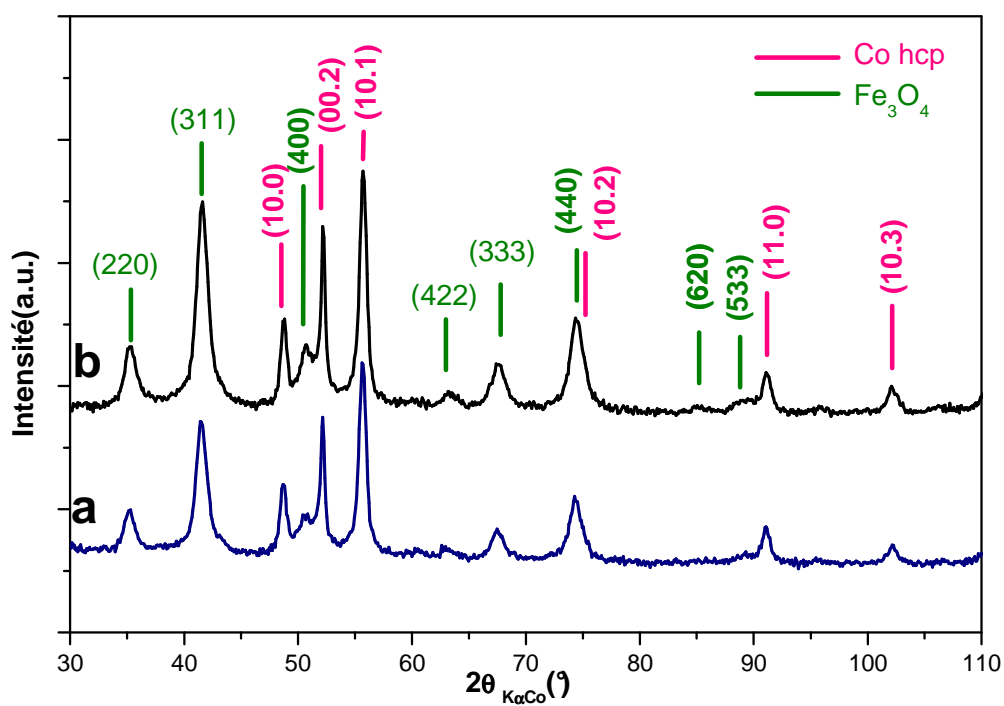


Figure IV.34 : Diagramme de diffraction X de nanobâtonnets de cobalt ayant réagi $\frac{1}{2}$ h dans l'oleylamine avec 2 équivalent de $Fe(acac)_3$ (a) à $250^\circ C$ et (b) à $275^\circ C$.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Pour 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et un traitement à 300°C la poudre obtenue avec une durée de traitement de 3h à 300°C , échantillon [Co/Fe(6)], présente un diagramme de diffraction X proche de celui de l'expérience de référence [Co/Fe(1)]. Ce diagramme comporte les pics de Co hcp, de Fe cubique centré, de l'oxyde de fer Fe_3O_4 , et du carbure de fer (Fe_5C_2). Nous notons toutefois une augmentation importante de l'intensité relative des pics de diffraction de la phase Fe_3O_4 . Il est difficile de conclure si la proportion plus importante d'oxyde dans le diagramme de diffraction provient d'une oxydation plus importante de l'enrobage des bâtonnets ou d'une quantité plus importante de particules d'oxyde ayant précipité indépendamment des bâtonnets. Nous notons toutefois une diminution de l'intensité relative de la phase Fe cubique centrée qui ferait plutôt pencher pour la première hypothèse.

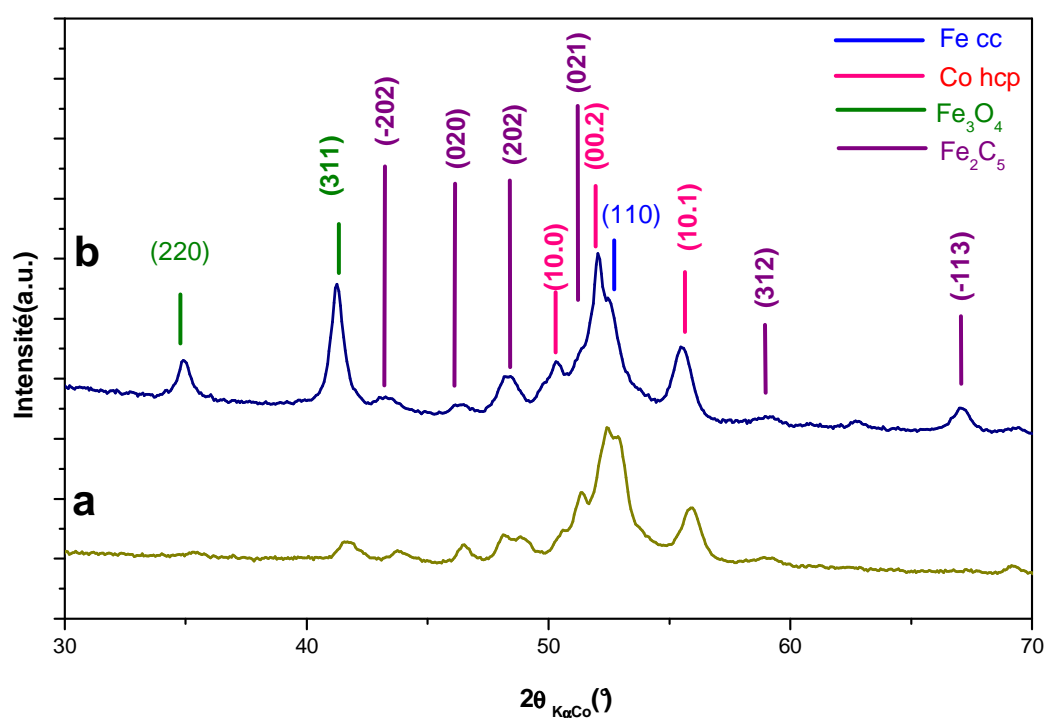


Figure IV.35 : Diagramme de diffraction X de nanobâtonnets de cobalt ayant réagi à 300°C dans l'oleylamine avec 2 équivalent de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (a) pendant $\frac{1}{2}$ h et (b) pendant 3h.

Le diagramme de diffraction des rayons X du produit récupéré à partir de la fraction légère montre que cette fraction est constituée uniquement de l'oxyde de fer,

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

fiche jcpsds n°01-076-1849 (Figure IV.36). Dans cette fraction légère nous n'avons pas de cobalt.

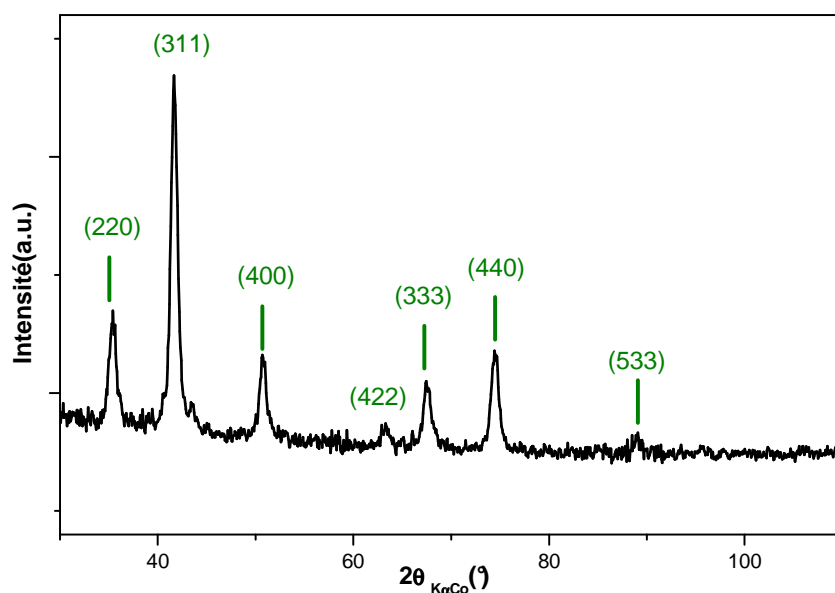


Figure IV.36 : Diagramme de diffraction X des nanoparticules qui précipitent à côté des nanobâtonnets.

IV.2.3. Analyse EELS

Pour mieux connaître la nature de la modification des bâtonnets, nous avons fait des analyses chimiques locales par spectroscopie EELS. Nous avons concentré nos efforts d'analyse sur l'échantillon [Co/Fe(1)] préparé par réaction de 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ à 300°C pendant 1/2 h. Les détails expérimentaux sont les mêmes que ceux indiqués dans le paragraphe IV.1.4.

La figure IV.37 présente le spectre EELS d'une zone prise sur un bâtonnet de cobalt de l'échantillon [Co/Fe(1)]. Ce spectre présente les seuils K de l'oxygène et les seuils L_3 et L_2 du fer et du cobalt montrant ainsi que du fer s'est déposé sur le bâtonnet de cobalt initial.

La première information que nous pouvons déduire de ce spectre concerne le seuil K de l'oxygène. La forme du seuil du spectre de la figure IV.37 est différente de

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

celle du seuil mesuré sur l'échantillon de cobalt enrobé de magnétite et présenté à la figure IV.22. La structure fine du seuil de l'oxygène de la figure IV.37, présente un pré-pic de faible intensité alors que ce pré-pic est beaucoup plus intense sur le seuil de la figure IV.22. Comme nous l'avons déjà décrit l'intensité de ce pré-pic dépend de la nature de l'oxyde dans lequel sont engagés les atomes d'oxygène [9]. Dans le cas de la figure IV.37 nous pouvons conclure que le signal de l'oxygène provient d'une oxydation de surface, sous forme d'un oxyde contenant essentiellement des ions Fe^{2+} , et non pas d'atomes d'oxygène engagés dans une coquille de magnétite bien cristallisée.

La figure IV.38 présente la juxtaposition 3D des spectres EELS obtenus sur une coupe transverse d'un bâtonnet. Sur cette présentation on observe :

- une augmentation de l'absorption à l'origine qui correspond à l'augmentation de l'épaisseur liée au passage dans le bâtonnet;
- un signal d'oxygène constant ;
- une forme en « U » du signal de fer ;
- un signal du cobalt plus important au centre du « U ».

Ces profils donnent sont révélateurs de l'enrobage du cobalt par le fer.

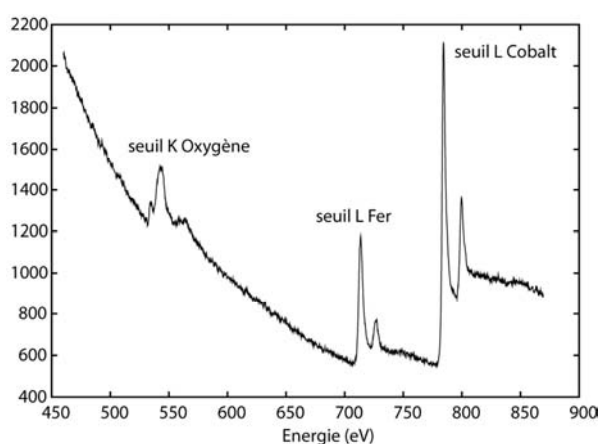


Figure IV.37 : Spectre de perte d'énergie des électrons caractéristique d'une zone prise sur un bâtonnet de l'échantillon [Co/Fe(1)].

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

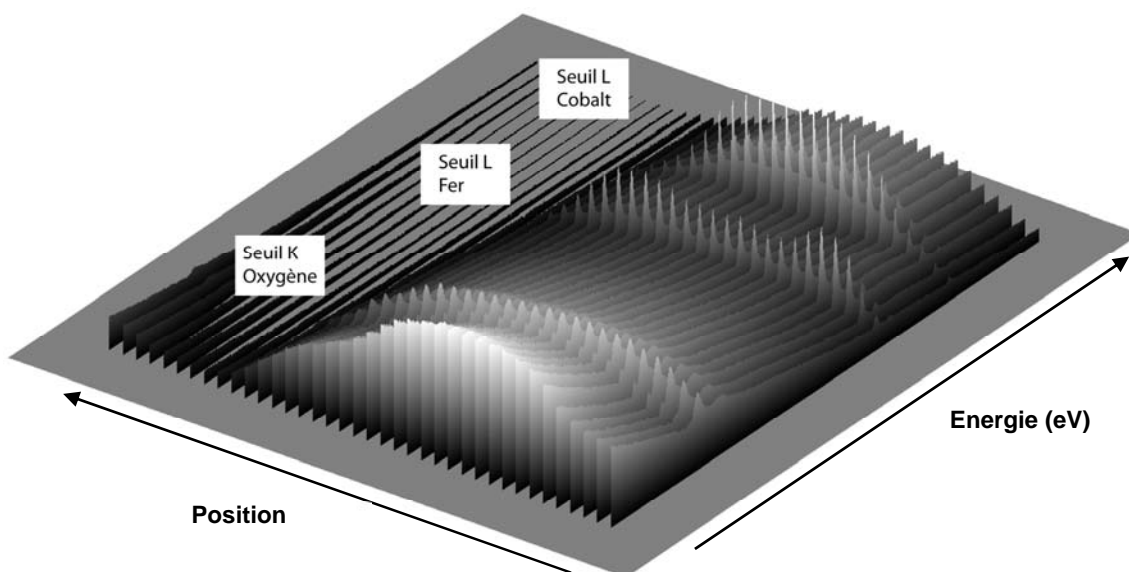


Figure IV.38 : Vue 3D des spectres EELS le long d'une coupe transverse d'un bâtonnet de l'échantillon [Co/Fe(3)].

La figure IV.39 présente l'image et le profil HAADF le long d'une coupe transverse d'un bâtonnet de cobalt de l'échantillon [Co/Fe(1)] ainsi que les densités surfaciques des trois éléments (O/Fe/Co) mesurées le long de cette même coupe transverse. Les profils des densités surfaciques montrent bien une structure cœur de cobalt - coquille de fer. Nous remarquons aussi un signal de l'oxygène assez faible et à peu près constant sur la zone analysée que ce soit sur ou hors du bâtonnet. Nous pouvons donc avancer dans ce cas un enrobage des bâtonnets de cobalt par du fer métallique avec simplement une oxydation de surface et non pas une couche d'oxyde cristallisée comme dans le paragraphe précédent. Ce résultat va dans le même sens que l'analyse du seuil K de l'oxygène.

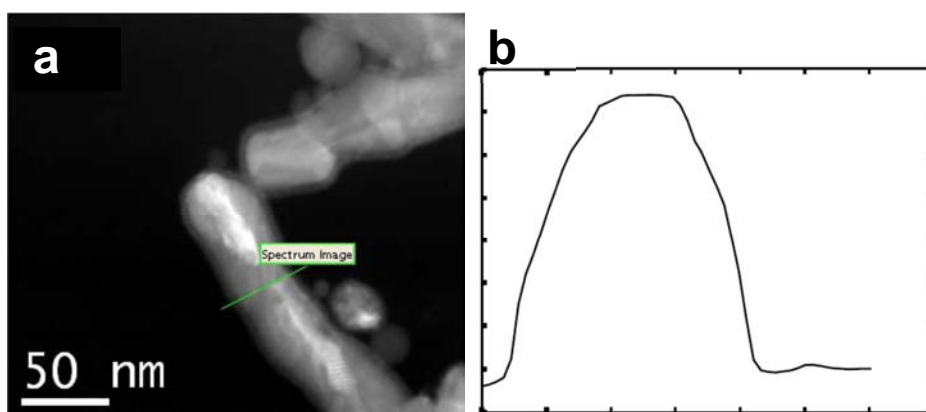
Pour étayer un peu plus cette hypothèse nous avons analysé les intensités relatives des seuils L_3 et L_2 du fer. En effet le rapport d'intensité L_3/L_2 dépend du degré d'oxydation du fer comme l'ont montré C. Colliex et al. [9]. Ce rapport augmente lorsque le degré d'oxydation de fer augmente et permet de distinguer le fer métallique de l'oxyde de fer FeO et des oxydes Fe_3O_4 ou encore Fe_2O_3 [9]. La figure IV.40

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

présente les densités surfaciques du fer et du cobalt mesurées avec une dispersion de 0,1 eV par canal sur la même zone que celle présentée à la figure IV.39. Cette analyse montre une coquille dissymétrique. L'analyse du rapport d'intensité a été faite sur la partie du profil où le fer est seul et pas en contact avec le cobalt (la modification d'environnement chimique pourrait modifier le rapport L_3/L_2). La valeur moyenne du rapport mesurée pour les spectres de 1 à 10 est de 3,02. Sur la grille de microscopie nous avons volontairement ajouté des nanocubes de fer préparés par voie organométallique et des nanoparticules d'oxyde de fer comme référence. La valeur du rapport L_3/L_2 mesurée sur un cube de fer est de 3.11 et celle mesurée sur une particule oxydée est de 4.5.

L'ensemble de ces analyses permet de conclure à un enrobage des bâtonnets de cobalt par du fer métallique et non pas par de l'oxyde de fer comme c'était le cas dans l'échantillon préparé en présence de tétradécanediol. En revanche ces analyses ne permettent pas de distinguer le fer métallique du carbure de fer Fe_5C_2 . La diffraction X a montré l'existence des deux phases au sein de l'échantillon. La spectroscopie EELS ne permet pas de localiser les grains de Fe et ceux de Fe_5C_2 .



Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

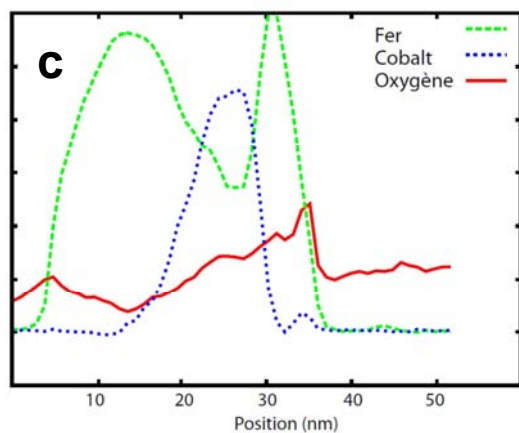


Figure IV.39 : Analyse EELS de l'échantillon [Co/Fe(1)] : (a) Image HAADF de la zone étudiée; (b) profil HAADF correspondant à la ligne analysée (profil calculé en considérant un contraste uniquement lié au numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon) ; (c) densité surfacique du fer, du cobalt et de l'oxygène mesurée le long de la coupe transverse du bâtonnet avec une dispersion de 0,3 eV par canal.

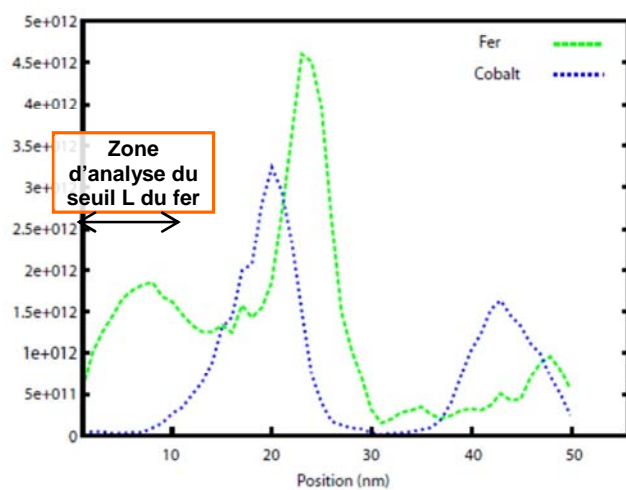


Figure IV.40 : Densité surfacique du fer et du cobalt mesurée le long de la coupe transverse du bâtonnet avec une dispersion de 0,1 eV par canal.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Plusieurs autres bâtonnets ont été analysés (Figure IV.41 ; Figure IV.42). Dans tous les cas le profil de composition relative fait ressortir une structure cœur de cobalt - coquille de fer. La densité surfacique de l'oxygène est à peu près constante sur les profils, hormis parfois en bord de bâtonnet, signe probable d'une oxydation superficielle. En revanche d'un bâtonnet à l'autre on a l'impression que le fer reste parfois en surface (Figure IV.41) alors que dans d'autre cas il diffuse dans le bâtonnet de cobalt (Figure IV.42)

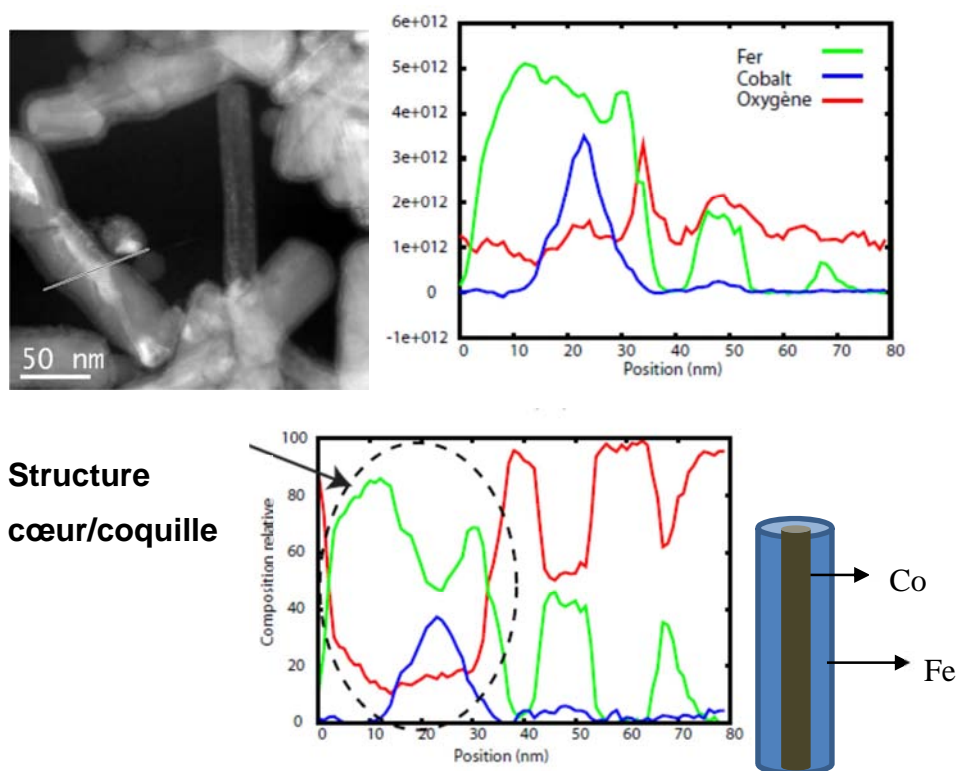


Figure IV.41 : (a) Image HAADF ; (b) profil des densités surfaciques O/Fe/Co le long de la ligne indiquée sur l'image HAADF ; (c) Composition relative O/Fe/Co le long de la même ligne.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

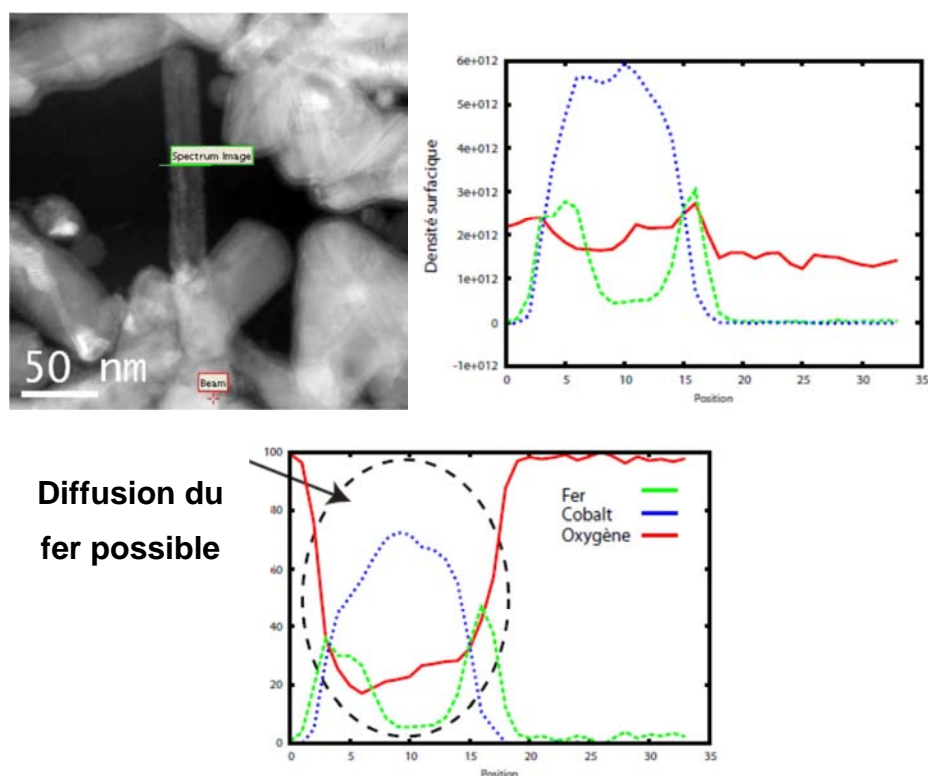


Figure IV.42 : (a) Image HAADF ; (b) profil des densités surfaciques O/Fe/Co le long de la ligne indiquée sur l'image HAADF ; (c) Composition relative O/Fe/Co le long de la même ligne.

