

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**

Institut de Recherche sur les Céramiques IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par
Alex Lemarchand

Le 20 décembre 2018

**Synthèse par chimie douce et étude structurale de nanocristaux
d'oxydes métalliques**

Thèse dirigée par Olivier MASSON, Fabien REMONDIÈRE et Jenny JOUIN

JURY :

Rapporteurs

Hubert MUTIN, Directeur de Recherche CNRS, ICGM, Montpellier
Olivier HERNANDEZ, Maître de Conférences HDR, ISCR, Rennes

Examineurs

Capucine SASSOYE, Maître de Conférences, LCMCP, Paris
Vanessa PREVOT, Directrice de Recherche CNRS, ICCF, Clermont-Ferrand
Olivier MASSON, Professeur, IRCER, Limoges
Fabien REMONDIÈRE, Maître de Conférences, IRCER, Limoges
Jenny JOUIN, Chargée de Recherche CNRS, IRCER, Limoges
Philippe THOMAS, Directeur de Recherche CNRS, IRCER, Limoges



*A ma mère,
A mes frères,
A mon père*

The world ain't all sunshine and rainbows. [...] But it ain't about how hard you hit, it's about how hard you can get hit and keep moving forward. How much you can take and keep moving forward. That's how winning is done.

Rocky Balboa

*So close, no matter how far
Couldn't be much more from the heart
Forever trusting who we are
And nothing else matters*

James Hetfield, Metallica

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), anciennement laboratoire des Sciences de Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS), dirigé successivement par Thierry Chartier et Philippe Thomas, et plus exactement au sein de l'Axe3 « Organisation structurale multi-échelle des matériaux », dirigé successivement par Philippe Thomas puis Olivier Masson.

Tout d'abord, je tiens à remercier Olivier Hernandez (Maître de conférences HDR, Université de Rennes) et Hubert Mutin (Directeur de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier) d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également Capucine Sassoie d'avoir participé au jury. Enfin, je remercie Vanessa Prévot (Directrice de recherche CNRS, Université de Clermont-Ferrand) d'avoir présidé ma soutenance de thèse.

J'aimerais à présent à remercier l'équipe qui m'a encadrée tout au long de ces trois ans de doctorat, car c'est avant tout un travail d'équipe. Merci à Fabien Rémondière, Jenny Jouin et Olivier Masson. Merci pour votre gentillesse, votre aide, vos conseils, votre confiance, votre disponibilité et pour m'avoir transmis votre passion. Je tiens également à remercier Philippe Thomas de m'avoir accueilli au sein de l'Axe 3 dès le stage de Master 2 et d'avoir cru en moi. Je remercie chaleureusement tous les stagiaires avec qui j'ai eu la chance de collaborer, sans eux ce travail ne serait probablement pas le même : Jonathan Raynaud, Jérémie Manaud, Vincent Fauvel, Maxime Cheype, Marine Cholin et Caroline Drapaud.

Je vais à présent saluer toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, ou qui ont pu m'aider d'une quelconque façon : Richard Mayet, Yann Launay, Marc Souilah, Pierre Carles, Julie Cornette, Maggy Colas, Jean-René Duclère, Marina Soustre, Solange Degot, Marion Vandenhende, Etienne Laborde, Sandra Blanchet, Mickaël Lacroix, Romain Lucas, Olivier Rapaud, Fabien Boucher (Le Mans Université), Sylvie Delebassée (Faculté de pharmacie de Limoges), Valérie Coudert, Emeline Renaudie, Geoffroy Rivaud, Florence Delautier, Pamela Bathias, Virginie Reytier, Hélène Mémy, Nadine Tchefranoff, Béatrice Derory, Carine Jeannot, Nicolas Calve, Sébastien Faure, Jean-Michel Reigue, etc.

Je remercie également les personnes qui m'ont offert l'opportunité d'enseigner durant la thèse, les membres de l'équipe enseignante qui m'ont permis d'intervenir dans leurs disciplines et avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Sylvie Foucault, Isabelle Julien, Fabien Rémondière, Rémy Boulesteix, Jean-René Duclère, Sébastien Chenu, Chantal Damia... J'en profite pour remercier Thierry Hak et Michèle Constantin pour leur aide au cours des séances de travaux pratiques et leur gentillesse.

Une thèse, c'est trois années. Trois années qui peuvent paraître à la fois longues et tellement courtes. C'est trois années rythmées par des rencontres, des échanges, des hauts et des bas. Trois années que j'ai passées avec des personnes formidables. Les prochaines lignes sont dédiées à ceux et celles qui m'ont porté, voire supporté, tout au long de ces années (parfois bien avant, mais aussi bien après je l'espère).