IV.2.4. Bilan de la réaction des bâtonnets de cobalt avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine

La réaction des bâtonnets de cobalt avec 2 équivalents de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine à 300°C permet donc un enrobage des bâtonnets par une couche identifiée en spectroscopie EELS comme du fer métallique. La diffraction des rayons X de cet échantillon a montré une très faible quantité d'oxyde en accord avec la spectroscopie EELS mais aussi la présence de carbure de fer en plus des phases de cobalt hcp et de fer cc. La résolution énergétique du spectromètre EELS ne permet pas de distinguer le fer du carbure de fer. Nous concluons des bâtonnets de type cœur coquille enrobés de fer et de carbure de fer mais la localisation de chacune des deux phases d'enrobage sur les bâtonnets que nous avons formé n'est pas possible.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Deux résultats concordent pour dire que le rendement d'enrobage des bâtonnets est plus important que dans l'expérience avec le tétradécanediol :

- Dans l'oleylamine pure l'augmentation du diamètre moyen des bâtonnets est plus important malgré une densité plus importante du fer métallique (et du carbure) par rapport à l'oxyde de fer ;
- Le rapport Fe/Co dans la fraction riche en bâtonnets est plus élevé dans cette expérience que dans la précédente.

Comme dans l'expérience précédente la réaction de surface n'est effective que si une quantité suffisante de fer est introduite dans le milieu. Cette série d'expériences a aussi montré que la température devait atteindre 300°C pour que la réaction de la décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ produise un enrobage.

Chapitre IV

V. Enrobage de particules de cobalt par une couche de MgO.

V.1. Protocole expérimental

Nous avons vu au paragraphe III.3 de ce chapitre que des conditions favorables pour former MgO à partir de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ consistent à utiliser l'oleylamine pure comme solvant ou bien un mélange DBE/oleylamine/TeDD et à traiter la solution à 300°C. Nous avons conservé ces conditions opératoires.

Les expériences ont donc consisté à traiter une suspension de nanoparticules de cobalt dans une solution de $\text{Mg}(\text{acac})_2$. La solution $\text{MgO}(x)$ est chauffée à reflux jusqu'à 240°C sous bullage d'argon, puis jusqu'à 300°C sous atmosphère d'argon pendant une heure. Les particules de cobalt sont récupérées magnétiquement puis lavées 2 fois au toluène. L'excès de MgO reste en solution puisque MgO n'est pas magnétique.

V.2. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine pure

La première expérience a consisté à traiter des bâtonnets de cobalt (1,6 mmol de Co) avec 4,65 mmol de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans 20 ml d'oleylamine à 300°C.

Le diagramme de DRX (Figure IV.43) de la poudre de Co triée magnétiquement, montre la présence des 6 raies caractéristiques de Co hcp (jcpds n°96-901-0968) et la présence des 5 pics caractéristiques de MgO (jcpds n°00-045-0946).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

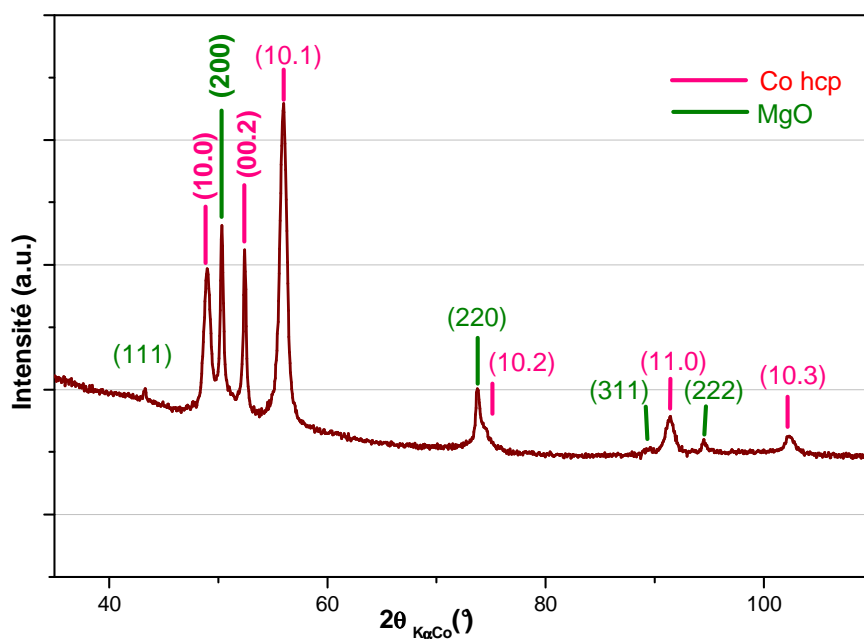


Figure IV.43 : Diagramme de diffraction X de nanobâtonnets de Co traités avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans d'oleylamine à $300^\circ C$ pendant une heure (fraction triée magnétiquement).

L'analyse des images de MET des nanoparticules de Co dans une solution oleylamine/ $Mg(acac)_2$ montrent que nous avons la formation de 2 populations de bâtonnets:

- Des bâtonnets de cobalt enrobés par une fine couche qui ressemble à une couche de carbone. (Figure IV.44-a).
- Des bâtonnets de cobalt enrobés par une couche épaisse pour donner une structure cœur/coquille (Figure IV.44-b).

En plus des bâtonnets nous observons aussi la précipitation de particules sphériques granuleuses qui ressemblent aux particules de MgO obtenues par décomposition de $Mg(acac)_2$ seul (cf. paragraphe III.3 de ce chapitre).

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

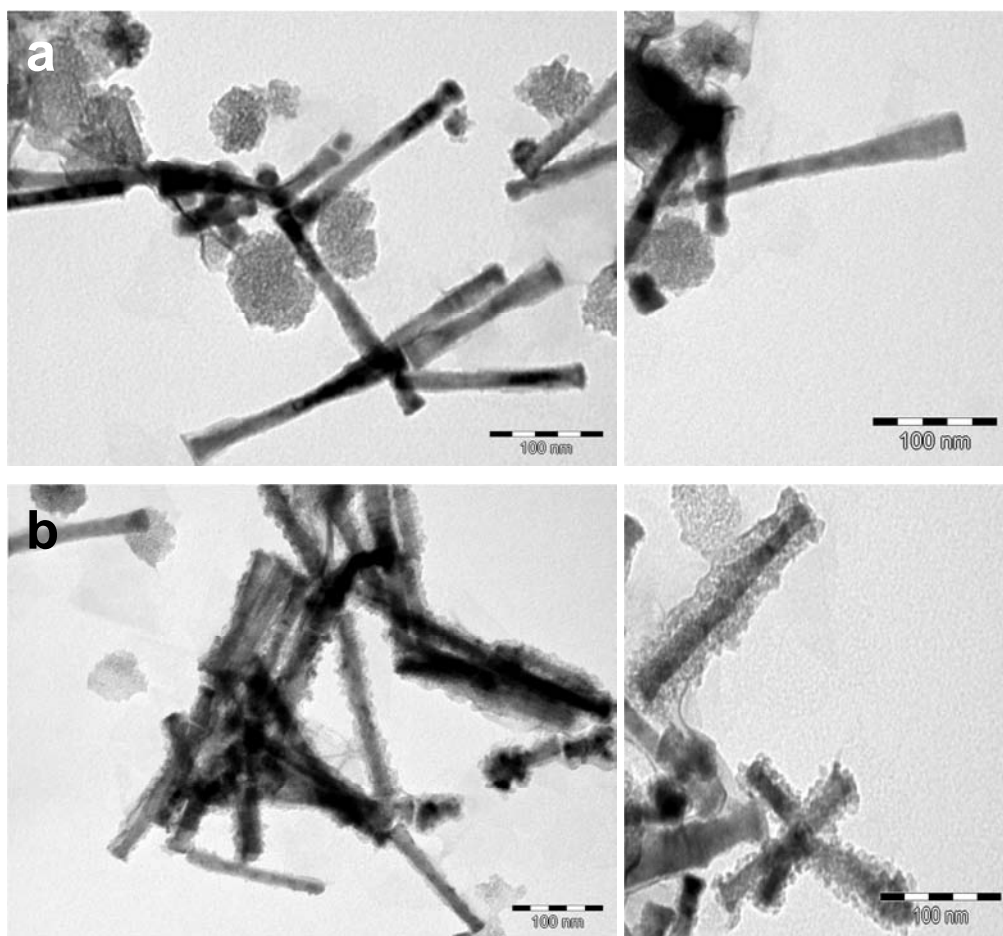


Figure IV. 44 : Image MET des bâtonnets de cobalt traités avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à $300^\circ C$ pendant 1h.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Pour vérifier l'hypothèse que les bâtonnets non enrobés par une couche épaisse contiennent bien du carbone, nous avons caractérisé la poudre de Co/MgO par spectroscopie Raman. Le spectre Raman (Figure IV.45) montre effectivement la présence du carbone caractérisé par les pics à 1320 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} .

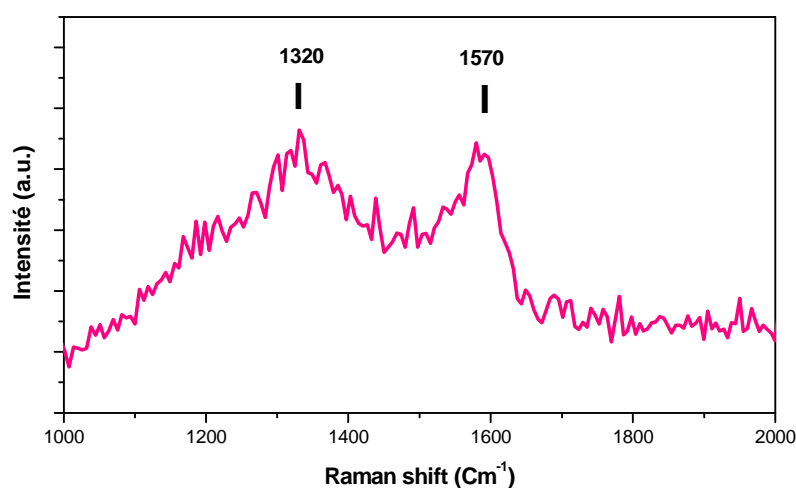


Figure IV.45 : Spectre RAMAN de bâtonnets de cobalt traités avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à 300°C pendant 1h.

Les images de microscopie électronique à haute résolution des bâtonnets enrobés avec une couche épaisse montrent que nous avons un cœur formé de Co hcp avec un axe de zone de $[2-1-10]$ (Figure IV.46) et une coquille qui cristallise avec une structure cubique à faces centrées et un paramètre proche de l'oxyde de magnésium MgO (Figure IV.47). Toutefois CoO et MgO ont la même structure et un paramètre de maille très proche. Il est donc difficile d'affirmer avec certitude que la coquille est bien de l'oxyde de magnésium.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

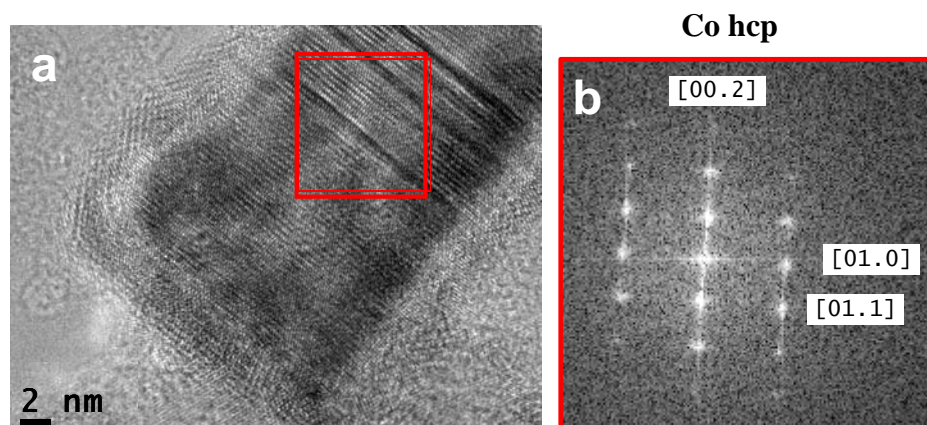


Figure IV.46 : (a) Image de microscopie de haute résolution d'un cœur de bâtonnet de Cobalt traité avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à $300^\circ C$ et (b) diagramme de diffraction calculé par la transformée de Fourier de la zone encadrée.

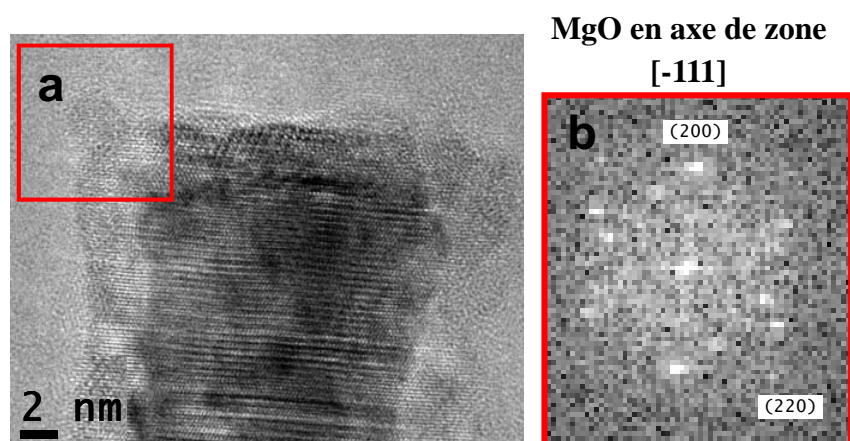


Figure IV.47 : (a) Image de microscopie de haute résolution d'une coquille d'un bâtonnet de cobalt traité avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à $300^\circ C$ et (b) diagramme de diffraction de la zone encadrée calculé à partie de la transformée de Fourier.

Pour préciser la nature de la couche formée autour des bâtonnets traités à $300^\circ C$ avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ nous avons fait des analyses chimiques locales en STEM/EELS. Cette étude a été réalisée par Pier Fazzini sur un microscope JEOL 2100F. L'analyse des différentes zones de la grille de microscopie permettent de mettre clairement en évidence que nous avons 2 populations sur la grille :

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

- Des bâtonnets enrobés d'une couche épaisse d'oxyde de magnésium (Figure IV.48) ;
- Des bâtonnets enrobés par une couche fine ne contenant pas de MgO (Figure IV.49), et dont nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une couche de carbone en tenant compte des analyses Raman.

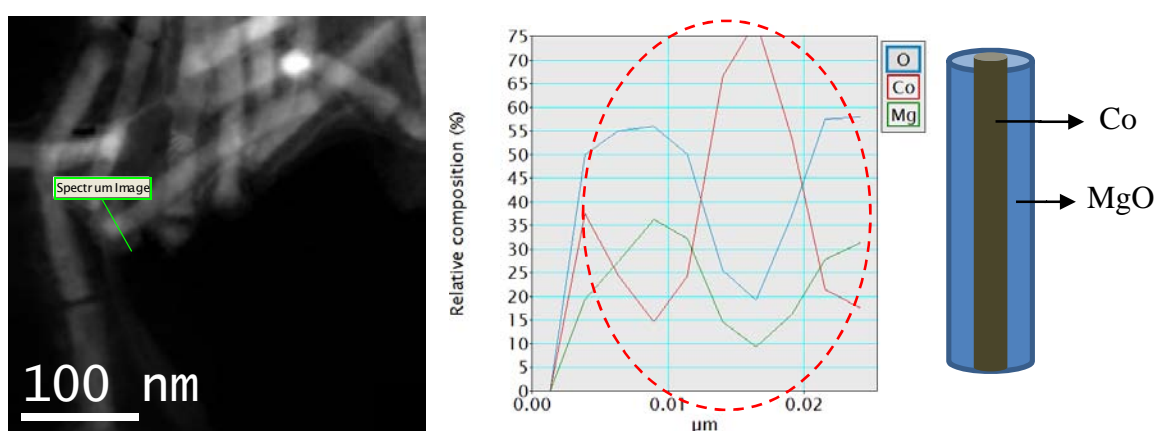


Figure IV.48 : Composition relative en éléments O/Mg/Co déduite des spectres EELS le long d'une coupe transverse d'un bâtonnet de cobalt traité avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à 300°C. Ce bâtonnet apparaît en imagerie MET et HAADF comme enrobé par une couche épaisse.

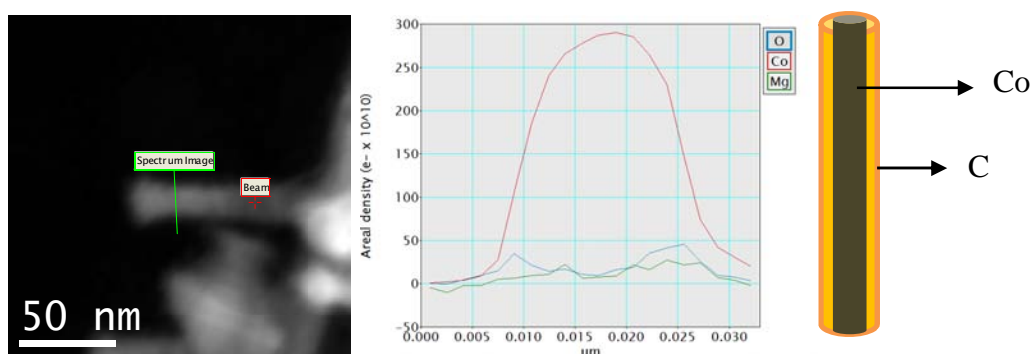


Figure IV.49 : Densités surfaciques des éléments O/Mg/Co déduites des spectres EELS le long d'une coupe transverse d'un bâtonnet de cobalt traité avec 3 équivalents de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à 300°C. Ce bâtonnet apparaît en imagerie MET et HAADF comme enrobé par une fine couche.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

V.3. Etude de l'enrobage de bâtonnets de cobalt par décomposition de $Mg(acac)_2$ dans une solution de TeDD/oleylamine dans le DBE

La deuxième expérience a consisté à traiter des bâtonnets de cobalt (1 mmol de Co) à 300°C avec 3 mmol de $Mg(acac)_2$ et de tétradécanediol dans 20 ml de dibenzyl éther contenant 2 ml d'oleylamine.

Les images MET de cet échantillon montrent que nous avons la formation de MgO à côté des nanoparticules de cobalt (Figure IV.50) et aucun enrobage n'est observé. C'est pourtant en utilisant des conditions analogues que Kim et al. ont décrit la formation de particules cœur/coquille FePt/Fe₃O₄/MgO [10].

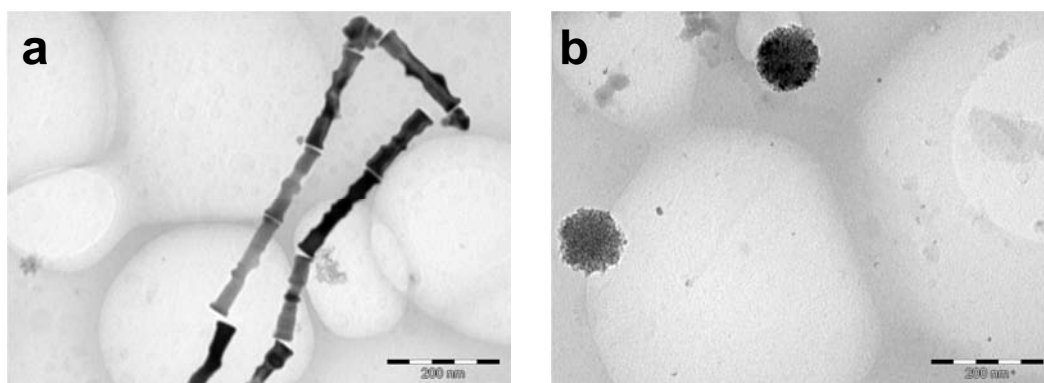


Figure IV.50 : Image MET des Nps de cobalt après décomposition de $Mg(acac)_2$ dans le DBE à 300°C pendant 1h(a) bâtonnets de cobalt et(b) des nanoparticules de MgO qui précipitent à côté.

V.4. Synthèse et discussion

Dans cette étude nous avons mis en évidence que l'enrobage de bâtonnets de cobalt par MgO en utilisant la décomposition de $Mg(acac)_2$ dans l'oleylamine à haute température est possible mais entre en compétition avec la décomposition d'espèces organiques du milieu réactionnel qui forme autour de certains bâtonnet une couche de carbone.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Les études préalables sur la décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine ont montré que l'oxyde de magnésium se forme à haute température : à 275°C nous observons un début de décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et c'est à 300°C que nous obtenons MgO . Le chapitre III a montré que la température de 300°C est suffisante pour décomposer la matière organique à la surface des nanobâtonnets de cobalt et former une couche de carbone amorphe.

La croissance de MgO autour des bâtonnets de cobalt est certainement favorisée par la présence d'une couche d'oxyde de cobalt, MgO et CoO ayant la même structure et des paramètres de maille très proches. Nous pouvons donc penser que la formation d'une couche de carbone amorphe autour de certains bâtonnets inhibe l'enrobage par le MgO .

Chapitre IV

VI. Conclusion sur l'enrobage de particules de cobalt en utilisant $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Mg}(\text{acac})_2$

Au cours de cette étude nous avons développé de nouvelles méthodes d'enrobage des nanobâtonnets de cobalt en exploitant la réactivité préalablement étudiée des acétylacétonates de fer et de magnésium dans des solvants polaires à haute température.

La décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en présence des bâtonnets de cobalt dans l'oleylamine permet ainsi, selon les conditions opératoires, un enrobage par une couche d'oxyde de fer ou par un mélange de fer métallique et de carbure de fer. L'oleylamine pure favorise l'enrobage par une couche métallique, alors que la présence de deux équivalents de tétradécanediol favorise une couche d'oxyde de fer. Dans les deux cas l'enrobage est continu et dense mais polycristallin. L'influence du tétradécanediol sur l'état d'oxydation de la couche d'enrobage est donc déterminante. D'après l'étude préliminaire sur la réactivité de l'acétylacétonate de fer seul, il ne semble pas jouer un rôle majeur sur la nature des particules obtenues, de l'oxyde de fer dans tous les cas, si ce n'est qu'il permet d'éviter la coalescence / agglomération de celles-ci. Il est possible cependant qu'il accélère la cinétique de réduction du $\text{Fe}(+\text{III})$ en $\text{Fe}(+\text{II})$ et donc la formation de l'oxyde. D'après l'étude rapportée au chapitre III, cette réaction de formation d'oxyde de fer est en compétition avec la décomposition de l'oleylamine en surface des bâtonnets, décomposition qui génère un environnement fortement réducteur. Ainsi, la présence de tétradécanediol pourrait favoriser cinétiquement la croissance d'une couche d'oxyde en prenant le pas sur la décomposition de l'oleylamine. Au contraire, sans le diol, c'est une réduction du $\text{Fe}(+\text{III})$ en fer métallique qui peut préférentiellement avoir lieu en surface des bâtonnets de cobalt réduits, réaction qui s'accompagne aussi d'une carburation du fer. Cette hypothèse est en accord avec les

Chapitre IV

différences de rendement observées : une formation rapide d'oxyde de fer favorise en effet une précipitation en solution dans sa compétition avec la réaction en surface des nano-bâtonnets. L'utilisation de précurseurs de fer stables à plus haute température pourrait être une solution pour améliorer le rendement d'enrobage. Dans le cas de la décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dans l'oleylamine, l'enrobage ne se fait pas de façon homogène sur tous les bâtonnets. En effet, la compétition entre la décomposition de l'oleylamine, initiant la croissance d'une couche de carbone, et la croissance de l'oxyde de magnésium en surface des bâtonnets est ici nettement mise en évidence. Alors que MgO peut pousser en épitaxie sur la couche de CoO, si celle-ci est réduite voire recouverte de carbone, la croissance d'une couche de cet oxyde en surface devient très défavorable. De plus, la différence de réactivité chimique entre les systèmes du fer et du magnésium empêche de bénéficier dans ce second cas de l'environnement réducteur en surface du cobalt pour former autre chose que de l'oxyde de magnésium. Le passage à un autre solvant ne se décomposant pas à 300°C semblait pouvoir résoudre cette inhomogénéité d'enrobage mais nous n'avons pas réussi à reproduire les expériences publiées par Kim et al. avec le dibenzyléther.