Je vais commencer par remercier mes enseignants, car ils sont les premiers à m'avoir donné le goût de la science des matériaux et la recherche. Je pense particulièrement à Abid, Fabien, Gilles, Olivier, Jean-René, Sylvie, Isabelle, Jean-Christophe, Alexandre et Corinne. J'ai également une pensée pour mes deux premières maîtresses d'école maternelle, Mme Perrin et Mme Chanaud, présentes lors de ma soutenance, qui ne m'ont pas oublié après toutes ces années et qui, à leur manière, ont su contribuer à la réussite de mes études. Un grand merci à vous deux.

Olivier, au-delà de la qualité que vous avez apportée à ce travail, je vous remercie pour tout ce que vous m'avez appris durant toutes ces années, ainsi que pour les valeurs que vous véhiculez et que vous m'avez transmises. Je vous remercie de m'avoir poussé quand j'en avais besoin afin que je devienne, je l'espère, une meilleure version de moi-même. Je m'estime très chanceux d'avoir pu travailler à vos côtés.

Jenny, merci pour ta bonne humeur au quotidien, ta disponibilité et ton aide. Nous avons bien ri et partagé d'excellents moments ensemble ; grâce à toi j'ai découvert le *ravivole* et le *gâteau magique*, mais aussi à quel point la Maïzena est captivante ! Merci pour tout et prends bien garde au retour des macrophages de temps. Ils sont féroces, paraît-il !

Fabien, par où commencer ? Nous nous sommes rencontrés quand je suis arrivé à l'Université. J'étais un « *piou-piou* » un peu perdu et tu as réussi à remettre de l'ordre dans ma tête, à me passionner pour ton métier. Nous voilà désormais huit années plus tard. Huit années durant lesquelles tu m'as guidé, inspiré et permis de toujours garder confiance. Ce n'est pas un hasard si ton nom apparaît plusieurs fois dans ces quelques lignes, car tu es à la fois mon professeur, mon collègue, mon « *boss* » et surtout mon ami. Garde la même énergie, la même envie et la même gentillesse, sans oublier ton allure « *fafouesque* » ! Je te remercie également pour les kilos de bonbons que j'ai ingurgités, grâce, ou à cause de toi. Merci pour tous les bons moments partagés ensemble et pour tous ceux qui viendront !

Lyna, ma « *co-labo* », je dirai simplement merci, pour tout. Tu es la personne avec qui j'ai passé le plus de temps pendant près de deux ans... et je pourrais écrire une deuxième thèse rien qu'avec toutes les anecdotes, les surnoms, les fous rires que nous avons eus et avec tout le bien que je pense de toi. Je te remercie sincèrement d'avoir toujours été là pour moi, de

m'avoir motivé, réconforté, d'avoir été l'épaule sur laquelle je pouvais m'appuyer. Nous deux, c'est une affaire qui roule (les mains dans les poches *tmtc*), la Team204 vaincra ! Signé JB.

Nadia, Morgane et Jonathan, voilà désormais quelques années que nous nous suivons, dans les salles de cours, dans les amphithéâtres et finalement dans le laboratoire. Je suis très chanceux de pouvoir vous compter parmi mes amis (les vrais potes comme diraient certains). Nous formons une sacrée équipe tous les quatre, si bien que nous avons toujours su nous tirer vers le haut quand il le fallait. Je vous remercie pour votre soutien sans failles, votre amitié et tous les bons moments que nous avons partagés, et partagerons encore. On se donne rendez-vous très vite pour la suite de nos aventures (autour d'une bouteille de Sancerre, bien sûr!).

Philippe, au-delà du plaisir de travailler avec un chef comme toi, je suis très content de t'avoir rencontré, d'avoir pu partager d'agréables instants avec toi, lors d'un footing ou autour d'une bière en Belgique (une fois) et j'en passe. Je te remercie pour ta gentillesse, ton honnêteté, ton soutien et ta disponibilité. Je te dis à très bientôt et en forme !

Maxime, « mon petit » comme j'aime t'appeler. Tu es l'une de mes plus belles rencontres pendant la thèse et notre relation symbolise ce que j'apprécie le plus dans le métier d'enseignant-chercheur : la possibilité de créer des liens à partir d'un simple échange scientifique. Je te remercie pour l'intérêt que tu as porté à mes recherches, pour ta compagnie, ta gentillesse et ton amitié. Je suis convaincu que tu seras amené à faire de grandes choses. Je te souhaite le meilleur pour la suite.

Jess, *the man, the legend*, nous avons partagé le même bureau, les mêmes encadrants et la même thématique quelque temps. Merci de m'avoir aidé à améliorer mon anglais, merci pour tes nombreux conseils et ta bienveillance. J'espère pouvoir te rendre visite un jour aux Philippines mon ami !

Claire, la dernière venue du bureau 204, nous n'avons pas eu l'occasion de passer beaucoup de temps ensemble, mais je suis très content de t'avoir rencontrée. Tes ours au chocolat ont été salvateurs ! Je te remercie pour ta gentillesse et je te souhaite le meilleur pour les années à venir. Le bureau 204 est entre de bonnes mains.