Comprendre l'origine de la différence de réactivité des bâtonnets de cobalt vis-à-vis de la décomposition du solvant ou de la croissance de MgO nécessitera des expériences complémentaires, notamment sur des bâtonnets oxydés sur différentes épaisseurs pour forcer la croissance épitaxiale.

L'étude des propriétés magnétiques des bâtonnets de cobalt enrobés d'une couche de fer ou d'oxyde de fer, elles-mêmes magnétiques, constitue une perspective importante à ces résultats. Nous nous attendons évidemment à une forte influence de la couche magnétique externe sur le comportement de l'aimantation du cœur de cobalt. En plus de la nature de la couche, l'investigation pourra également porter sur les épaisseurs différentes dont nous disposons déjà.

Il sera aussi intéressant de suivre l'évolution morphologique et structurale à haute température de ces bâtonnets pour déterminer si l'enrobage permet de repousser la température jusqu'à laquelle la morphologie anisotrope du bâtonnet est conservée. La

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

formation d'un alliage fer-cobalt par diffusion des 2 éléments sera aussi à envisager lors d'un traitement en température des bâtonnets de cobalt enrobés de fer métallique.

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

Bibliographie de chapitre IV

- [1] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3931.
- [2] A. C. S. Samia, K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, J. S. Jiang, S. D. Bader, X.-M. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 4126.
- [3] Y. Li, M. Afzaal and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 2175-2180
- [4] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angew. Chem.*, **116** (2004) 1135; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 1115
- [5] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S.X. Wang, and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 273-279.
- [6] H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 11458.
- [7] S. U. Son, I. K. Park, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Commun.* (2004) 778.
- [8] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Kim, J. Kim, K.W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 429
- [9] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 11402
- [10] Jaemin Kim, Chuanbing Rong, Youngmin Lee, J. Ping Liu, and Shouheng Sun *Chem. Mater.* **20** (2008) 7242

Chapitre IV

Enrobage de nanoparticules de cobalt par décomposition d'acétylacétonates métalliques

CHAPITRE V

SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ALCOXYDE D'ALUMINIUM & D'ALUMINE



Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

Plan du chapitre :

Chapitre V *Synthèse de nanoparticules* *d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine*

I. Introduction.....	233
II. Synthèse de nanoparticules d'oxydes à partir de nanoparticules d'alcoxydes.	235
III. Synthèse de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG)	236
III.1. Protocole expérimental	236
III.2. Morphologie des particules d'alcoxyde d'aluminium	236
III.3. Caractérisation de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG).....	239
III.3.1. Analyse par spectroscopie Infra rouge	239
III.3.2. Diffraction des Rayons X	240
III.3.3. RMN	241
III.3.3.1. RMN de la solution.	242
III.3.3.2. RMN du composé solide Al(EG).....	244
III.3.4. Analyse thermique.....	246
III.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des alcoxydes d'aluminium obtenus dans l'éthanol.....	247
III.4.1. Influence de la concentration de l'hydroxyde de sodium.....	247
III.4.2. Influence de la concentration d'Al(acac) ₃	247
III.4.3. Recristallisation de l'Al(EG).....	249
III.4.4. Température de cristallisation de Al(EG).....	250
III.4.4.1. Morphologie de Al(EG).....	250
III.4.4.2. Diffraction des Rayons X.....	253
III.5. Discussion finale.....	254
IV. De l'alcoxyde Al(EG) à l'oxyde d'aluminium Al₂O₃.....	255
IV.1. Calcination de Al(EG).....	256
IV.2. L'Infra rouge	257
IV.3. Diffraction des rayons X	258

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

IV.4. RMN.....	259
IV.5. Image MET.....	261
IV.6. Adsorption de diazote.....	263
IV.6.1. Les isothermes d'adsorption.....	263
IV.6.2. Cycle d'hystérésis	265
IV.6.3. Partie expérimentale	267
IV.7. Discussion finale.	270
V. Conclusion du chapitre V.....	271
Référence bibliographiques du chapitre V.....	273

I. Introduction

Dans le chapitre IV nous avons vu que nous pouvions obtenir facilement l'oxyde de fer par décomposition $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans des solvants organiques à haute température. L'obtention de l'oxyde de magnésium par décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ dépend de plusieurs facteurs : une température très élevée est nécessaire pour la formation de MgO alors que la présence d'un diol (TeDD) dans le milieu réactionnel empêche la formation de l'oxyde et favorise la formation d'un alcoxyde de magnésium stable même à très hautes températures.

La décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans les conditions de formation de MgO dans un solvant organique à haute température a donné un composé amorphe difficile à caractériser. En revanche nous avons observé dans ces études préliminaires la possibilité de synthétiser un certain nombre d'alcoxydes d'aluminium par réaction de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans des solutions basiques de diols, comme l'éthanediol, le 1,2 propane diol ou des α -diols avec des chaînes latérales plus longues, et dont certains cristallisent naturellement sous forme de nanoparticules.

Les particules avec les morphologies les plus originales ont été observées avec l'alcoxyde d'aluminium qui se forme avec le 1,2 éthanediol, notre étude sera essentiellement consacrée sur la décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans l'éthanediol.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à décrire la nature et la morphologie cet alcoxyde d'aluminium qui sera noté $\text{Al}(\text{EG})$. Cet alcoxyde a ensuite été chauffé à différentes températures pour former de l'alumine. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du passage de l'alcoxyde à l'oxyde et à décrire les évolutions morphologiques, structurales et texturales des particules avec la température.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

Cette étude s'inscrit dans une démarche développée par d'autres équipes qui consiste à synthétiser des nanoparticules d'alcoxydes métalliques comme précurseurs de nanoparticules d'oxydes pour en tirer une morphologie ou un état de division particulier. Cette démarche a été mise en œuvre pour un certain nombre d'oxyde des métaux de transitions ou des métaux lourds mais à notre connaissance n'avait pas été étudiée pour les nanoparticules d'alumine.

II. Synthèse de nanoparticules d'oxydes à partir de nanoparticules d'alcoxydes

La voie polyol qui consiste à synthétiser l'alcoxyde métallique d'un diol puis à utiliser cet alcoxyde comme précurseur de l'oxyde est une voie alternative à la synthèse glycothermale pour préparer des oxydes métalliques finement divisés et de morphologies originales. Cette voie a été développée par D. Larcher [1] pour la synthèse de nanopoudres de Co_3O_4 et de Mn_3O_4 pour une utilisation comme matériaux pour batteries. Il a notamment montré que la taille des cristallites de l'oxyde final dépend de la nature du polyol utilisé. La voie polyol a permis notamment de synthétiser des sphères creuses de Co_3O_4 à partir de l'alcoxyde avec l'éthylène glycol $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ obtenu sous forme de particules présentant une microstructure hiérarchisée (particules sous forme de fleur) [2]. Cette voie est généralisable aux oxydes de fer, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3], et de cuivre CuO [4] en partant des alcoxydes respectifs formés avec l'éthanediol, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ et $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$. Ces particules en forme de fleurs avec une structure dite hiérarchisée correspondent à une morphologie rencontrée lors de la précipitation de phases lamellaires comme c'est le cas avec les alcoxydes des cations divalents avec l'éthanediol $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ dont la structure dérive de celle de la brucite [5], à condition d'en maîtriser les conditions de croissance [2]. De telles morphologies ont aussi été rencontrées lors de la préparation d'hydroxydes lamellaires dans l'éthylène glycol [6,7], ou dans des mélanges eau-polyol [8].

Cette voie polyol peut aussi être intéressante pour synthétiser des nanoparticules anisotropes. Il a été montré récemment que l'alcoxy-acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ préparé dans l'éthanediol est un précurseur pour la synthèse de nanobâtonnets d'oxyde de nickel [9] et nanotubes creux de NiO avec une structure hiérarchisée [10]. De même des alcoxydes avec l'éthanediol se sont révélés être des excellents précurseurs de nanofils d'oxydes de TiO_2 , In_2O_3 , SnO_2 et PbO [11].

III. Synthèse de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG)

III.1. Protocole expérimental

L'alcoxyde d'aluminium Al(EG) a été préparé en chauffant une suspension d'acétylacétonate d'aluminium, $\text{Al}(\text{acac})_3$ (0,08 M) et l'hydroxyde de sodium (0,08M) dans 80 ml d'éthanol. La suspension est chauffée dans un quadricol surmonté d'un réfrigérant sous agitation mécanique et sous flux d'argon. Le mélange est chauffé jusqu'à 180°C avec une montée de température de 5°C.min⁻¹. Le mélange est laissé à la température de palier de 180°C pendant 30 min. La solution est ensuite refroidie pendant 2 jours à température ambiante puis centrifugée. Le produit solide récupéré est lavé à l'éthanol absolu et séché dans une étuve à 50°C.

Dans une première partie de cette étude, nous avons caractérisé ce composé Al(EG). Dans une seconde partie, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur la morphologie des particules de Al(EG):

- la basicité du milieu (définie par $b = [\text{NaOH}]/[\text{Al}^{3+}]$);
- la concentration de Al^{3+} ;
- la recristallisation de l'alcoxyde d'aluminium dans différents solvants.
- Enfin nous avons étudié l'influence de la température de réaction sur la nature de l'alcoxyde formé.

III.2. Morphologie des particules d'alcoxyde d'aluminium

Pour la préparation des grilles de MET nous avons dispersé l'alcoxyde d'aluminium séché à 50°C dans l'éthanol absolu. La microscopie électronique à basse résolution montre que la poudre est constituée de particules aciculaires de diamètre moyen 50 nm et de longueur variable entre 1 et 10 µm (Figure V.1). Les images de microscopie à balayage montrent des particules sous forme de nano filaments ou bien

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

sous forme de particules tubulaires qui pourraient être formées d'un ensemble de feuillets enroulés (Figure V.2).

Les images en haute résolution montrent des particules tubulaires qui pourraient être formées d'un ensemble de feuillets enroulés. Par endroit la morphologie est plus proche de rubans que de tubes. La faible densité électronique du composé empêche cependant une description précise de la morphologie des particules (Figure V.3).

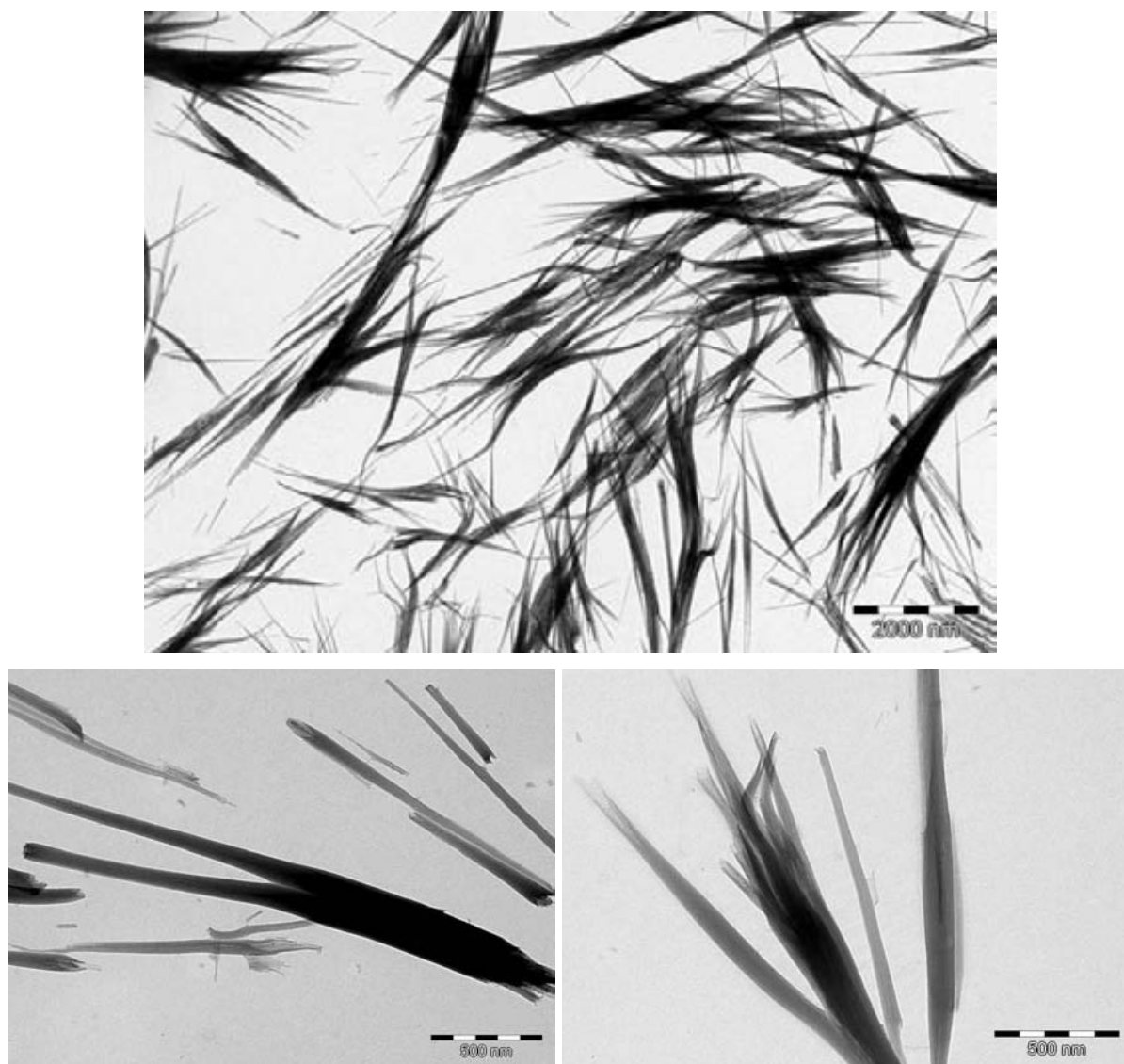


Figure V.1 : Clichés de microscopie électronique en transmission de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG) préparé par décomposition de $Al(acac)_3$ dans une solution basique de l'éthanediol.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

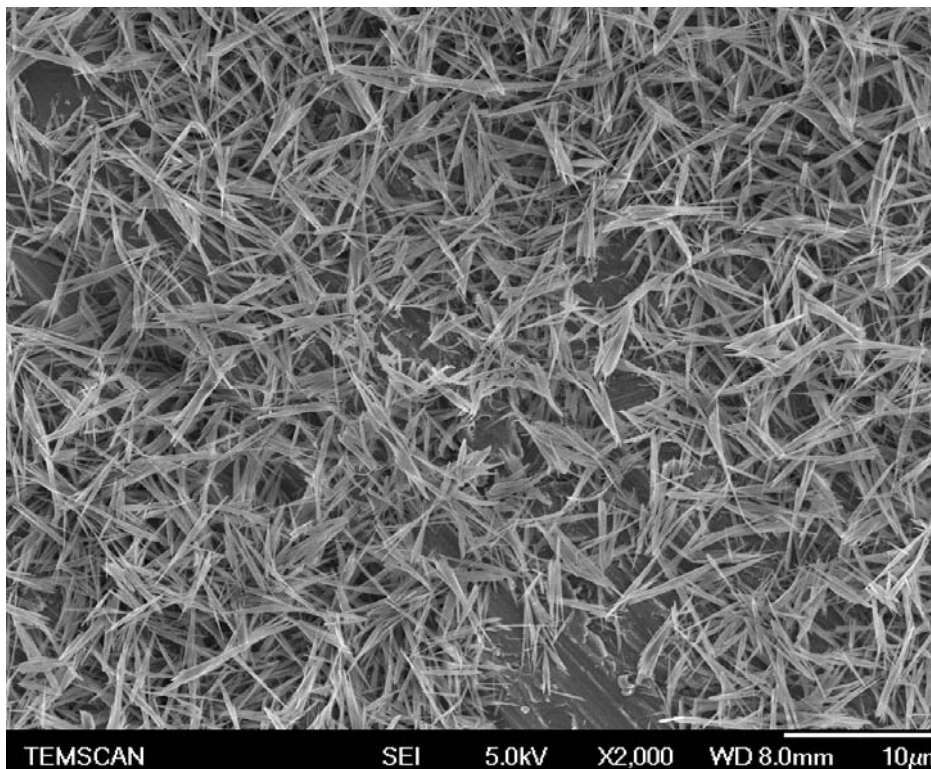


Figure V.2 : Clichés de microscopie à balayage l'alcoxyde d'aluminium Al(EG) préparé par décomposition de $Al(acac)_3$ dans une solution basique de l'éthanediol.

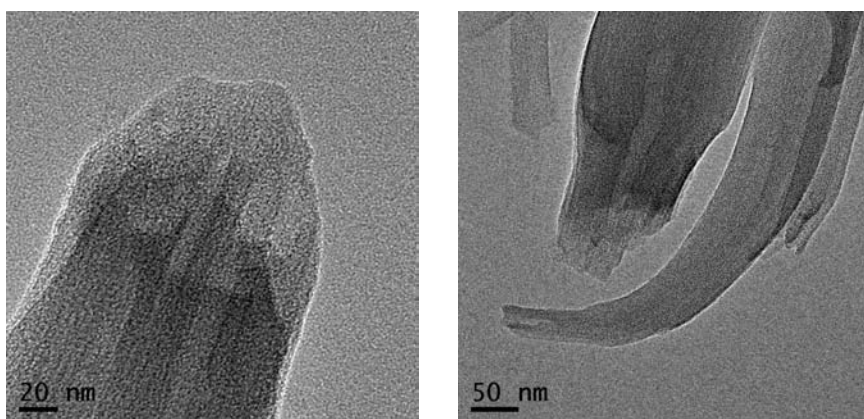


Figure V.3 : Clichés de microscopie électronique à haute résolution de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG) préparé par décomposition de $Al(acac)_3$ dans une solution basique de l'éthanediol.

Chapitre V

III.3. Caractérisation de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG)

III.3.1. Analyse par spectroscopie Infra rouge

Le spectre IR de l'alcoxyde d'aluminium ne présente pas les pics caractéristiques du ligand « acac » à 1580 et 1520 cm^{-1} (Figure V.4). Il montre en revanche la présence d'éthanol dont la vibration d'élongation C-O caractéristique se situe à 1073 cm^{-1} . Nous observons aussi une bande large centrée autour de 3320 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de groupes O-H engagés dans des liaisons hydrogènes et les bandes de vibrations d'élongation C-H des groupes CH_2 de l'éthanol. La comparaison des vibrations symétriques et antisymétriques des groupes C-H dans l'éthanol liquide et l'alcoxyde montre un dédoublement et un décalage de ces bandes (la vibration ν_{as} située à 2937 cm^{-1} dans l'éthanol liquide éclate en deux bandes situées à 2951 et 2918 cm^{-1} dans l'alcoxyde; la vibration ν_{s} située à 2874 cm^{-1} se décale à 2861 cm^{-1}). Cette propriété indique que les molécules d'éthanol chélatent les atomes d'aluminium dans l'alcoxyde. Une observation identique a été faite sur le spectre infra-rouge de l'alcoxyde $\text{Co}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O})$ [12]. La spectroscopie infrarouge confirme donc la substitution totale du ligand « acac » par l'éthanol dans le composé formé. Elle est en accord avec une formule contenant des anions éthanol partiellement déprotonés.

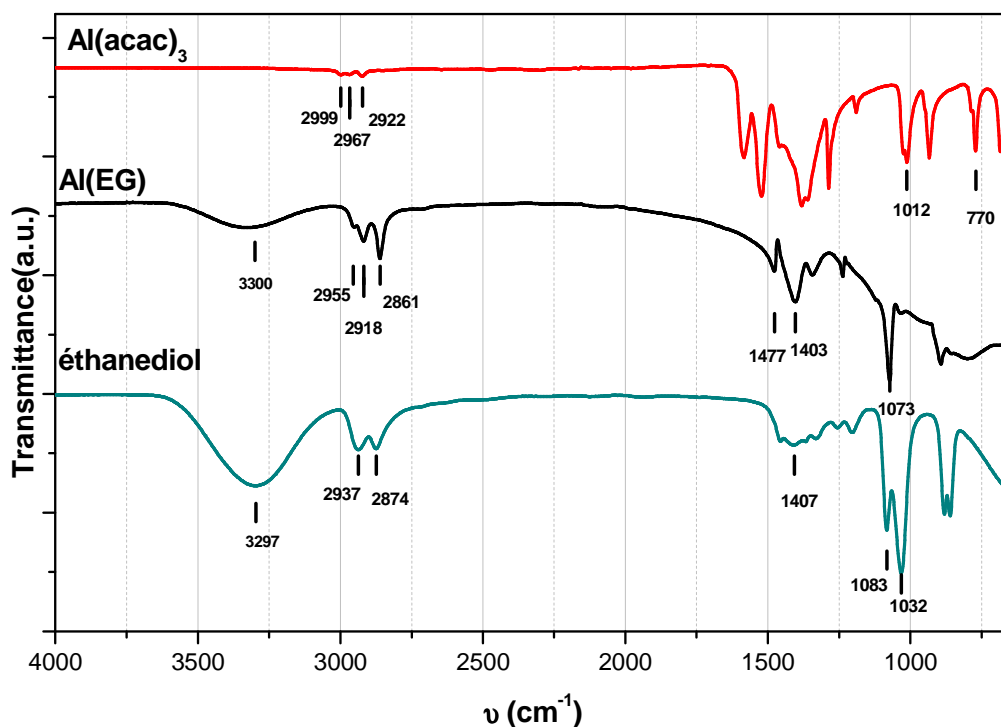


Figure V.4 : Spectres infra-rouge : $Al(acac)_3$, la poudre séché à $50^\circ C$ de $Al(EG)$ préparé par décomposition de $Al(acac)_3$ dans une solution basique de l'éthanediol, éthanediol liquide.

III.3.2. Diffraction des Rayons X

Le diagramme de poudre de l'alcoxyde d'aluminium $Al(EG)$ présente une série de pics bien définis et notamment un pic intense correspondant à une distance réticulaire de $6,44 \text{ \AA}$ (Figure V.5). En dépit de sa morphologie inhabituelle l'alcoxyde d'aluminium est donc un composé bien cristallisé. La résolution structurale du composé n'a cependant pas été possible pour l'instant.

Nous pouvons toutefois exclure une relation structurale avec la boehmite contrairement à ce qui avait été mis en évidence sur la famille de composés obtenus par synthèse glycothermale dans les diols [21,13]. Le composé d'intercalation décrit par Inoue de formule $AlO(OCH_2CH_2OH)_{0,31}(OH)_{0,69}$, dont la structure est dérivée de la boehmite avec une distance interfeuille de $11,6 \text{ \AA}$ en accord avec la présence d'anions éthylène glycolates intercalés, présente un diagramme de diffraction très différent.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

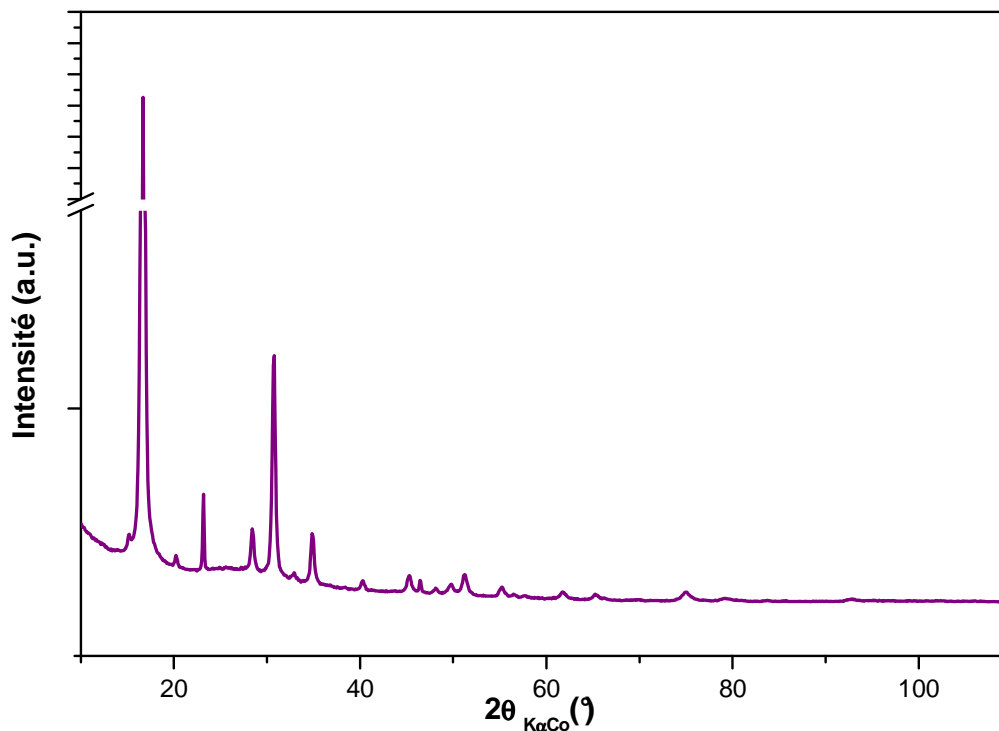


Figure V.5 : Diagramme de diffraction X de la poudre séchée à 50°C de Al(EG) préparé par décomposition de Al(acac)₃ dans une solution basique de l'éthanediol

III.3.3. RMN

La RMN de l'aluminium (²⁷Al de spin nucléaire 1/2) se caractérise par une forte dépendance de son déplacement chimique vis-à-vis de sa coordination, et permet notamment de distinguer entre sites octaédrique et tétraédrique dans un environnement riche en atomes d'oxygène [14]. Suite aux travaux de Muller et al [15], la RMN de l'aluminium à l'état solide a été qualitativement, et dans certains cas quantitativement [16], utilisée pour déterminer la proportion entre ⁶Al octaédrique et ⁴Al tétraédrique dans un même échantillon.

Les sites ⁶Al ont des déplacements chimiques compris entre 10 et 20 ppm, et les ⁴Al, des déplacements chimiques entre 50 et 80 ppm [14]. Quelques matériaux donnent un signal entre 30 et 45 ppm, indiquant la présence de sites ⁴Al désordonnés

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

ou bien de sites ^{51}Al [17]. Plusieurs études ont reporté la caractérisation des sites ^{41}Al , ^{51}Al , ^{61}Al , les déplacements chimiques entre 31 et 37 ppm ont été affectés à l'aluminium penta-coordonnée [18]. Fitzgerald et al. ont également reporté sur le spectre RMN ^{27}Al de pyrophyllite et de pyrophyllite deshydroxylate dans des conditions spécifiques, la présence de sites ^{51}Al avec un déplacement chimique de 29 ppm [19].

Les spectres RMN sont enregistrés à la fois en solution et en phase solide sur le précipité blanc obtenu en fin de réaction. Ceci permet de suite l'évolution du précurseur $\text{Al}(\text{acac})_3$ au cours du temps et de caractériser le produit formé $\text{Al}(\text{EG})$.

III.3.3.1. RMN de la solution.

A la fin de la réaction de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans l'éthanol, une solution transparente est obtenue, le produit blanc de l'alcoxyde d'aluminium précipite au cours de temps, nous avons suivi par RMN la formation de l'alcoxyde $\text{Al}(\text{EG})$. Le spectre RMN ^{13}C montre 2 pics de déplacement chimique $\delta = 179,49$ et $172,41$ ppm (Figure V.6) caractéristique des atomes de carbone des groupes COO , la présence de CH_3 avec des déplacements chimiques $\delta = 23,6$ et $30,25$ ppm est aussi observé, et le groupement CH_2 est mis en évidence par les pics à $\delta = 66$ et $59,8$ ppm.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

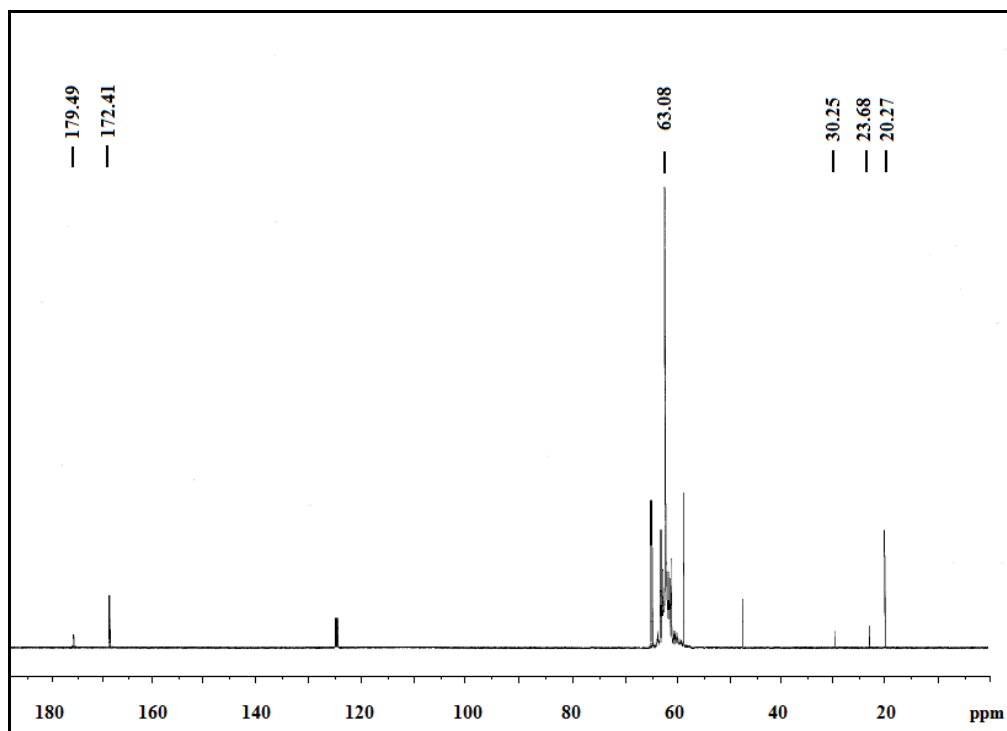


Figure V.6 : Spectres RMN (éthanediol/THF- d_8) ^{13}C , de la solution à la fin de la réaction de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique de l'éthanediol à 180°C pendant 30 min.

Le spectre RMN (Figure V.7) du noyau ^{27}Al montre que le pic de déplacement chimique $\delta = 17$ ppm diminue au cours de temps indiquant que l'aluminium dans la solution diminue en faveur de la formation de précipité blanc de $\text{Al}(\text{EG})$. Nous pouvons attribuer ce pic situé à 17 ppm à l'alcoxyde soluble dans la solution de formule moléculaire :

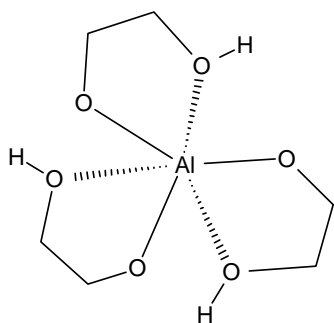


Schéma V.1 : formule moléculaire de l'alcoxyde d'aluminium.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

Le déplacement chimique à 8ppm reste constant au cours de temps et peut être attribué à de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ [20] ou des composés intermédiaires dans lesquels un ou deux OH^- sont substitués par un éthanediol déprotoné ; les hydroxydes OH^- proviennent de l'hydroxyde de sodium NaOH présent dans la solution. L'intensité du signal diminue car l'aluminium présent en solution précipite au fur et à mesure pour former $\text{Al}(\text{EG})$.

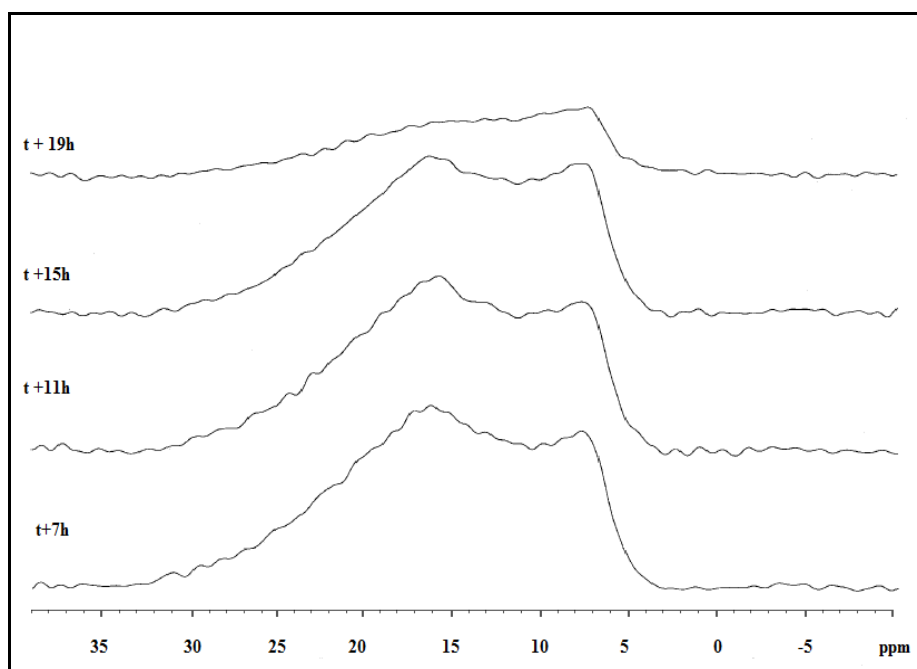


Figure V.7 : Spectres RMN (éthanediol/ THF-d_8) ^{27}Al , suivie cinétique de la précipitation de $\text{Al}(\text{EG})$ à partir de la décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique de l'éthanediol à 180°C pendant 30 min.

III.3.3.2. RMN du composé solide $\text{Al}(\text{EG})$.

Le spectre RMN du noyau ^{27}Al montre un pic unique de déplacement chimique $\delta = 22$ ppm (Figure V.8). Cette valeur de déplacement chimique rend compte d'atomes d'aluminium hexa-coordonnés semblable à ceux enregistrés sur les glycolates présentant une structure dérivée de la boehmite décrits par Inoue et collaborateurs [21]. En effet, dans les glycolates obtenus par synthèse glycothermale les spectres RMN du

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

noyau ^{27}Al montraient des atomes d'aluminium principalement en site octaédrique de déplacement chimique entre 10 et 20 ppm.

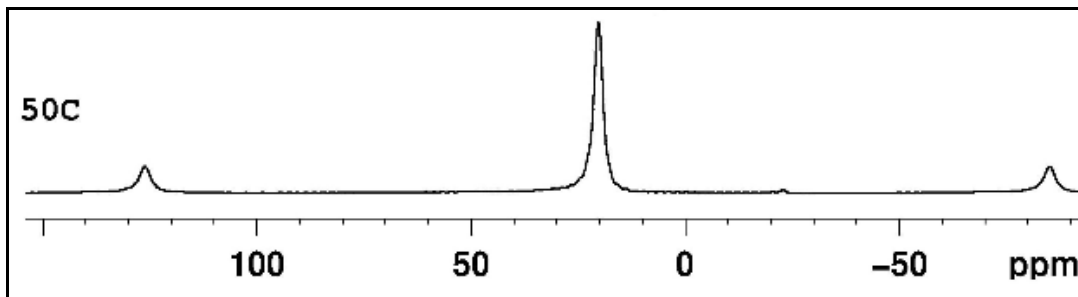


Figure V.8 : Spectres RMN MAS ^{27}Al , de la poudre Al(EG) synthétisée à partir de la décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique de l'éthanediol à 180°C pendant 30 min.

Le spectre RMN ^{13}C montre un pic principal de déplacement chimique $\delta = 60$ ppm (Figure V.9) caractéristique des atomes de carbone des groupes $\text{H}_2\text{C-O}$ de l'éthanediol [21].

Un épaulement de faible intensité de déplacement chimique $\delta = 59$ ppm est aussi observé qui pourrait correspondre aux atomes de carbone de groupes HO-CH_2 . Le spectre RMN ^1H -MAS n'a pour l'instant pas apporté d'information nette sur la présence de groupement $-\text{OH}$ et leur éventuelle implication dans des liaisons hydrogène.

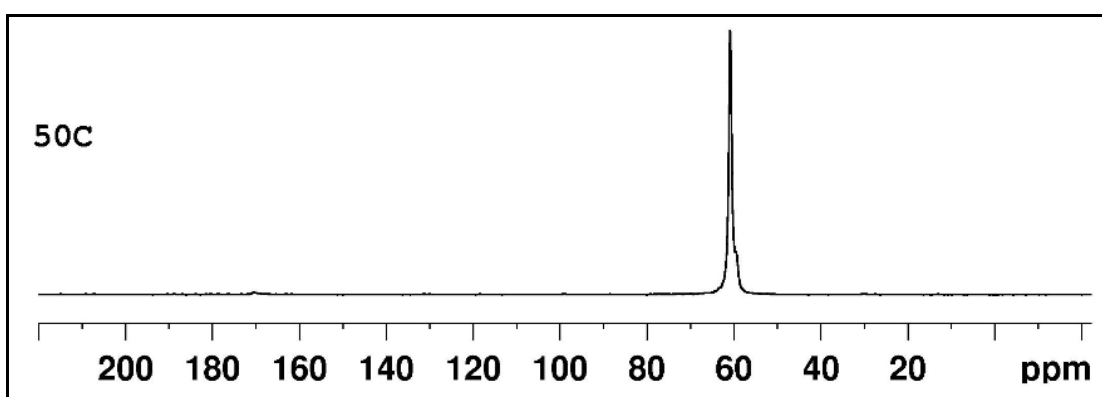


Figure V.9 : Spectres RMN MAS ^{13}C , de la poudre Al(EG) synthétisée à partir de la décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique d'éthanediol à 180°C pendant 30 min.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

III.3.4. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique du composé obtenu à partir d'une concentration de 0,08 M montre trois pertes de masse ; à 150°C (2,5%), à 240°C (42,5 %) et à 330°C (28,2%) (Figure V.10). La masse molaire du composé calculée à partir de la perte de masse relative totale à 1100°C (73,2%) est de 190,2 g.mol⁻¹. Ce résultat indique que le composé formé est très différent de l'acétylacétonate de départ (M = 324 g.mol⁻¹). Il indique la substitution du ligand acac par l'éthanediol partiellement ou complètement déprotoné. Les masses molaires théoriques des alcoxydes de formule Al(OCH₂-CH₂O)_{1,5} et Al(OCH₂-CH₂OH)₃ valent respectivement 120 g.mol⁻¹ et 210 g.mol⁻¹. Pour Al(O-CH₂-CH₂-OH)₃ la perte de masse attendue est de 76,3% proche des 73,2% mesurés expérimentalement. La perte des masses molaires nous conduit donc à proposer la formule moléculaire d'un aluminium liée à 3 molécules de diol une fois déprotonées : Al(O-CH₂-CH₂-OH)₃.

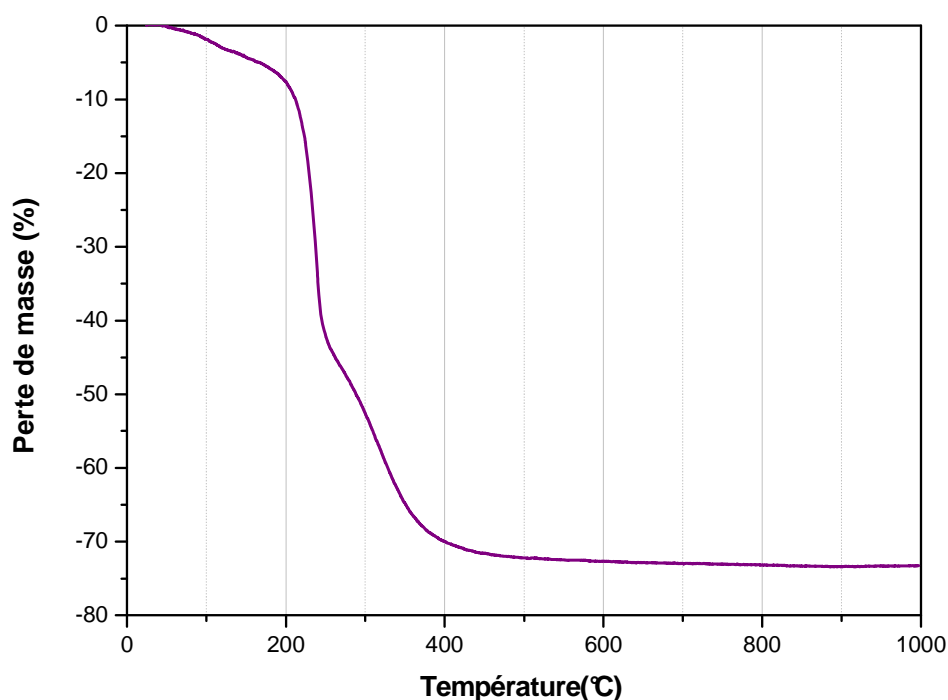


Figure V.10 : Analyse thermogravimétrique du composé Al(EG) synthétisé à partir de la décomposition de Al(acac)₃ dans une solution basique de l'éthanediol.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

III.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la nature et la morphologie des alcoxydes d'aluminium obtenus dans l'éthanediol.

III.4.1. Influence de la concentration de l'hydroxyde de sodium

Afin de comprendre l'influence de la basicité du milieu sur la morphologie des particules, nous avons augmenté la concentration d'hydroxyde de sodium d'un facteur de 6 par rapport à la valeur de 0,08M utilisée dans le paragraphe précédent, Nous observons que les feuillets enroulés deviennent plus gros avec un diamètre moyen de 200 nm et des longueurs variant entre 5 et 20 μm . (Figure V.11)

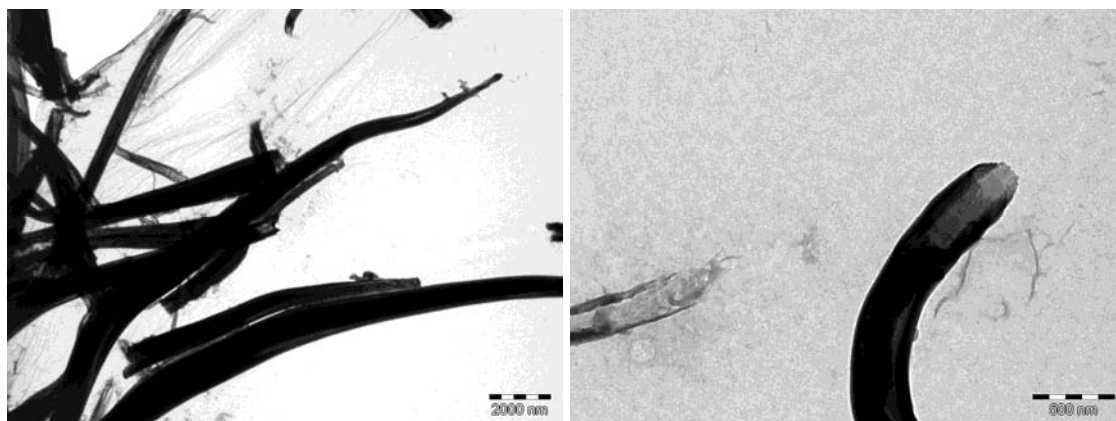


Figure V.11 : Clichés de microscopie électronique en transmission de Al(EG) préparé avec 0,5M de soude.

III.4.2. Influence de la concentration d'Al(acac)₃

Une évolution de la forme des particules Al(EG) a été observé avec le changement de la concentration de Al(acac)₃ utilisée, en gardant la basicité « b=1 »

- Pour des faibles concentrations de l'ordre de 0,02 M d'Al³⁺ la morphologie change dans le sens d'augmentation de longueur des feuillets enroulés jusqu'à 10 μm en moyenne, en gardant le même diamètre moyen de 50nm. (Figure V.12-a,b)

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

- Pour des concentrations de l'ordre de 0,24 M d' Al^{3+} , à côté des filaments nous remarquons des petits agglomérats. (Figure V.12-c,d)
- Pour des concentrations plus élevée de l'ordre de 0,8 M d' Al^{3+} la morphologie évolue pour donner des agglomérats. (Figure V.12-e,f)

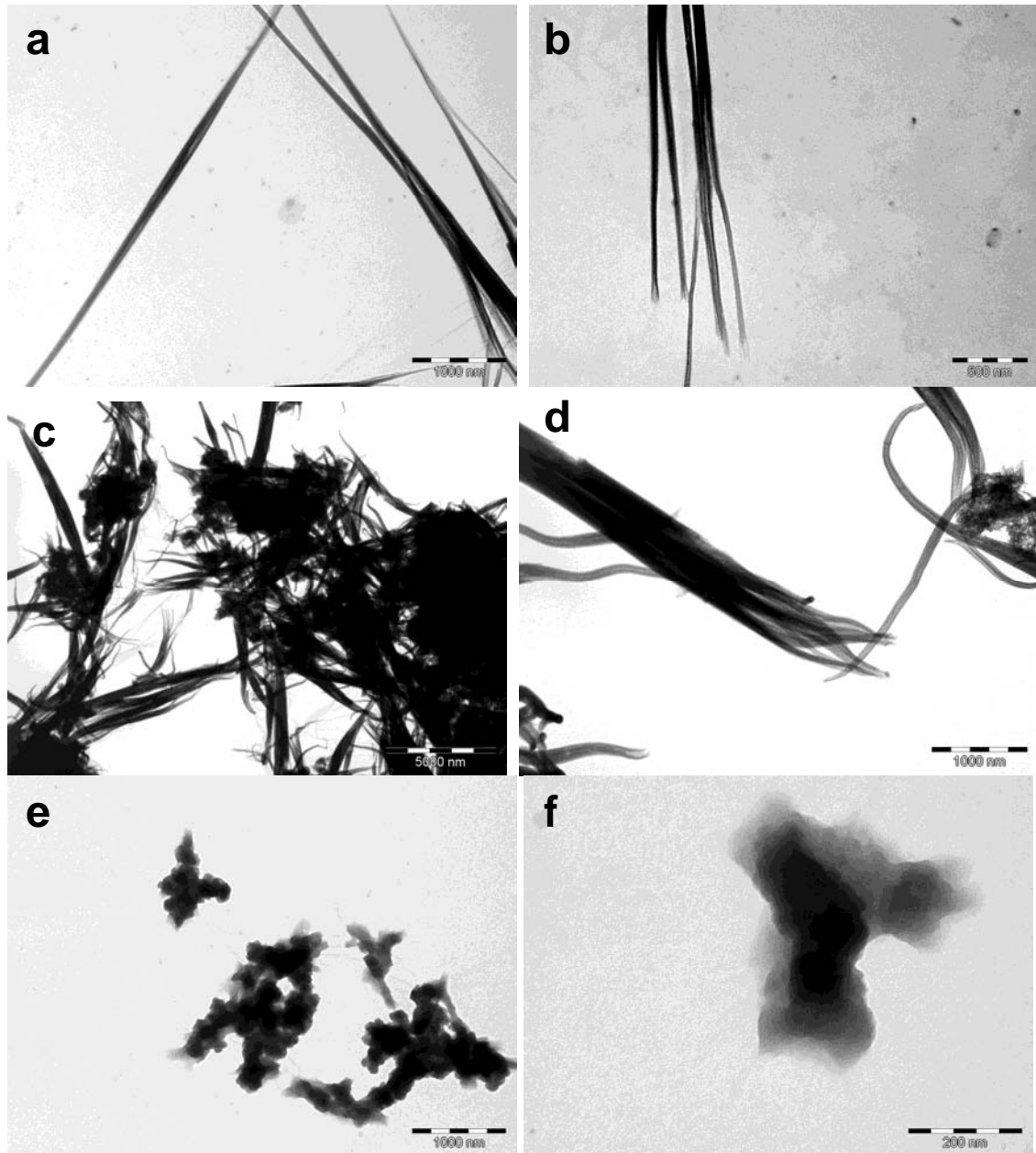


Figure V.12: Clichés de microscopie électronique en transmission du composé $Al(EG)$ synthétisé avec les concentrations $[Al^{3+}] = 0,02M$ (a) et (b); $[Al^{3+}] = 0,24M$ (c) et (d); $[Al^{3+}] = 0,8M$ (e) et (f).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

III.4.3. Recristallisation de l'Al(EG)

Les particules d'Al(EG) formées sont solubles dans le milieu de croissance chauffé à nouveau à 180°C. La recristallisation qui s'opère lors du refroidissement mène à des particules qui conservent un rapport d'aspect élevé mais avec un diamètre supérieur, compris entre 200 et 500 nm. La microscopie électronique montre que ces particules sont creuses (Figure V.13-a,b). La recristallisation de la poudre dans l'éthanediol pur donne plutôt des filaments d'une longueur micrométrique (Figure V.13-c,d).