Je tiens à remercier à présent toutes les personnes avec qui j'ai également passé de nombreux et délicieux moments au laboratoire et qui ont rythmé mon quotidien durant les trois années de thèse. Je pense particulièrement à Jean-René, Richard, Sébastien, Marc, Abid, Julie, Emeline, Marion, Marina, Virginie, David, Inaki, Mustapha, Olivier, David, Maggy, Angel, John, Florence... .

Il y a la vie au laboratoire, et puis il y a la vie en dehors.

Kim (*Tektokim*), Florian (*Tiflow*), Antoine (*Mon gros **** d'amour*), Remi (*Rems*), Florian (*Floby*), Alexis (*Buzz, vers l'infini et tu sais quoi*), Océane (*Karaté Kid*), Yoann (*Poupi*), Vianney (*Viannou*), Camille (*Zoulette*), Marion, mes amis d'enfance de Saint-Jouvent (notre bonne vieille campagne) ou d'ailleurs. Ils sont mes collègues de soirée, mes confidents et j'en passe. Je ne saurais vous dire à quel point vous comptez pour moi, à quel point votre amitié et votre soutien sont importants à mes yeux. Mille mercis ! On l'a bien ramené la coupe à la maison ! Même si nos chemins prennent des directions différentes, on ne sera jamais bien loin les uns des autres. *Show must go on !*

Alexandre (*Castro* pour les intimes), nos chemins ne cessent de zigzaguer depuis qu'on est enfants. Tantôt proche, tantôt éloigné... et pour autant on ne s'est jamais vraiment perdu de vue. Je te remercie pour ton soutien et pour ton amitié. On a vécu beaucoup de choses tous les deux, je n'oublierai jamais nos années à la Faculté, les soirées Limougeaudes et Rennaises. Heureusement que tu étais là pour qu'on échange nos angoisses et nos stress en live ou *via* Messenger ! Je te souhaite le meilleur pour la suite et pour tes projets.

Michaël (*Micha*), mon coach, je ne te remercierai jamais assez pour ce que tu m'as apporté toutes ces années passées à m'entraîner et à partager. Tu m'as donné confiance en moi, tu m'as montré que j'étais capable de faire de belles choses, sur la piste comme en dehors. Place à la suite maintenant, car nous avons encore de nombreuses choses à réaliser ensemble !

Duncan, mon kiné, préparateur physique et mental sur la piste comme au labo, et ami. Je te remercie sincèrement pour m'avoir toujours permis d'être au top de ma forme et pour m'avoir redonné confiance à chaque fois que j'étais cassé ! Les quelques minutes passées dans ton cabinet étaient salvatrices, surtout ces derniers mois.

J'ai une pensée maintenant pour mon groupe d'entraînement de l'athlétisme, la « *Team Bird* », c'était un plaisir de vous côtoyer sur le stade (ou en dehors). Pouvoir vous rejoindre le soir était pour moi un bol d'air frais. Merci à vous pour tous ces moments ! Je vous souhaite le meilleur pour la suite. Mention spéciale pour Tanguy, Damien, Simon et ma petite Noémie !

Alexis (*mon pompier préféré*) et Anthony (*mon toucan des îles*), merci à vous deux pour votre amitié et votre soutien depuis toutes ces années. Alexis, prépare-toi, j'arrive à Paris !

Jasmine, j'ai également une petite pensée pour toi au moment d'écrire ces remerciements. On a partagé quelques années de nos vies et si j'en suis là c'est sûrement aussi un peu grâce à toi et je t'en remercie. Je te souhaite le meilleur pour la suite.

Mes derniers mots iront pour les personnes les plus importantes à mes yeux, ma famille.

Papa, Maman, merci pour tout. Merci de m'avoir sans cesse soutenu, peu importe les circonstances. Je vous remercie de m'avoir toujours laissé faire ce que je souhaitais sans avoir de compte à rendre, d'avoir constamment fait en sorte que je sois dans les meilleures conditions possible pour réussir. Vous rendre fiers a été l'une de mes principales motivations ; j'espère que c'est chose faite, et je vous promets que ce n'est pas fini.

Nicolas, Johan, mes deux frangins, c'est moi le grand frère et pourtant c'est bien vous qui venez me reconforter et me remotiver dès que je peine, chacun à votre manière. Je vous vois grandir et évoluer, et je suis très fier de vous. Je ne vous le montre pas souvent, mais vous êtes l'une des plus belles choses que j'ai. Je vous remercie infiniment pour tout, vous êtes les meilleurs. Un bel avenir vous attend, j'en suis convaincu.