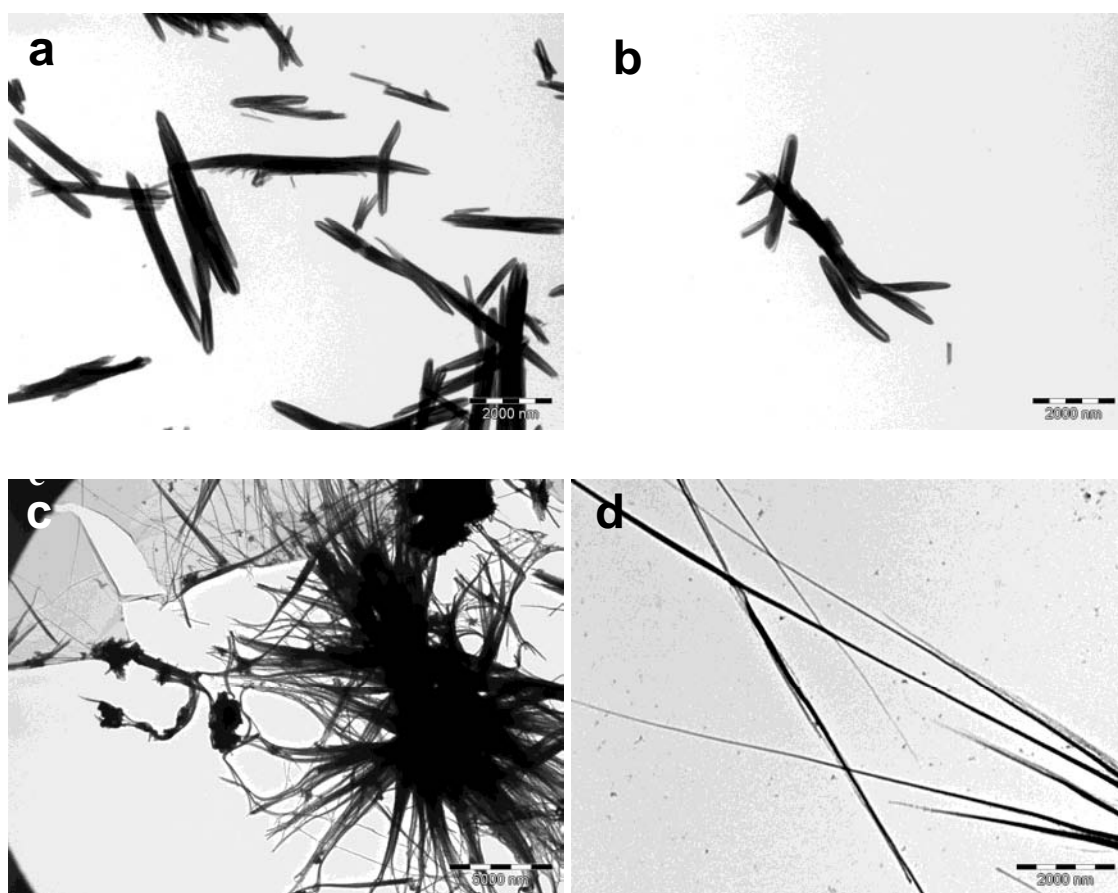


Figure V.13 : Clichés de microscopie électronique en transmission de l'alcoxyde d'aluminium recristallisée dans le milieu de croissance (a) et (b) ; poudre recristallisée dans l'éthanediol (c) et (d).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

III.4.4. Température de cristallisation de Al(EG)

III.4.4.1. Morphologie de Al(EG)

Afin de comprendre l'influence de la température sur la nature de l'alcoxyde et sur la morphologie des particules plusieurs préparations ont été effectuées en variant la température de cristallisation de -10°C à 150°C en conservant constantes la concentration de $\text{Al}(\text{acac})_3$ à $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ et la basicité à l'addition d'un équivalent de soude. Dans le tableau V.1 sont indiquées les durées de réactions en fonction de la température de cristallisation.

Température de croissance	150°C	$25^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}, 100^{\circ}\text{C}$	10°C	-5°C
Durée de formation de Al(EG)	1 jour	2 jours	5 jours	7 jours

Tableau V.1 : Durée nécessaire pour la formation de l'alcoxyde d'aluminium pour une température donnée.

La morphologie des poudres a été étudiée par microscopie électronique.

- à -10°C , nous avons la formation des filaments qui sont mal défini au bord (Figure V.14-a,b) ;
- à 5°C , nous avons la formation des nano filaments qui se chevauchent les uns avec les autres (Figure V.14-c,d) ;
- à 25°C , nous avons la formation de particules aciculaires de diamètre moyen 50 nm et de longueur variable entre 1 et 10 μm (Figure V.14-e,f) ;
- à 50°C , nous avons la formation de particules mal définie (Figure V.15-a,b) ;
- à 100°C , nous avons la formation de petites particules de forme sphérique, qui se lient les unes aux autres (Figure V.15-c,d) ;
- à 150°C , nous avons la formation de petites particules de forme rectangulaires de diamètre moyen de 50 nm (Figure V.15-e,f).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

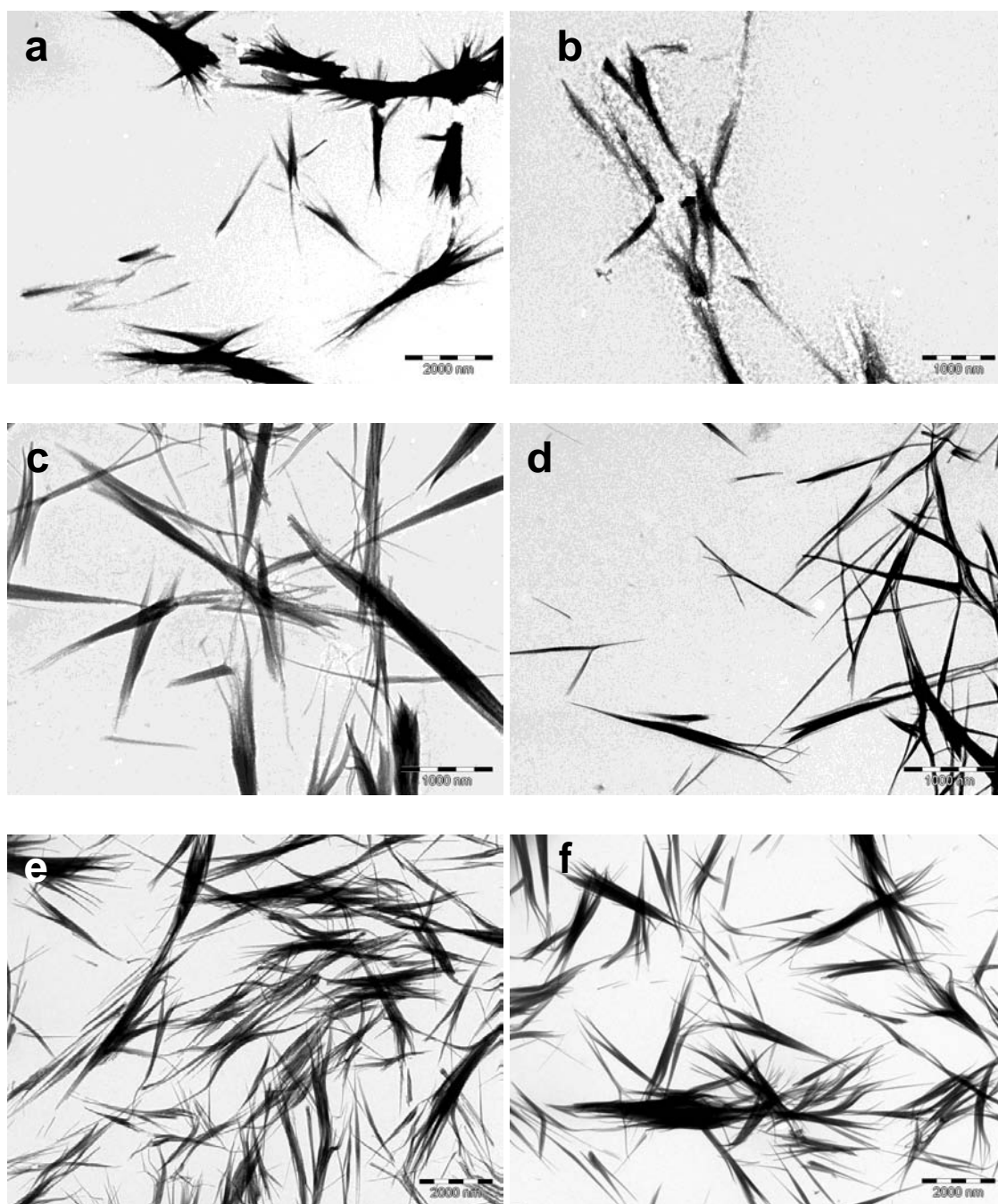


Figure V.14 : Clichés de microscopie électronique en transmission de l'alcoxyde d'aluminium cristallisée à -10°C (a) et (b); poudre cristallisée à 5°C (c) et (d) ; poudre cristallisée à 25°C (e) et (f).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

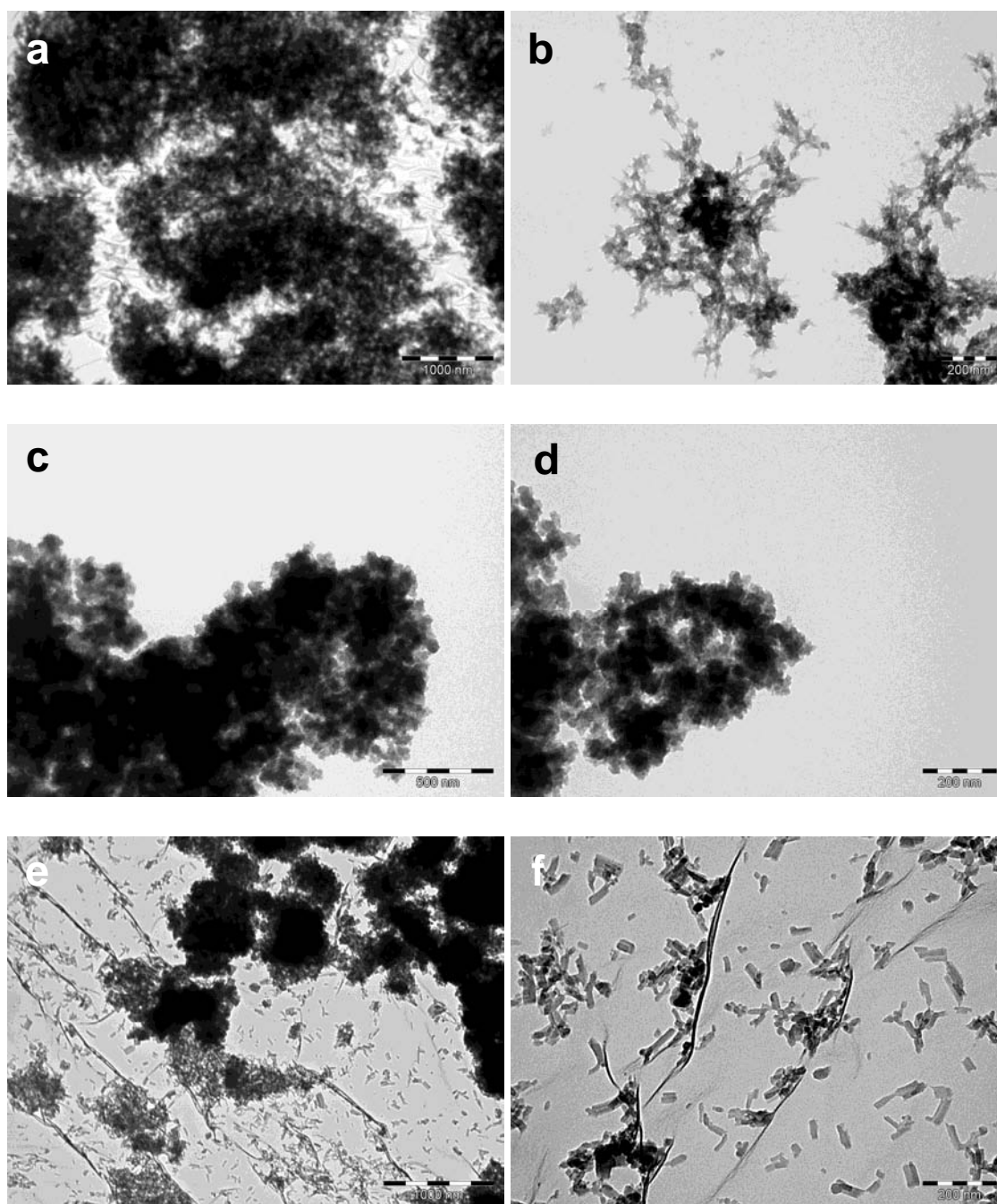


Figure V.15 : Clichés de microscopie électronique en transmission de l'alcoxyde d'aluminium cristallisée à 50°C (a) et (b) ; poudre cristallisée à 100°C (c) et (d), poudre cristallisée à 150°C (e) et (f).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

III.4.4.2. Diffraction des Rayons X

Les diagrammes (Figure V.16) de poudres de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG) qui cristallisent à -10°C , 5°C et 25°C sont identiques entre eux. Ils présentent une série de pics bien définis avec un pic intense correspondant à une distance réticulaire de $6,44 \text{ \AA}$. L'alcoxyde d'aluminium qui cristallise à 50°C et 100°C présente un diagramme de diffraction X qui caractérise un composé amorphe. En revanche à 150°C , nous avons plusieurs pics non-identifiés, mais de structure cristallographique différente de celle de Al(EG) qui cristallise à température ambiante.

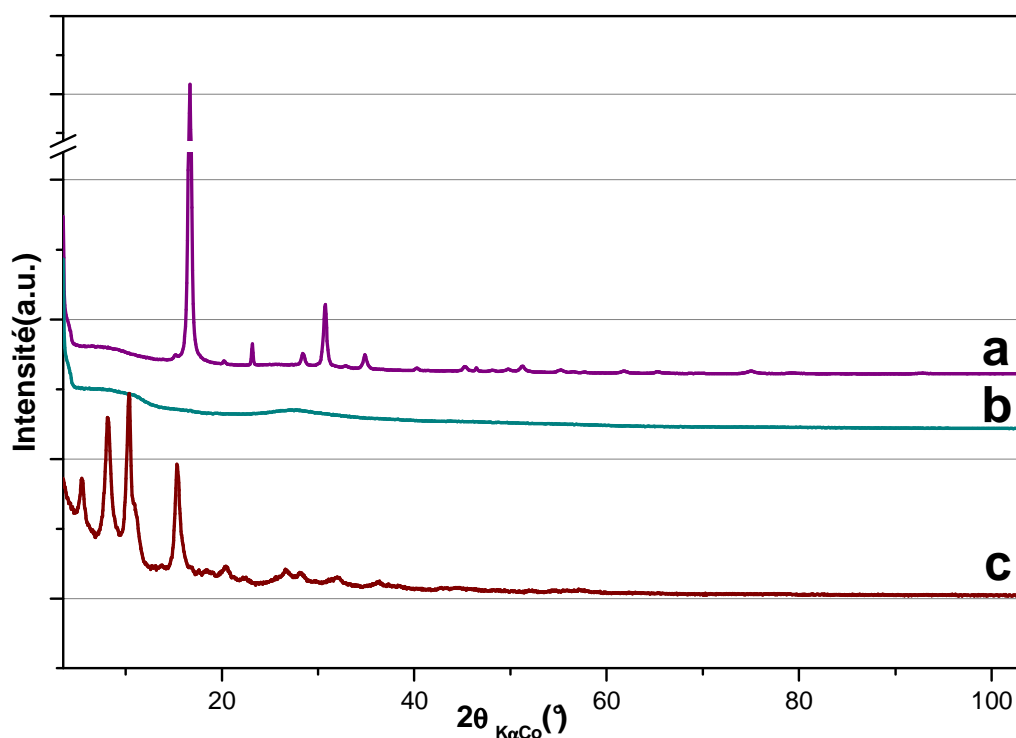


Figure V.16 : Diagramme de DRX des alcoxydes d'aluminium qui cristallisent à différentes températures : (a) -10°C , 5°C et 25°C ; (b) 50°C et 100°C ; (c) 150°C .

III.5. Discussion finale

L'alcoxyde d'aluminium qui a été isolé est donc un composé nouveau qui n'avait pas été décrit dans les études antérieures visant à faire réagir des composés d'aluminium avec des polyols et plus précisément des α -diols. Il s'agit d'un alcoxyde contenant des diols partiellement déprotonés comme l'indique la formule brute déduite des analyses thermiques et de la spectroscopie infra-rouge. La forme anisotrope des particules rappelle celles des alcoxydes des cations Ti^{4+} , In^{3+} ou Sn^{2+} décrites précédemment [11]. Elle est en revanche très différente de celle des alcoxydes lamellaires $M(OCH_2CH_2O)$ des cations divalents $M = Co^{2+}$, Fe^{2+} ou Cu^{2+} qui précipitent sous forme de plaquettes ou de particules en forme de fleurs. La structure de l'alcoxyde d'aluminium n'est pas connue, pas plus que celle des alcoxydes de titane ou d'étain. Il est donc difficile à ce stade d'essayer de trouver une relation entre morphologie et structure. Il est toutefois raisonnable d'avancer l'hypothèse que la cristallisation de l'alcoxyde d'aluminium met en jeu des liaisons hydrogènes entre les groupements OH des polyols. La solubilité de l'alcoxyde dans le milieu de croissance à haute température écarte en effet l'hypothèse d'un réseau uniquement constitué de liaisons fortes comme c'est le cas dans les alcoxydes de $Co(+II)$ et de $Fe(+II)$. De ce fait la morphologie tubulaire de l'alcoxyde d'aluminium rappelle celle des organogels dans lesquels la cristallisation met en jeu aussi des liaisons faibles (liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals hydrophobe).

IV. De l'alcoxyde Al(EG) à l'oxyde d'aluminium Al₂O₃

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al₂O₃ sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α-, γ-, δ-, θ, κ-, ε-, η-, χ-Al₂O₃. Elle se trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. Elle se trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α-Al₂O₃). Elle se prépare généralement par dé-hydroxylation des oxyhydroxydes γ-AlO(OH) (boehmite) et α-AlO(OH) (diaspore) ou des hydroxydes α-Al(OH)₃ (bayerite) et γ-Al(OH)₃ (gibbsite) [22].

Formes métastables de structure hexagonale

- ✚ α-AlOOH (diapore) → 700°C–800°C → α-Al₂O₃
- ✚ γ-Al(OH)₃ (gibbsite) → 150°C–300°C → χ → 650°C–750°C → K → 1000°C → α-Al₂O₃
- ✚ 5Al₂O₃.H₂O (tohdite) → 700°C–800°C → K' → 750°C → K → 900°C → α-Al₂O₃
- ✚ Vapeur (CVD) → K → α-Al₂O₃

Formes métastables de structure cubique

- ✚ α-AlOOH (boehmite) → 300°C–500°C → γ → 700°C–800°C → δ → 900°C–1000°C → θ → 1000°C–1100°C → α-Al₂O₃
- ✚ α-Al(OH)₃ (bayertite) → 200°C–300°C → η → 600°C–800°C → θ → 1000°C–1100°C → α-Al₂O₃
- ✚ Amorphe (filme anodique) → γ → δ → θ → α-Al₂O₃
- ✚ Alumine fondue → γ → δ, θ → α-Al₂O₃

Schéma V.2 : Réactions de formation des différentes structures métastable Al₂O₃ à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable α-Al₂O₃ [22].

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

Pour plusieurs applications, il est nécessaire de contrôler la structure des particules d'alumine, le pH est l'un des paramètres qui permet de modifier la forme des particules de boehmite obtenues par précipitation en solution aqueuse [23,24]. Récemment, des polyols ont été utilisés comme additifs en solution pour modifier la croissance de la boehmite et favoriser la croissance de certaines faces cristallines [25]. Les synthèses glycothermales dans lesquelles le polyol est utilisé à la fois comme solvant et réactif ont permis de synthétiser des phases intermédiaires lamellaires qui présentent une structure dérivée de celle de la boehmite avec les anions du polyol intercalés ; elles sont des précurseurs intéressants d'alumines finement divisées avec de grandes surfaces spécifiques [26]. Pour synthétiser des morphologies plus exotiques il est souvent nécessaire d'introduire dans le milieu de croissance des additifs. Par exemple, la synthèse hydrothermale en présence de polyacrylate de sodium permet de synthétiser des fibres monodisperses de boehmite de diamètre nanométrique [27]. La synthèse de précurseurs d'alumine en milieu non aqueux est aussi une voie pouvant mener à des morphologies originales. La croissance de précurseurs hydroxy-acétate en milieu liquide ionique a permis de les mettre en forme pour synthétiser des morphologies diverses comme des nanofeuilles, nanofibrilles et fleurs d'alumine [28].

L'intérêt de la voie polyol dans le contexte de la synthèse de nanoparticules d'alumine anisotrope est que l'alcoxyde précipite directement sous forme de particules anisotropes sans additif.

IV.1. Calcination de Al(EG)

La poudre d'alcoxyde d'aluminium a été traitée à différentes températures comprises entre 250° et 1100°C sous air. Les modifications structurales et morphologiques de la poudre ont été suivies par diffraction X, spectroscopie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire, adsorption d'azote et microscopie électronique en transmission.

IV.2. L'Infra rouge

Les spectres infra-rouge des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium sont présentés sur la Figure V.17. Ils montrent que l'alcoxyde d'aluminium perd les bandes de vibrations d'élongation C-H des groupes CH₂ située vers 2900 cm⁻¹ après un traitement à 250°C ; et qu'apparaissent à 250°C et 400°C des fonctions carboxylates caractérisées par des pics situés vers 1400 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹. Lors du traitement à 600°C toute la matière organique disparaît et nous observons l'apparition à 1100°C de la liaison Al-O caractéristique de l'alumine vers 700 cm⁻¹ [29].

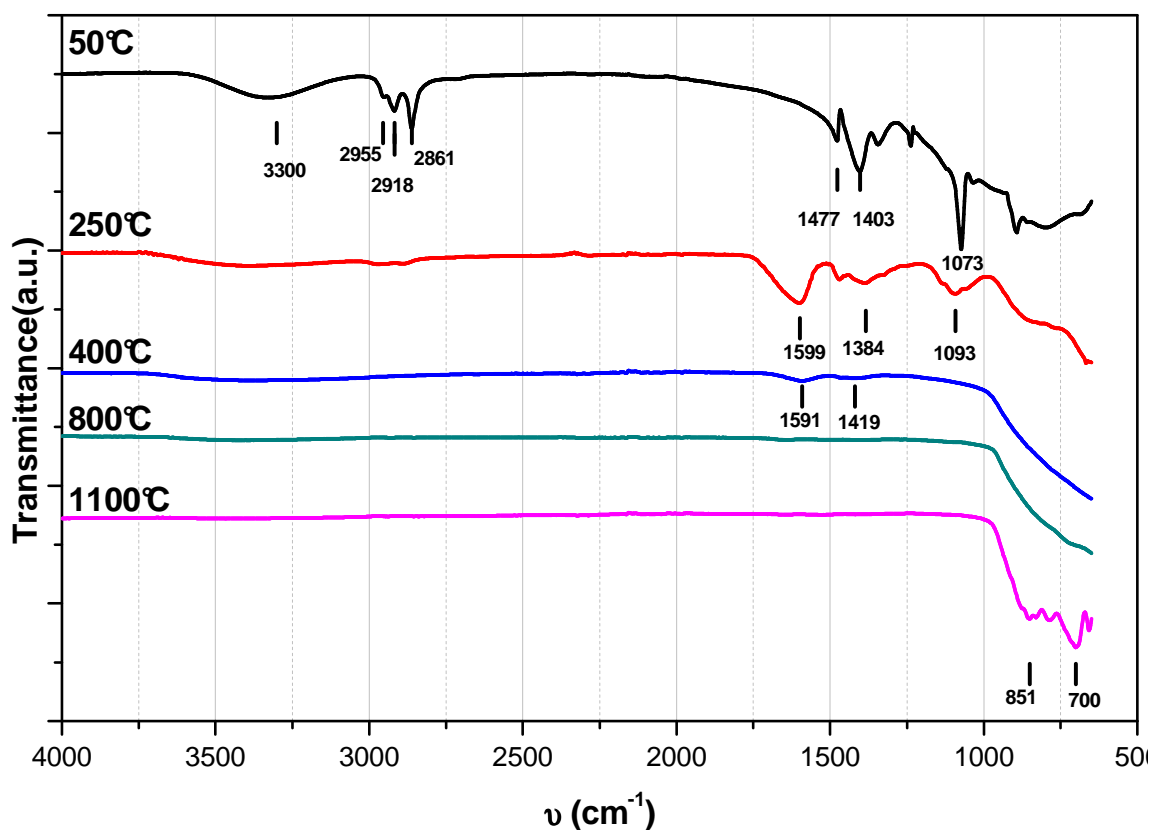


Figure V.17 : Spectre IR des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium Al(EG) traité à différentes températures, 2h de traitement à la température indiquée.

IV.3. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium sont présentés à la Figure V.18. Ils montrent que la poudre devient amorphe pour un traitement de 2h à 250°C et reste amorphe jusqu'à des températures supérieures à 600°C. A partir de 800°C les pics caractéristiques de l'alumine γ de structure cubique apparaissent, ces pics sont identifiés à partir de la fiche jcpds n°077-0396, les pics larges montrent une poudre mal cristallisée. A 1100°C l'alumine cristallise dans la phase α (structure corindon à partir de la fiche jcpds 083-2080). Cette évolution structurale est celle habituellement observée à une température de 1200°C [30].

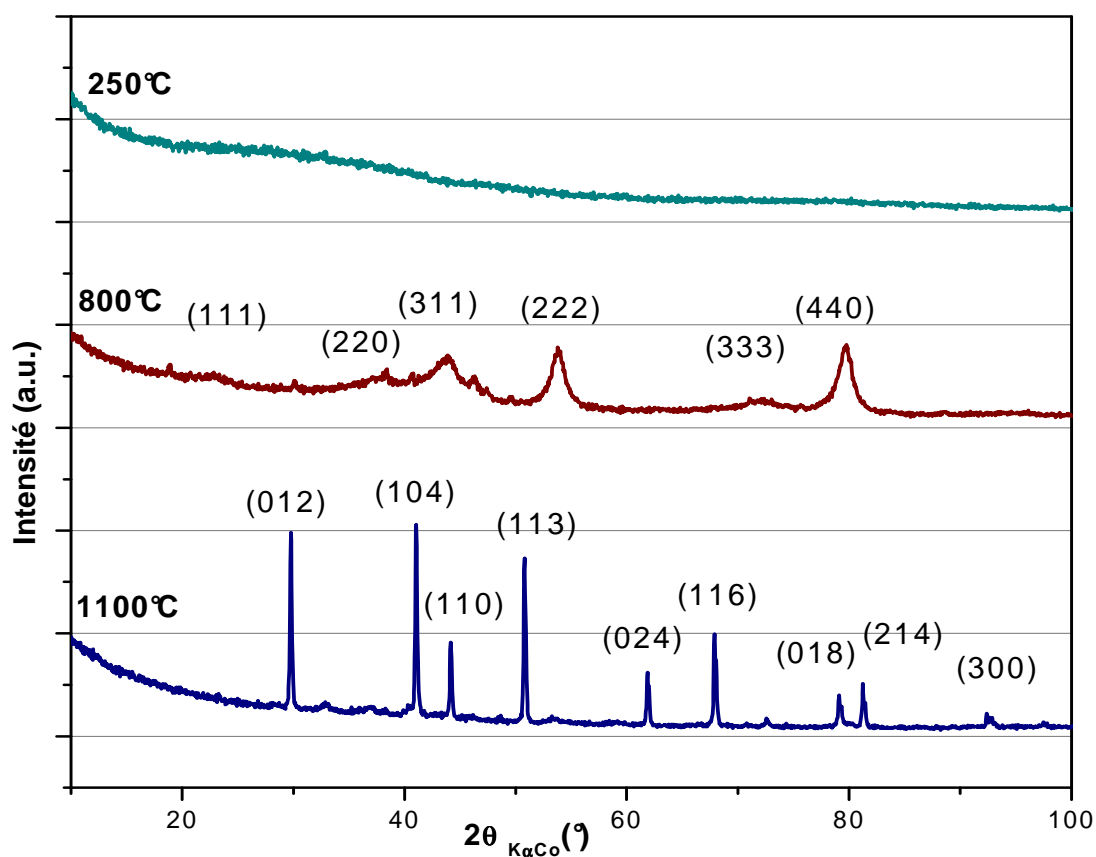


Figure V.18 : Diagrammes de diffraction X des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium à différentes températures, 2h de traitement à 250°C (a) ; 800°C (b) ; 1100°C (c).

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

Dans l'alumine γ les atomes d'oxygène cristallisent dans le réseau CFC et les atomes d'aluminium occupent des sites octaédriques et tétraédriques, la figure V.19-a présente les sites octaédriques et tétraédriques d'une structure cubique face centrée. Cette structure est de type spinelle lacunaire. L'alumine α a une structure hexagonale compacte montrée dans la figure V.19-b.

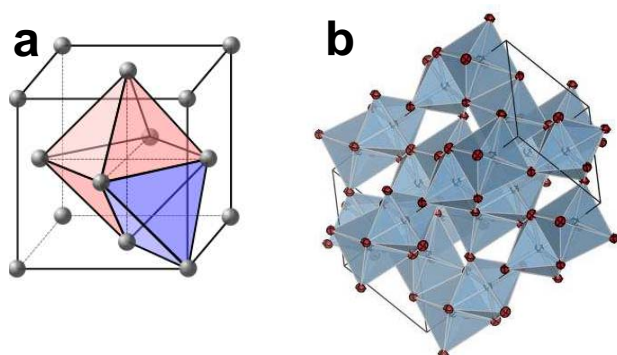


Figure V.19 : Représentation structurale : (a) la phase γ (CFC) ; (b) la phase α (hexagonale compacte)

IV.4. RMN.

Les spectres RMN du noyau ^{13}C montrent l'apparition après le traitement à 250°C de groupements carboxylates ($\delta = 180$ ppm) ainsi que des groupes méthyles ($\delta = 18$ ppm). A 400°C les groupements CH_2 ont complètement disparus ; seules persistent les traces des groupes carboxylate et méthyle.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

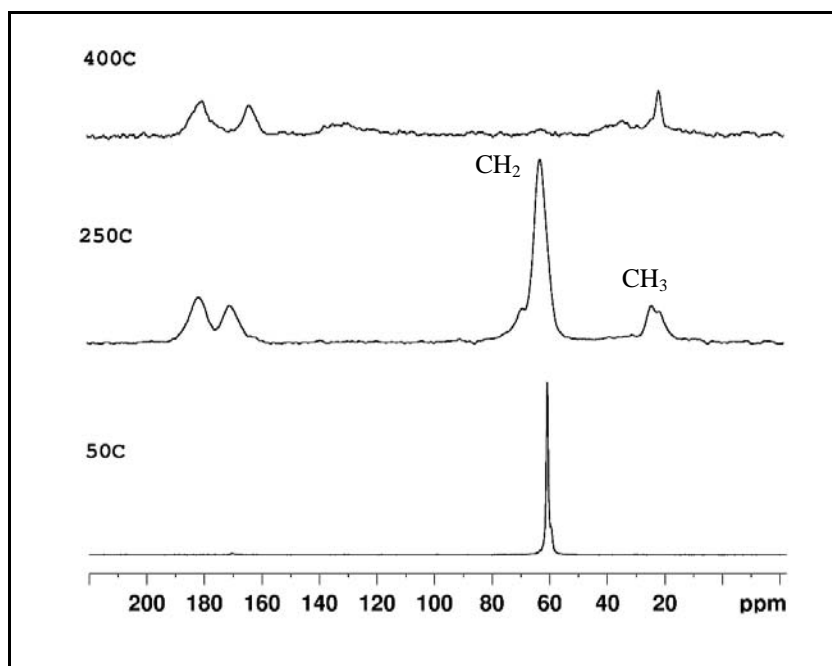


Figure V.20 : Spectres RMN MAS ^{13}C , de la poudre $\text{Al}(\text{EG})$ synthétisée à partir de la décomposition de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique de l'éthanol à 180°C pendant 30 min et de produits de calcination de $\text{Al}(\text{EG})$ à 250°C et 400°C .

Les spectres RMN du noyau ^{27}Al (Figure V.21) rendent compte de l'évolution de l'environnement des atomes d'aluminium avec la température de traitement. Le spin nucléaire de l'aluminium apparaît de plus en plus déblindé lorsque sa coordinence diminue. Ainsi, son déplacement chimique passe de quelques ppm pour des atomes hexacoordonnés $^{\{6\}}\text{Al}$ à une valeur proche de 35 ppm pour des atomes pentacoordonnés $^{\{5\}}\text{Al}$, et atteint une valeur supérieure à 60 ppm pour des atomes tétracoordonnés $^{\{4\}}\text{Al}$ [21]. La poudre amorphe obtenue entre 400°C et 600°C présente les trois types de coordinence avec une proportion non négligeable d'aluminium pentacoordonné. Cette population disparaît à 800°C pour ne laisser que des atomes tétra- et hexa-coordonnés en accord avec la structure cubique de la poudre (Figure V.19). A 1100°C ne subsistent que les atomes en site octaédrique de la structure corindon. Nous notons donc une large gamme de température pour laquelle la poudre reste amorphe avec une proportion importante d'atomes $^{\{5\}}\text{Al}$. La même observation avait été faite sur l'évolution des alumines préparées par des voie sol-gel par des méthodes non hydrolytiques [31].

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

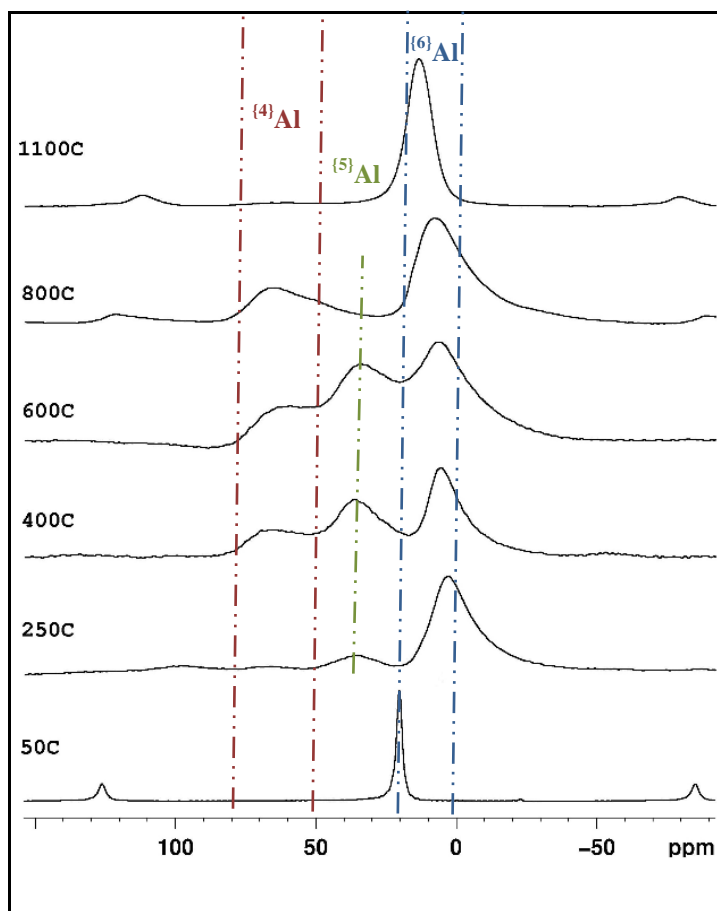


Figure V.21 : Spectres RMN MAS ^{27}Al , de la poudre Al(EG) synthétisée à partir de la décomposition de l' $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique de l'éthanoléol à 180°C pendant 30 min et des produits de calcination de Al(EG) de 250°C jusqu'à 1100°C .

IV.5. Image MET

Les clichés de microscopie électronique en transmission des poudres calcinées sont présentés à la figure V.22. Ils montrent que la morphologie anisotrope des particules est conservée jusqu'à des températures de calcination très élevées. La morphologie tubulaire est plus nette pour les températures de calcination comprises entre 250°C et 600°C . A partir de 800°C les tubes deviennent granulaires et à 1100°C les particules sont constituées de l'agglomération anisotrope de grains isotropes, elles

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

peuvent être décrites comme des fils polycristallins de diamètre d'environ 20 nm comme le montrent les images de microscopie en haute résolution (Figure V.23).

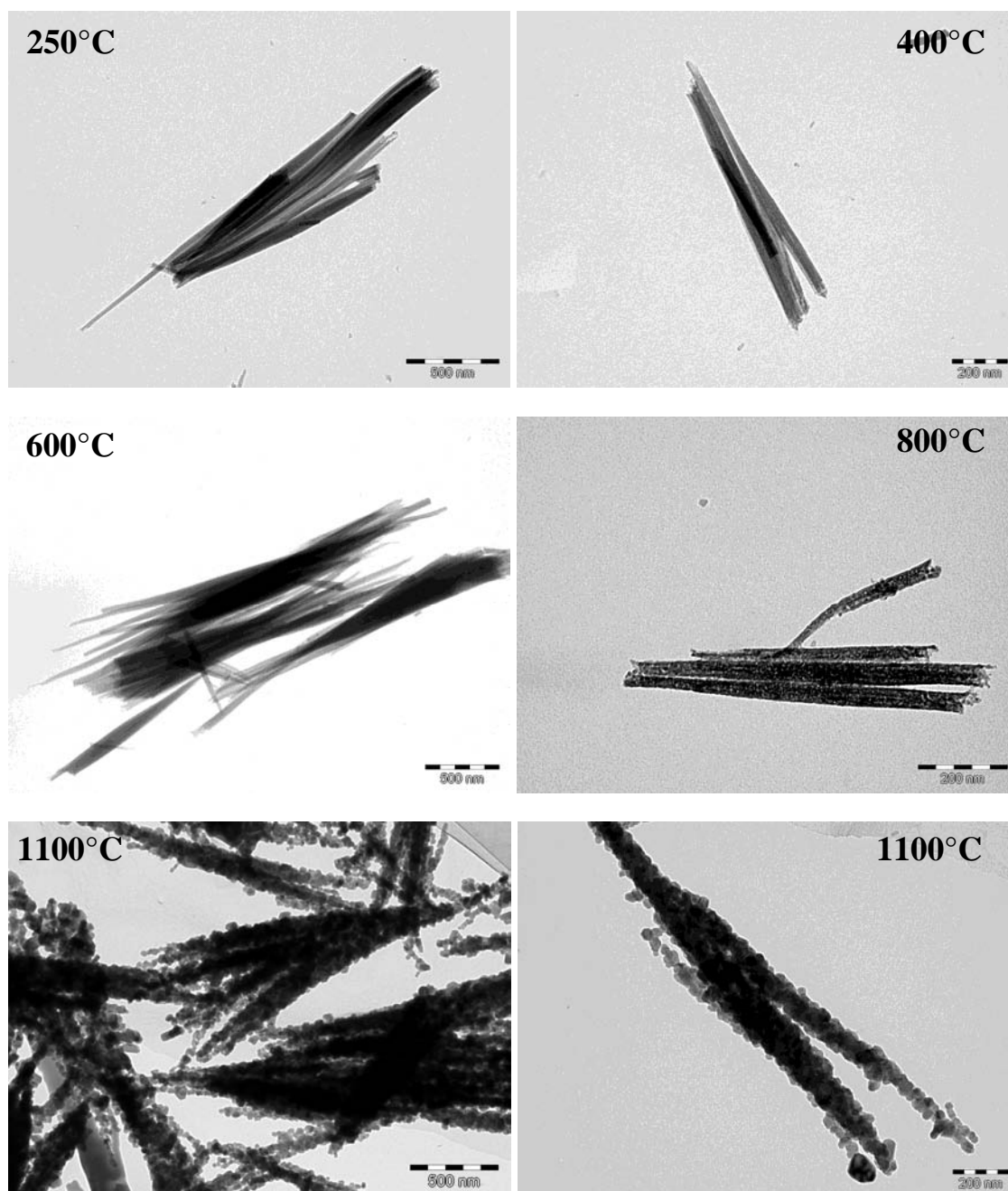


Figure V.22 : Clichés de microscopie électronique en transmission des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium.

Chapitre V

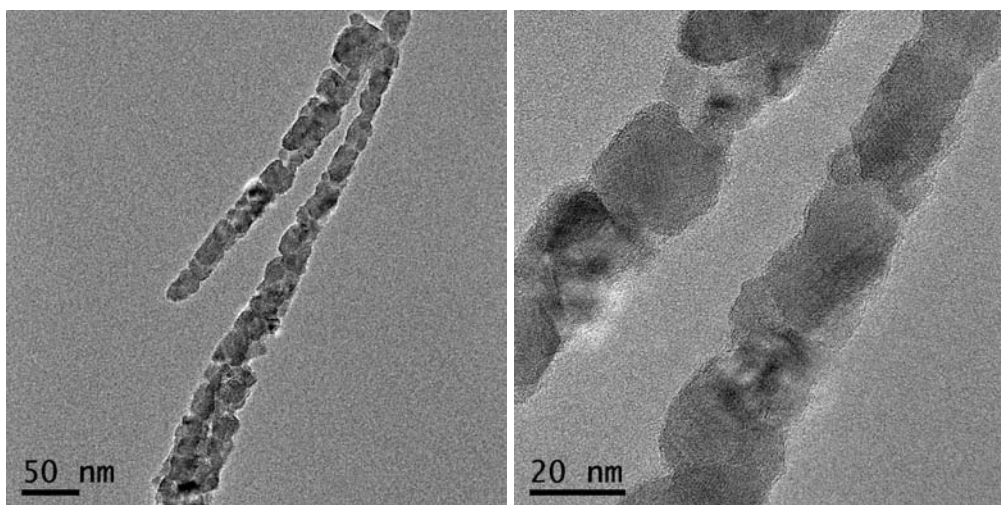


Figure V.23 : Clichés des images de microscopie en haute résolution de produit de calcination de l'alcoxyde d'aluminium à 1100°C.

IV.6. Adsorption de diazote

Les mesures d'isothermes d'adsorption de diazote et l'application de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [32] donne des informations souvent utiles sur la présence et la nature de pores dans un solide et sur la surface spécifique d'adsorption.

IV.6.1. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité de molécules adsorbées et la pression d'équilibre à une température donnée. Au lieu de P , on utilise le rapport P/P^0 où P^0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience [33]. La plupart des isothermes sont rassemblés à la Figure V.24. Dans la plupart des cas pour des faibles pressions, les isothermes sont linéaires. Il existe 6 types d'isothermes comme montre la Figure V.24:

- **Types I :** isotherme réversible, de forme concave, obtenue par les solides microporeux ayant relativement des petites surfaces externes (charbons actifs, zéolithes, tamis moléculaire et certains oxydes poreux), le volume d'absorption

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

limitant est plutôt régi par le volume des micropores accessibles que par la surface interne.

- **Types II** : isotherme réversible obtenue avec un adsorbant non poreux ou macroporeux. Le point de réflexion du début de la section presque linéaire de l'isotherme, est souvent pris pour indiquer l'étape à laquelle la couverture monocouche est complète et l'adsorption multicouche commence.
- **Types III** : isotherme réversible, de forme convexe, ces isothermes ne sont pas communes et ne présente pas un point de réflexion.
- **Types IV** : isotherme caractérisée par le cycle d'hystérésis, qui est associée à la condensation capillaire qui apparaît pour $P < P_0$ dans les mésopores (Figure V.25). La première partie de l'isotherme IV est attribuée à l'adsorption monocouche / multicouches puisqu'il suit le même chemin que la partie correspondante de l'isotherme de type II. Elles sont obtenues par des adsorbants mésoporeux.

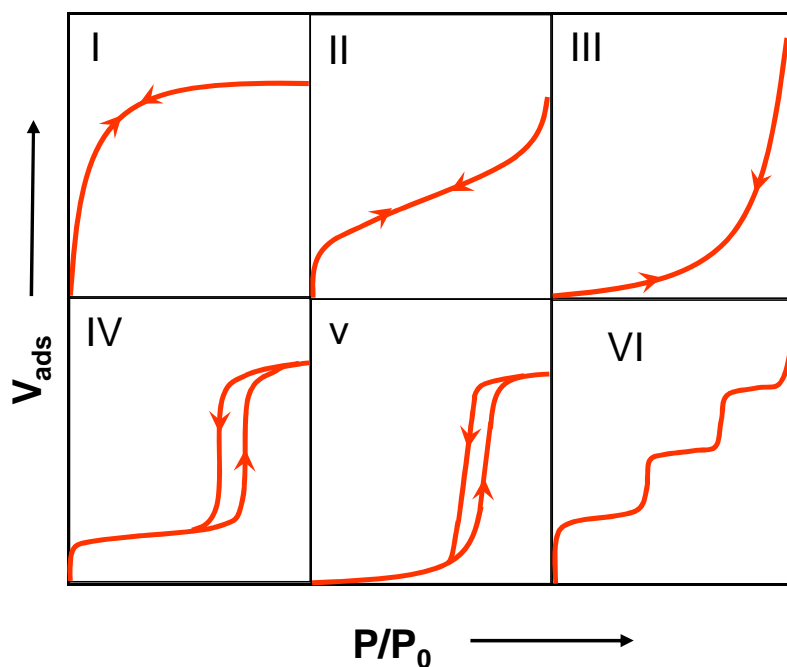


Figure V.24 : Classification des isothermes [32].

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

- **Types V** : isotherme peu communes, peut être obtenu par certains adsorbants poreux.
- **Types VI** : isotherme caractérisée par plusieurs marches, représentant l'adsorption multicouche progressive sur une surface non poreuse dans laquelle la netteté des étapes dépend du système et de la température. L'isotherme de type VI est obtenue par exemple par adsorption de l'argon ou krypton sur les noirs de carbone graphité à la température d'azote liquide.

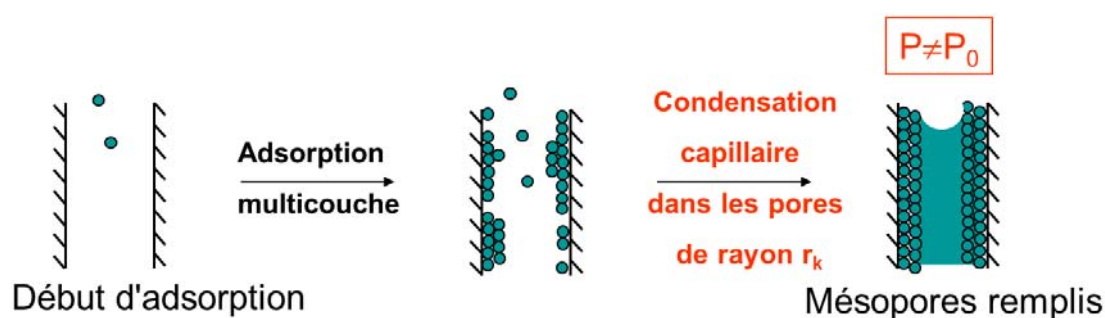


Figure V.25 : Schéma de la condensation capillaire [34].

IV.6.2. Cycle d'hystérésis

L'hystérésis apparaît dans la gamme des isothermes de physisorption des multicouches, elle est généralement associée à la condensation capillaire qui apparaît pour $P < P_0$ dans les mésopores. Ces boucles d'hystérésis présentent une grande variété de formes. Les cas extrêmes sont les cycles H1 et H4, dans le cas de H1 les deux branches sont presque verticales et parallèles sur un large domaine de l'absorption de gaz, dans le cas de H4 les deux branches sont presque horizontales et parallèles sur un large domaine de P/P_0 . Les types H2 et H3 sont intermédiaires des 2 types [33].

Les formes des boucles d'hystérésis ont souvent été identifiées avec les structures des pores spécifiques comme montre la figure V.26 :

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

- Le type H1 est souvent associé à des matériaux poreux
- Le type H2 est obtenu par plusieurs adsorbants poreux (gels d'oxyde inorganique et verres poreux), mais dans tels systèmes la distribution de la taille des pores et la forme n'est pas bien définie.
- La boucle de type H3 ne présente aucune limitation d'adsorption à une valeur élevée de P/P_0 , elle est observée avec des agrégats en forme de plaquettes, de particules donnant naissance à des pores en forme de fentes. De même, la boucle de type H4 est souvent associée aux pores en forme de fente dans le domaine microporeux.

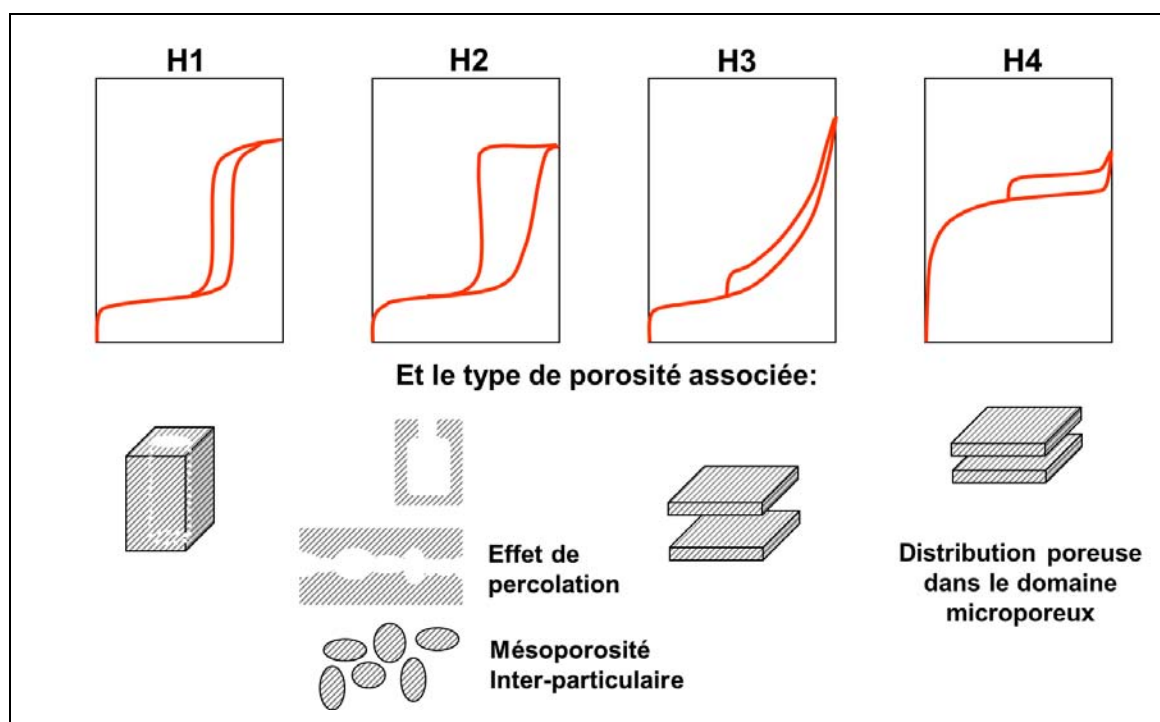


Figure V.26 : Schéma des types de porosité associée au cycle d'hystérésis [34].

Chapitre V

IV.6.3. Partie expérimentale

Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote sur les produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium ont été mesurées à 77 K. Les échantillons ont été dégazés sous 0,2 Pa à 90°C pendant une nuit puis à 250°C pendant 4h avant l'analyse. Les valeurs des surfaces spécifiques ont été obtenues en utilisant l'équation Brunauer-Emmett-Teller (BET) [35], dans une gamme de pressions relatives P/P^0 comprises entre 0,05 et 0,27.

Les isothermes d'adsorption-désorption montrent une évolution sensible avec la température du traitement thermique (Figure V.27). Pour les produits dont la température de traitement thermique se situe dans l'intervalle 400-900°C, une isotherme de type II b [36] est obtenue avec une hystérésis de type H3 suivant la classification IUPAC [37]. Pour l'échantillon traité à 250°C, ainsi que pour celui traité à 1100°C, l'isotherme est plutôt du type II a [36] même si une très légère hystérésis peut être observée à $P/P^0 \cong 0,45$ pour le premier. Par ailleurs, les surfaces spécifiques, déterminées à l'aide de la méthode BET, montrent que la surface la plus élevée (250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est obtenue pour l'échantillon traité à 400°C, et que des températures supérieures conduisent à une diminution notable de S_{BET} puisque pour l'échantillon traité à 1100°C cette valeur n'est plus que de 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure V.28).

Sur la figure V.28 est portée l'évolution de la constante C en fonction de la température du traitement thermique. Il est bien connu que la valeur de cette constante renseigne sur l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant : une valeur élevée traduisant une forte affinité. Elle renseigne aussi sur l'existence d'une microporosité au sein de l'échantillon. Il est ainsi remarquable de constater que pour l'échantillon traité à 250°C, une valeur très élevée de C est obtenue (de l'ordre de 885) qui indique sans doute l'existence d'une microporosité pour ce matériau, matériau dont la diffraction X a montré qu'il n'était pas cristallisé. Pour les échantillons traités à de plus hautes températures, la valeur de C (comprise entre 60 et 100) indique l'absence de microporosité.

Chapitre V

Une hystérésis de type H3 s'explique soit par une mésoporosité avec des particules plaquettaires, soit par la présence d'une porosité dite en fente, comme c'est le cas ici pour les échantillons traités entre 400 et 900°C. Ainsi, il apparaît que pour les échantillons traités entre 400 et 900°C, la mésoporosité observée laisse penser à des particules formées de feuillets enroulés comme des cigarettes russes plutôt qu'à de véritables nanotubes.

L'apparition de mésopores au sein des échantillons traités à des températures supérieures à 250°C pourrait s'expliquer par une modification de la structure interne de l'objet sans que l'allure générale des particules ne soit modifiée. L'augmentation de la température du traitement thermique conduit à une hystérésis de moins en moins développée, ce qui traduit une diminution de la mésoporosité. Il y a donc une densification progressive des échantillons avec à 1100°C, perte de cette porosité.

A cause du faible contraste de densité électronique, les observations en microscopie électronique n'ont pas permis de conclure sans ambiguïté sur la structure interne des particules. Les résultats en physisorption du diazote tendent à montrer des particules anisotropes tubulaires formées de feuillets enroulés. Un doute subsiste néanmoins car la mésoporosité en fentes pourrait être due à une porosité inter-particulaire de particules accolées et non à une porosité intra-particulaire.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

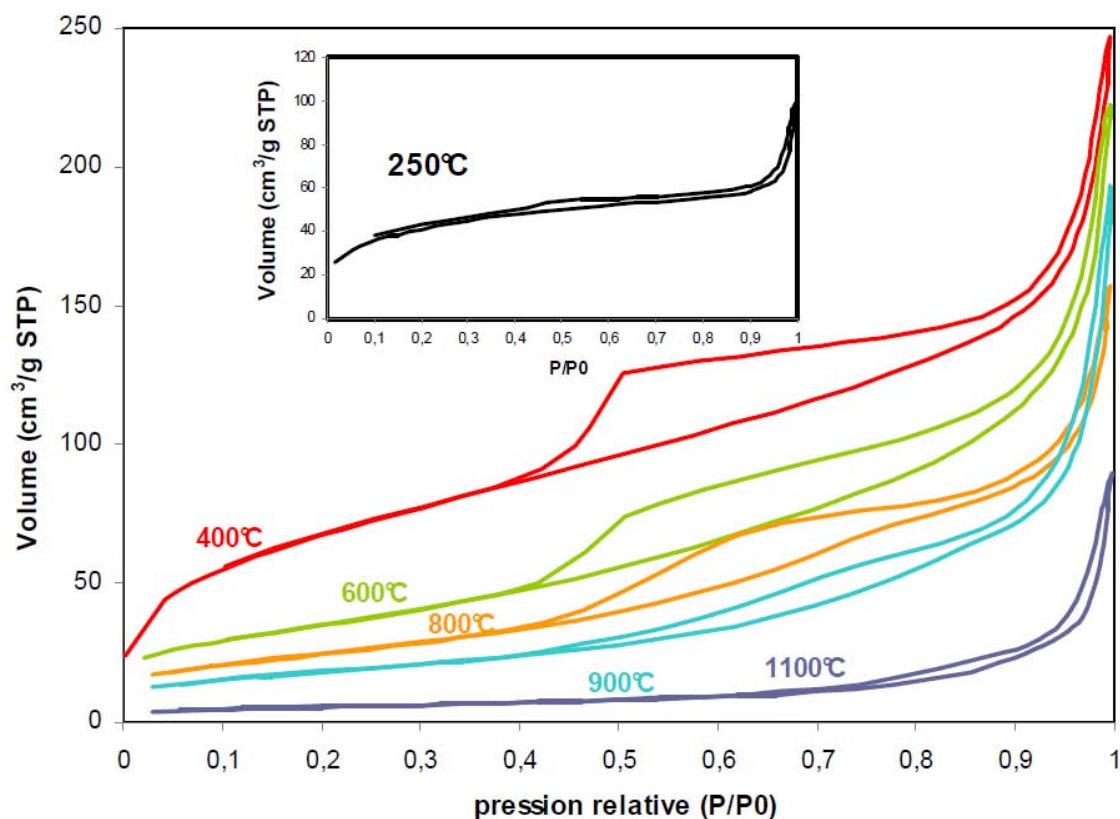


Figure V.27 : Isothermes d'adsorption du diazote sur des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium à différentes températures.

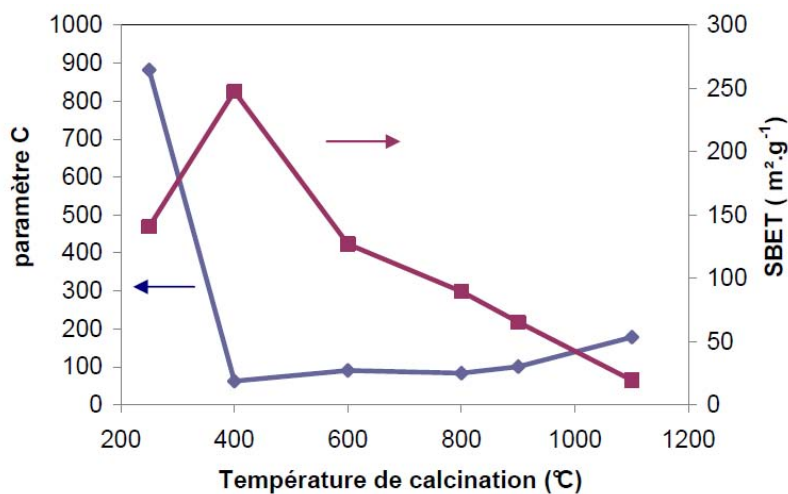


Figure V.28 : Surface spécifique et paramètre C déterminés par la méthode BET des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium à différentes températures.

IV.7. Discussion finale.

Le passage de l'alcoxyde de l'aluminium à l'oxyde passe par la formation d'un carboxylate comme composé intermédiaire de la calcination de l'alcoxyde. Le spectre IR du produit calciné à 250°C présente une bande large centrée autour de 1550 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation de la double liaison C=O des groupes carboxylates. L'intensité de cette bande diminue très fortement après le traitement à 400°C et disparaît définitivement après le traitement à 600°C. L'apparition de groupements carboxylates pour la température de calcination intermédiaire est en bon accord avec la séquence réactionnelle proposée par Inoue pour décrire les produits de décomposition de l'hydroxy-éthylèneglycolate dérivé de la boehmite en fonction de la température [13]. Celle-ci fait intervenir d'abord la déshydratation de l'éthanediol en acétaldéhyde, suivi d'une condensation en acétate d'éthyle qui en s'hydrolysant donne l'acide acétique.

V. Conclusion du chapitre V

Nous avons développé une nouvelle voie de synthèse originale de particules d'alumine très anisotropes en utilisant comme précurseur un alcoxyde d'aluminium Al(EG).

La morphologie anisotrope tubulaire ou en rubans enroulés de l'alcoxyde peut être conservée jusqu'à des températures pour lesquelles l'alumine reste amorphe. Cette morphologie initiale du précurseur rappelle celle des organogels mais un travail supplémentaire devra être fourni dans l'avenir pour préciser la structure de l'alcoxyde d'aluminium. Le fait que le précurseur d'alumine soit un composé moléculaire permet sa recristallisation et potentiellement une modification de la forme des particules. Cet aspect n'a été que partiellement abordé mais pourra faire l'objet d'une étude complémentaire pour savoir si le solvant de recristallisation pourra induire de nouvelles organisations moléculaires et ainsi de nouvelles morphologies.

Enfin, le passage par ce composé moléculaire est une voie différente de la voie sol-gel classique et des synthèses en milieu aqueux. Cette méthode qui ne nécessite ni additifs ni tensio-actifs dans le milieu peut être considérée comme une extension de travaux antérieurs sur la synthèse de nanofils d'oxydes de TiO_2 ou de In_2O_3 par calcination d'un précurseur alcoxyde. Il s'agit donc d'une méthode probablement généralisable à d'autres cations trivalents qui restent à étudier.

La calcination de la poudre d'alcoxyde d'aluminium permet donc de préparer des particules d'alumine de forme anisotrope dont la structure dépend de la température du traitement thermique. L'évolution structurale des particules est différentes de celle observée lors des traitements thermiques des particules de boehmite, les particules restent amorphes pour un large domaine de température ce qui permet de conserver une proportion importante d'aluminium penta-coordonnés. L'évolution structurale avec la température est plus proche de celle des alumines préparées par les voies sol-gel par des méthodes non hydrolytiques.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

La morphologie tubulaire de l'alcoxyde d'aluminium est en partie conservée lors des traitements thermiques comme le montre les images de microscopie électronique. Mais les mesures d'adsorption et désorption de diazote qui ont mis en évidence une mésoporosité en fentes, fait plutôt pencher pour des particules formées par des rubans partiellement enroulés. Ces rubans subissent une densification progressive avec la température de traitement qui diminue la porosité et finit par altérer leur nature même.

Référence bibliographiques du chapitre V

- [1] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, J-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3543.
- [2] A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, W.-G. Song, L.-J. Wan, X.-L. He, X.-G. Gao, S.-H. Xia, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 15858.
- [3] L.-S. Zhong, J.-S. Hu, H.-P. Liang, A.-M. Cao, W.-G. Song, L.-J. Wan, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 2426.
- [4] A.-M. Cao, J. D. Monnell, C. Matranga, J.-M. Wu, L.-L. Cao, D. Gao, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 18624.
- [5] N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, N. Jouini, P. Gredin, M.-J. Vaulay, and F. Fiévet, *New J. Chem.*, **29** (2005) 355.
- [6] L. Poul, N. Jouini, F. Fiévet, *Chem. Mater.*, **12**, 3123 (2000) ; (b) L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *Solid State Sci.* **3**, (2001) 31.
- [7] P. Gunawan, R. Xu, *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 2112.
- [8] L.-X. Yang, Y. J. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, J.-F. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4787.
- [9] X. Song, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 3465.
- [10] X. Song, L. Gao, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 15299.
- [11] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 695.
- [12] N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, N. Jouini, P. Gredin, M.-J. Vaulay, and F. Fiévet, *New J. Chem.*, **29** (2005) 355.
- [13] M. Inoue, Y. Kondo, T. Inui, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 215.
- [14] D. Muller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa, and G. Scheler, *Solid-state Journal of the Chemical Society*, (1986) 1277-1281.
- [15] D. Mueller, W. Gessner, H.J. Behrens and Scheller, *Chemical Physics Letters.*, **79** (1981) 59-62.
- [16] J. Fitzgerald, A.I. Hamza, C.E. Bronnimann, and S.F. Dec, *Solid State Ionics*, **32133** (1989) 378-388.
- [17] S.F. Dec, R.A. Wind, G.E. Maciel, and F.E. Anthonio, *Journal of Magnetic Resonance*, **70** (1986) 355-359.
- [18] Lippmaa, E., Samoson, A., and Magi, M. High-resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates. *Journal of the American Chemical Society*, **108** (1986) 1730-1735.
- [19] Fitzgerald, J. J., Hamza, A.I, and Dec, S.F, Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state ^{27}Al NMR spectroscopy at 14 T, *American Mineralogist*, **74** (1989) 1405-1408.
- [20] Stephen J. Duffy and Gary W. vanLoon, *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1645.

Chapitre V

Synthèse de nanoparticules d'alcoxyde d'aluminium & d'alumine

- [21] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 3331.
- [22] These Maria Magdelene Sovar, Institut national polytechnique de toulouse (2006).
- [23] J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 1.
- [24] D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 8524.
- [25] D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, C. Chanéac, R. Revel, P. Raybaud, J.-P. Jolivet *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 11310.
- [26] M. Inoue, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) S1291.
- [27] Y. Mathieu, B. Lebeau, V. Valtchev, *Langmuir*, **23** (2007) 9435.
- [28] T. Kim, J. Lian, J. Ma, X. Duan, W. Zheng, *Cryst. Growth Design*, **10** (2010) 2929.
- [29] P. Maleki et M.J. Schwing-Weill, *J. inorg. nucl.*, **37** (1975) 435-441.
- [30] These à l'Institut national polytechnique de Toulouse, Christelle Tisserand (2007).
- [31] A. Vioux, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2292.
- [32] J. Rouquerol (France, Chairman); D. Avnir (Israel); C. W. Fairbridge (Canada); D. H. Everett, J. H. Haynes (UK); N. Pernicone (Italy); J. D. F. Ramsay (UK; France); K. S. W. Sing (UK) and K. K. Unger (FRG). *Pure & Appl. Chem.*, **66**(8) (1994) 1739-1758.
- [33] K. S. W. Sing (UK, Chairman); D. H. Everett (UK); R. A. W. Haul (FRG); L. Moscou (Netherlands); R. A. Pierotti (USA); J. Rouquerol (France); T. Siemieniowska (Poland). *Pure & Appl. Chem.* **57**(4) (1985) 603-619.
- [34] J.-Y. Piquemal, présentation de cours, Université Paris 7.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.
- [36] F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press (1999) 440.
- [37] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul; L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale :

Ce travail s'est organisé autour de deux thématiques : l'enrobage de nanoparticules de cobalt par réaction chimique en phase liquide organique à haute température et l'étude de la réactivité des acétylacétonates métalliques soit comme source d'un enrobage des particules de cobalt soit comme précurseur de nanoparticules de métaux et d'oxydes.

Nous avons présenté, dans un premier temps, deux méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt.

La synthèse des particules isotropes de cobalt a été réalisée par réduction de l'acétylacétonate de cobalt dans l'oleylamine en procédant par nucléation hétérogène à 250°C. L'étude et l'optimisation des différents paramètres (température, nucléation hétérogène avec le ruthénium et addition d'un diol) a permis la formation de particules sphériques de taille contrôlée dans une gamme allant de 11 nm à 15 nm de structure hexagonale. L'originalité de cette étude par rapport aux précédentes a été de montrer clairement un effet de la température de synthèse sur la structure des particules de cobalt. L'étude structurale nous révèle que les particules sphériques synthétisées entre 210°C et 250°C cristallisent principalement avec la structure hcp tandis que celles synthétisées à 300°C cristallisent principalement avec la structure ϵ -Co.

La synthèse de bâtonnets de cobalt a été réalisée par réduction du laurate de cobalt en milieu polyol basique en suivant une procédure établie précédemment. Un travail d'optimisation a été nécessaire pour obtenir une synthèse reproductible de bâtonnets homogènes et de taille contrôlée, diamètre moyen compris entre 15-20 nm et longueur moyenne entre 80-120 nm. La possibilité de faire des diagrammes de diffraction X sur un nouvel appareil du laboratoire équipé d'un tube au cobalt a permis d'accélérer ce travail d'optimisation. Les paramètres importants pour le contrôle de la

Conclusion générale

Mona Ibrahim

morphologie sont la pureté du laurate de cobalt, la nucléation hétérogène et les conditions de rampe de température.

Avec ces deux types d'échantillons nous disposons de nanoparticules de cobalt de formes différentes et synthétisées dans des milieux différents :

- des particules sphériques élaborées en milieu amine et sans ions carboxylates
- des bâtonnets de cobalt élaborés en milieu basique en présence d'ions laurate.

Pour une raison qui n'est pas comprise actuellement les meilleurs résultats sur l'enrobage ont été obtenus avec les bâtonnets de cobalt.

L'étude de la réactivité des bâtonnets de cobalt dans différents solvants organiques à haute température a montré que nous pouvions obtenir des nanoparticules cœur/coquille dont le cœur est de cobalt métallique et la coquille est une couche de carbone amorphe ou désordonné. Suivant les conditions expérimentales, nous pouvons contrôler l'épaisseur de la couche de carbone et même arriver jusqu'à la carburation et la dégradation des nanobâtonnets. Dans les premiers stades de modification des bâtonnets la formation d'une fine couche de carbone ne modifie pas la structure hcp du cœur de cobalt. En revanche la croissance d'une couche épaisse s'accompagne d'une carburation d'abord partielle puis totale du cobalt en Co_2C . La phase carburée Co_3C n'a jamais été observée. Un avancement important de la carburation détruit de manière irréversible la morphologie anisotrope des bâtonnets.

Les nanobâtonnets enrobés par une couche fine ou épaisse de matière carbonée ont été calcinés sous atmosphère d'azote à 400°C . Vers 300°C la couche de carbone réduit complètement la couche d'oxyde de cobalt superficielle et la coquille se transforme progressivement en une couche de carbone graphite. Le résultat le plus original et le plus intéressant pour la suite a été de montrer que la présence d'une couche carbonée, même fine, en surface des bâtonnets de cobalt permet de conserver la morphologie anisotrope et évite la coalescence des particules lors de traitements thermiques allant jusqu'à 400°C . L'étude dans les mêmes conditions des bâtonnets non enrobés avait montré une perte d'anisotropie dès 250°C . En revanche l'anisotropie des

Conclusion générale

Mona Ibrahim

bâtonnets enrobés par une couche épaisse de carbone et qui contiennent des grains de carbure est affectée par la décarburation $\text{Co}_2\text{C} \rightarrow \text{Co hcp}$ qui se produit à 350°C.

Une perspective de ce travail sera de mettre en œuvre des méthodes de compaction des bâtonnets de cobalt enrobés d'une fine couche de graphite. Nous savons désormais que la température de travail pourra atteindre 400°C mais ne devra pas dépasser 450°C à cause de la transformation de la phase $\text{Co hcp} \rightarrow \text{Co cfc}$ qui détruit la morphologie anisotrope.

Nous avons commencé le chapitre IV par une étude préliminaire pour trouver les conditions favorables pour la formation des oxydes à partir de la décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine à haute température. Plusieurs travaux antérieurs avaient décrit la synthèse de particules d'oxyde de fer à partir de l'acétylacétonate mais en ce qui concerne l'oxyde de magnésium il s'agit d'un travail original. Pour la formation de MgO nous avons remarqué que l'addition d'un diol empêche la condensation de l'oxyde par la formation d'un alcoxyde stable à haute température, ce qui n'est pas le cas en utilisant $\text{Fe}(\text{acac})_3$ qui donne l'oxyde de fer avec et sans tétradécanediol.

Nous avons étudié dans un second temps, l'enrobage des nanobâtonnets de cobalt par une couche d'oxyde de fer ou de fer métallique dans l'oleylamine. Nous avons trouvé les conditions pour enrober les bâtonnets d'une couche continue et homogène d'oxyde de fer par un traitement avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans une solution de tétradécanediol dans l'oleylamine et par une couche continue mais moins régulière d'un mélange de fer et de carbure de fer par un traitement avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine seule. Ces deux résultats sont tout à fait originaux et permettent d'envisager plusieurs perspectives comme la dispersion des bâtonnets $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4$ dans l'eau pour des applications biologiques ou d'élaborer des composites Co/Fe à partir des bâtonnets enrobés de fer. Il semble que la décomposition du solvant organique à haute température et aussi peut être des ligands acétylacétonates permet d'initier la réduction de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sur la surface des bâtonnets de cobalt pour former du fer métallique. La formation d'une

Conclusion générale

Mona Ibrahim

couche d'oxyde de fer est favorisée par la présence d'un diol qui dans ce cas semble plutôt avoir un rôle oxydant peut-être à cause de l'eau qu'il peut libérer dans le milieu. Dans les deux cas la méthode d'enrobage est facile à mettre en œuvre. Le rendement d'enrobage par le fer est très bon. C'est à notre connaissance la première fois que des bâtonnets de cobalt sont enrobés par un oxyde ou un second métal de manière aussi efficace. Cette étude reste néanmoins incomplète en ce qui concerne le mécanisme d'enrobage. Il reste en particulier à comprendre pourquoi l'enrobage se produit à partir d'une concentration seuil de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans le milieu. Une extension de ce travail sera d'étudier plus précisément les phénomènes de dégradation des composés organiques pour savoir si le monoxyde de carbone qui pourrait venir de la décomposition thermique des ligands organiques pourrait être l'agent réducteur du fer métallique.

La décomposition de la matière organique à haute température est en revanche un phénomène défavorable dans le cas de l'enrobage des nanobâtonnets par une couche d'oxyde de magnésium dans l'oleylamine. Il existe en effet une compétition entre la décomposition de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ pour former MgO à la surface des bâtonnets et la formation de la matière carbonée venant de la décomposition du solvant ou des ligands. A la fin de la réaction nous avons obtenu deux populations de bâtonnets enrobés : Co/MgO et Co/C .

Nous avons présenté, dans le dernier chapitre (chapitre V), la réactivité de $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans une solution basique d'éthanediol pour former l'alcoxyde d'aluminium formé avec l'éthanediol partiellement déprotoné $\text{Al}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3$ caractérisé par ATG, RMN et spectroscopie IR. L'alcoxyde d'aluminium ainsi préparé montre une morphologie originale constituée des particules tubulaires de diamètre moyen 50 nm et de longueur variable entre 1 et 10 μm qui pourraient être formées d'un ensemble de feuillets enroulés. Le diagramme de DRX montre que c'est un composé bien cristallisé. Malheureusement la résolution structurale de ce composé n'a cependant pas été possible pour l'instant ce qui aurait certainement donné des pistes d'interprétation de cette morphologie si particulière. Nous avons vu qu'il est possible de modifier la morphologie des tubules (diamètre et longueur moyenne) en jouant sur la basicité du milieu, la concentration de Al^{3+} et une recristallisation. Le paramètre le plus important

Conclusion générale

Mona Ibrahim

qui contrôle la formation du composé Al(EG) et la forme tubulaire est la température de cristallisation. Au-delà de 50°C c'est un autre alcoxyde qui cristallise et qui ne présente pas du tout la même morphologie.

L'alcoxyde d'aluminium a été calciné sous air par voie sèche à différentes températures comprises entre 250 et 1100°C pour former l'oxyde. Les isothermes d'adsorption-désorption montrent une mésoporosité en fentes à partir de 400°C qui tendrait à montrer que les particules sont formées de feuillets enroulés.

La surface spécifique la plus élevée est obtenue pour l'échantillon traité à 400°C avec $S_{\text{BET}} = 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Avec la température du traitement cette valeur diminue progressivement et nous observons la cristallisation de l'alumine γ à 800°C et de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1100°C. A haute température cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules aciculaires denses de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En conclusion, ce travail a permis de mettre au point des synthèses de nanoparticules originales, des particules anisotropes de cobalt enrobées et des particules anisotropes d'alumine par des méthodes simples et avec des réactifs ne nécessitant pas de précautions d'utilisation.

Conclusion générale

Mona Ibrahim

ANNEXE

Partie expérimentale

Annexe

Plan de l'annexe :

I. Généralités	289
II. Origine des réactifs de synthèse	290
II.1. Gaz de synthèse.....	290
II.2. Solvants.....	290
II.3. Sels métalliques	291
II.4. Produits organiques.....	292
III. Techniques d'analyse.....	293
III.1. RMN	293
III.2. Infra-rouge	293
III.3. Diffraction des rayons X (DRX)	294
III.4. Microscopie électronique à transmission à basse résolution	295
III.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution	295
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	295
III.7. Microanalyse X (EDX).....	296
III.8. EELS.....	296
III.9. Mesures magnétiques	296
III.10. Analyses thermiques.....	297
III.11. Surface spécifique (BET)	297

Partie expérimentale

Annexe

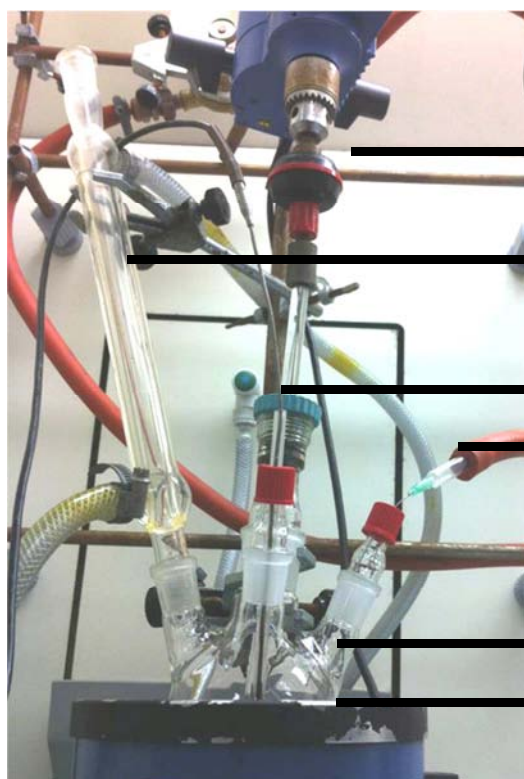
Partie expérimentale

Annexe

I. Généralités

Les particules de cobalt et l'enrobage avec le carbone et l'oxyde de fer sont effectués à l'air, sans précaution particulière. Les ballons quadricols utilisés sont préalablement nettoyés dans un bain d'acide HCl (~0,1M) puis un bain de base KOH (~0,1M) afin d'éliminer toutes traces de pollutions métalliques et organiques. Ils sont séchés dans une étuve à 110°C.

Les synthèses réalisées durant ce travail le sont à l'aide du montage présenté ci-dessous : un ballon quadricol de 250 mL est placé sur un chauffe-ballon. La température du milieu est régulée ; le thermocouple est placé dans l'un des cols latéraux via une allonge de protection. Le montage est complété par une agitation mécanique assurée par un moteur qui entraîne une tige avec hélice en téflon pour les réactions jusqu'à 180°C (sans agitation au-delà), et par une colonne réfrigérante reliée à un bulleur



Dispositif de synthèse

- ✚ Agitateur mécanique
- ✚ Réfrigérant
- ✚ Sonde de platine
- ✚ Aiguille pour bullage d'argon
- ✚ Quadricol
- ✚ Chauffe ballon

Partie expérimentale

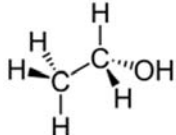
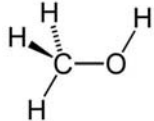


Annexe

II. Origine des réactifs de synthèse

II.1. Gaz de synthèse

L'Ar (Linde, Ar 4.5) est utilisé sans purification préalable sur le circuit des rampes vide/Ar mais est purifié par passage sur tamis moléculaire et sur charbon actif pour la boîte à gants.

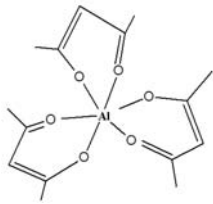
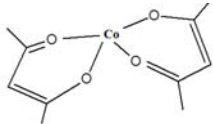
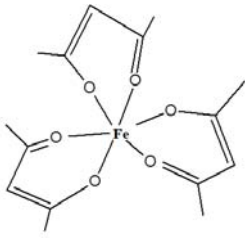
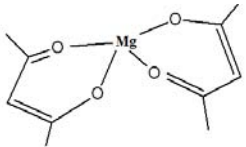
II.2. Solvants

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)
éthanol		VWR	99%	79	-117
méthanol		Sigma Aldrich	99%	65	-98
Tétrahydrofurane (THF)		Fluka	99%	67	-108
Toluène		VWR	99%	110	-93

Partie expérimentale

Annexe

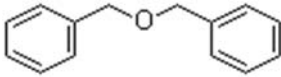
II.3. Sels métalliques

Métal	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g.mol ⁻¹)
Al	acétyl acétonate d'Al(III)		Alfa Aesar		324,31
Co	acétyl acétonate de Co(II)		Alfa Aesar		257,15
	Acétate de Cobalt(II) tétrahydraté	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4(H ₂ O)	Alfa Aesar	98%	249,1
Fe	Acétyl acétonate de Fe(III)		Alfa Aesar		353,17
Mg	acétyl acétonate de Mg(II)		Strem Chemicals	98%	258,55
Na	Soude	NaOH			39,99
Ru	Chlorure de ruthénium hydraté	RuCl ₃ ·xH ₂ O	Strem Aldrich	41%	207,429

Partie expérimentale

Annexe

II.4. Produits organiques

Type	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	Téb (°C)	M (g.mol ⁻¹)
<i>Amine</i>	Hexadécylamine	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ NH ₂	Across	99%	-	73,14
	Oleylamine	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	Aldrich Across	70% 80%	350	267,49
<i>Acide</i>	a.chlorhydrique	HCl	Aldrich	-	-	36,46
	a. laurique	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acros	99%	-	200,32
	a. nitrique	HNO ₃	Aldrich	-	-	63,01
<i>Diol</i>	1,2 Butanediol	CH ₃ (CH ₂) CH ₂ (OH)CH ₂ OH	Fluka	98%	195	90,121
	1,2 Ethanediol	CH ₂ OH-CH ₂ OH	Alfa Aesar	99%	198	62,067
	1,2 Propanediol	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	Across	99%	188	76,09
	Tétradécane-1,2-diol	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH(OH)CH ₂ OH	Aldrich	90%	-	230,386
	Tétraéthylène glycol	(H ₂ C=CHCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂) ₂ O	Aldrich	99%	324-330	194,22
<i>Ether</i>	Dibenzyléther		Across	99%	295	198,26
-----	Octadécène	CH ₂ =CH(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Alfa Aesar	90%	315	252,48

Partie expérimentale

Annexe

III. Techniques d'analyse

III.1. RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde de 4 mm. Lors des acquisitions, les échantillons contenus dans des rotors en ZrO_2 étaient en rotation à l'angle magique (MAS 10kHz).

III.2. Infra-rouge

Les spectres infrarouge IR en phase solide ont été effectuées sur un spectromètre 6700 cesium iodide gold optics Nicolet FT-IR.



Caractéristiques de l'appareil :

Source: EverGlo (7400cm^{-1} à 50cm^{-1})

Séparatrice: CsI (6400cm^{-1} à 200cm^{-1})

Détecteur: DTGS (4000cm^{-1} à 200cm^{-1})

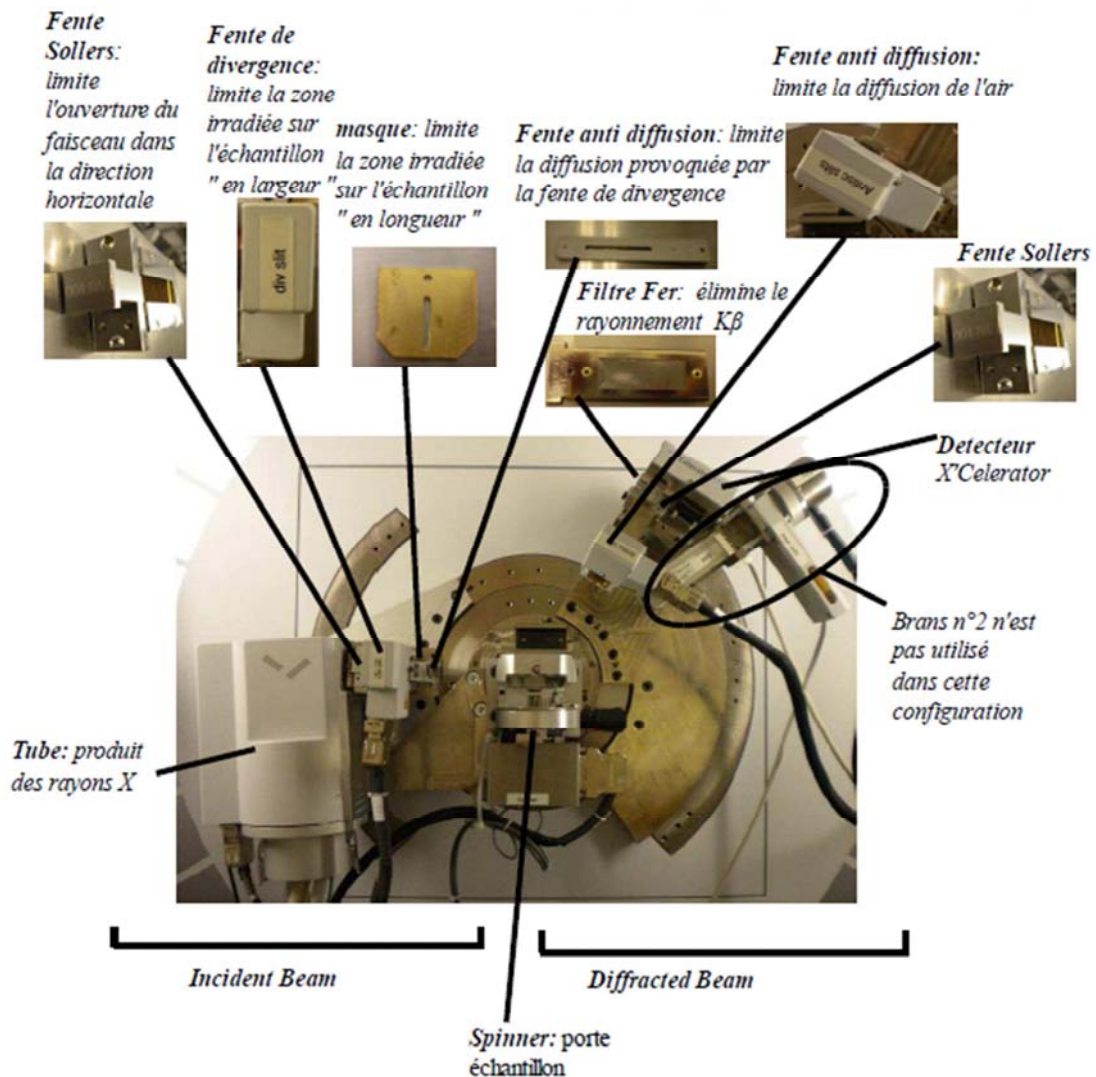
Partie expérimentale

Annexe

III.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée par un Diffractomètre Rayons X Panalytical Empyrean en configuration Theta/Theta. La longueur d'onde utilisée est $\lambda=1.789\text{\AA}$ pour le tube cobalt.

Le logiciel Highscore+ (bruit de fond et recherche de pics de diffraction) a été utilisé pour traiter les diffractogrammes et pour l'identification des phases.



Partie expérimentale

Annexe

III.4. Microscopie électronique à transmission à basse résolution

Appareillage : Les images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées avec un microscope JEOL JEM1011 (filament en tungstène, tension accélératrice de 100Kv et pouvoir séparateur de 4,5Å, acquisition numérique des images : caméra haut de colonne grand angle SIS (Megaview III)). L'appareil est situé au service de microscopie TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier.

Préparation de l'échantillon : Les échantillons à observer sont préparés en déposant une goutte de solution sur une grille de cuivre recouverte par un film de carbone amorphe (20 à 30 nm d'épaisseur). L'évaporation du solvant et le séchage de la grille pendant une nuit à l'aide d'une pompe à vide secondaire (10^{-5} mTorr), laisse un dépôt contenant les particules sur la grille.

III.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution

Appareillage : Les images de haute résolution ont été obtenues sur un microscope électronique en transmission avec canon à effet de champ (MET-FEG) JEOL JSM 2100F (tension d'accélération 200 kV, résolution 2,3Å, analyse X PGT (détection d'éléments légers, résolution 135 eV), étage STEM, acquisition numérique des images : camera CDD Gatan 794 2Kx2K). Les échantillons à observer sont préparés comme pour la microscopie en transmission basse résolution.

III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Appareillage : Les images ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG), Jeol JEM 6700 (tension d'accélération de 0,5 à 30 kV, imagerie d'électrons secondaires haute résolution : 1nm à 15 Kv ; 2,2 nm à 1Kv, imagerie d'électrons rétrodiffusés, acquisition numérique des images, microanalyse X (détection d'élément légers, résolution 135 ev)).

Partie expérimentale

Annexe

Préparation des échantillons : Une suspension d'Al(EG) dans l'éthanol a été déposée sur un porte échantillon en aluminium ; on laisse l'éthanol s'évaporer à l'air.

III.7. Microanalyse X (EDX)

Appareillage : La microanalyse X a été effectuée par Jean-Luc Gauffier grâce à un spectromètre EDX monté sur JEOL JSM-5310LV (Déecteur : Brüker SDD).

III.8. EELS

Appareillage : microscope Tecnaï équipé d'un spectromètre GIF Situé au CEMES, Toulouse.

Conditions expérimentales : extraction 4100 - Gun lens 1 - diaphragme condenseur = 70 μ m - spot size = 6 longueur de caméra = 70mm - diaphragme d'entrée du spectromètre = 2mm - dispersion = 0.3eV/canal

Mode STEM : acquisition d'un spectre EELS pour chaque position de la sonde - gamme d'énergie 450eV-1065eV pour avoir accès au seuils K de l'oxygène, L du fer et L du cobalt, taille de sonde inférieure à 1nm, 1eV environ de résolution en énergie (analyse chimique des éléments en présence et non des structures fines des seuils donc suffisant)

III.9. Mesures magnétiques

Appareillage : Les caractéristiques magnétiques des nanoparticules ont été mesurées sur un magnétomètre SQUID QUANTUM DESIGN 5,5 possédant une bobine supraconductrice permettant de générer un champ continu de 0 à 5,5 T pour des températures allant de 2 à 400K (sensibilité : 10^{-8} unités électromagnétiques cgs ou uem).

Les cycles d'aimantations ont été effectués à 5K et sous champ magnétique allant de +5 à -5 T.

Partie expérimentale

Annexe

Préparation des échantillons : Les échantillons sont préparés à partir d'une solution introduite dans une gélule en gélatine. Puis cette gélule est mise dans une seconde gélule de gélatine de diamètre supérieur pour plus de protection.

Pour déterminer l'aimantation à saturation normalisée par rapport au métal(Co) nous avons appliqué la formule suivante :

$$M_s (\text{A.m}^2.\text{Kg}^{-1}) = M_s (\text{SQUID}) / (C_{\text{Co}} \times V_{\text{Co}} / M_{\text{Co}})$$

Avec $M_s (\text{SQUID})$ l'aimantation mesurée par SQUID, C la concentration de la solution, V le volume qui est en général de 180 μl , M la masse molaire de cobalt.

III.10. Analyses thermiques

Appareillage : Les mesures ATG et ATD ont été effectuées sur un ATG Toledo TGA/DSC1(four 1100°C), ultra microbalance Umx5. La vitesse de montée en température a été fixée à 10°C/min, la température de consigne à 1100°C et l'atmosphère choisie est l'air ou l'azote. Le four est purgé avant le démarrage de l'expérience.

III.11. Surface spécifique (BET)

Appareillage : Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote des produits de calcination de l'alcoxyde d'aluminium ont été mesurées à 77 K sur un appareil Micromeretics Tristar II 3020. Les échantillons ont été dégazés sous 0,2 Pa à 90°C pendant une nuit puis à 250°C pendant 4h avant l'analyse. Les valeurs des surfaces spécifiques ont été obtenues en utilisant l'équation BET dans une gamme de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,27.

Partie expérimentale

Annexe

Titre : Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt

Résumé

Nous avons développé deux méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt en phase liquide : - des bâtonnets de diamètre de 15 nm et de longueur comprise entre 80 et 150 nm; - des nanoparticules sphériques de diamètre 10 nm. Les bâtonnets présentent des propriétés magnétiques anisotropes et sont de bons candidats comme brique de base pour la fabrication d'aimants permanents. Les particules sphériques trouvent des applications dans la spintronique ou dans la biologie. L'enrobage de ces particules de cobalt a plusieurs motivations : -la protection vis-à-vis de l'oxydation ; - la formation d'une barrière isolante pour les applications en nanoélectronique ; - la formation d'une barrière de diffusion empêchant le frittage lors de la mise en forme des bâtonnets ; - la modification de leur propriétés magnétiques (augmentation de l'aimantation et du champ coercitif). Dans ce travail nous avons étudié les potentialités de la décomposition des acétylacétonates de fer, de magnésium et d'aluminium dans des solvants organiques (oleylamine, dibenzylether, polyols) à haute température pour modifier la surface de particules de cobalt. Un alcoxyde d'aluminium précipitant sous forme de nanotubes à été isolé et caractérisé. Les résultats les plus probants ont été obtenus avec le fer et le magnésium. Nous avons mis en évidence la réactivité du cobalt avec les solvants organiques à 300°C qui mène à un enrobage des bâtonnets par une couche de matière carbonée ou à une carburation. En présence d'acétylacétonate de fer cette réactivité est favorable à la formation d'une couche continue de magnétite ou de fer métallique en surface des bâtonnets de cobalt. En présence d'acétylacétonate de magnésium une compétition entre la croissance de MgO et celle d'une couche carbonée a été observée. Ce travail a ouvert des perspectives sur la modification des propriétés magnétiques et la mise en forme des bâtonnets de cobalt dans le contexte de l'élaboration d'aimants permanents originaux.

Mots clés : Nanoparticules magnétiques ; nano-bâtonnets ; cœur-coquille ; cobalt ; magnétite ; alcoxyde d'aluminium.