Pour finir, je tiens à remercier tous les autres membres de ma famille : Mémé Carmen, Pépé Daniel, mes petites tatas Lise et Eve, Tonton Dom', Tonton Wen, Tata Isa, Tata Peggy, Tonton Pascal, Tata Isabelle, Tonton Nicolas, et l'ensemble de mes cousins et cousines, qui m'ont toujours soutenu et qui, je l'espère, sont aujourd'hui fiers de moi. J'ai une grosse pensée pour ma Mémé Léa et mon Pépé Robert, ceux qui me répétaient qu'il fallait bien travailler à l'école pour réussir, mais qui malheureusement n'ont pas pu voir que j'ai bien écouté leur conseil.

Du fond du cœur, merci à tous.

A.K.L.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Introduction générale.....	19
Chapitre I. Etat de l'art.....	23
I.1. Introduction.....	23
I.1.1. Un peu d'histoire.....	23
I.1.2. Notions de taille et confinement quantique.....	24
I.1.3. Propriétés et domaines d'applications des nanoparticules.....	27
I.2. Détermination structurale des nanocristaux de faible taille.....	28
I.2.1. Particularités structurales des nanocristaux d'oxydes métalliques.....	29
I.2.2. Problématique de la détermination structurale des nanocristaux.....	30
I.2.3. Apports de la méthode des fonctions de distribution de paires atomiques pour la détermination structurale des nanocristaux.....	32
I.2.3.1. Présentation de la méthode de la PDF.....	32
I.2.3.2. Illustration de l'intérêt d'utiliser la PDF dans l'étude structurale des nanocristaux.....	33
I.3. Synthèse de nanoparticules de faible taille.....	37
I.3.1. Introduction.....	37
I.3.2. Synthèse par voie sol-gel hydrolytique.....	38
I.3.3. Synthèse par voie sol-gel non-aqueuse.....	41
I.3.4. Sélection des méthodes de synthèse de SnO ₂ , TiO ₂ et ZnO.....	46
I.4. Formation d'une phase solide en solution.....	51
I.4.1. Modèle classique de nucléation.....	52
I.4.2. Nucléation non classique.....	58
I.4.2.1. Nucléation par étape.....	61
I.4.2.2. Agrégation de <i>nuclei</i>	62
I.4.3. Croissance particulaire.....	63
I.4.3.1. Croissance par diffusion.....	63
I.4.3.2. Mûrissement d'Ostwald.....	65
I.4.3.3. Croissance par coalescence.....	65
Chapitre II. Matériel et méthodes.....	69
II.1. Techniques expérimentales.....	69
II.1.1. Microscopie électronique en transmission.....	69
II.1.2. Analyse thermogravimétrique.....	71
II.1.3. Diffraction des rayons X et affinement de Rietveld.....	71
II.1.4. Diffusion totale des rayons X et corrections des données.....	74
II.2. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques.....	76
II.3. Modélisation.....	77
Chapitre III. Synthèse et étude structurale de nanocristaux du dioxyde de titane.....	79
III.1. Rappels bibliographiques.....	79
III.1.1. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane (IV)...79	
III.1.2. Synthèse par réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure de titane (IV).....	83
III.2. Synthèse de nanocristaux de dioxyde de titane.....	85
III.2.1. Synthèse par alcoolyse du tétrachlorure de titane (IV).....	85
III.2.1.1. Etude de la conversion chimique du précurseur par chauffage conventionnel.....	87

III.2.1.2. Activation de la conversion du précurseur par chauffage microonde	95
III.2.2. Synthèse par étherolyse du tétrachlorure de titane (IV)	100
III.2.2.1. Synthèses « haute température »	103
III.2.2.2. Synthèse « basse température »	109
III.3. Etude structurale de la phase intermédiaire synthétisée à partir de la réaction de l'éther dibenzyle sur le tétrachlorure de titane (IV) à basse température	112
III.3.1. Les structures de TiO ₂ rutile, brookite et anatase et leur PDF	112
III.3.2. Résultats	118
III.3.2.1. Analyse structurale par affinement de Rietveld	119
III.3.2.2. Analyse structurale par la méthode de la PDF	122
III.3.3. Modélisation	124
III.4. Conclusion du chapitre	128
Chapitre IV. Synthèse et étude structurale de nanocristaux de dioxyde d'étain	131
IV.1. Rappels bibliographiques	132
IV.1.1. Réaction de l'alcool benzylique sur le <i>tert</i> -butoxyde d'étain (IV)	132
IV.1.2. Réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV)	133
IV.1.3. Réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure d'étain (IV)	135
IV.2. Synthèse de nanocristaux de dioxyde d'étain	136
IV.2.1. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le <i>tert</i> -butoxyde d'étain (IV) ...	137
IV.2.2. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV) ...	139
IV.2.2.1. Utilisation d'un précurseur d'étain anhydre	141
IV.2.2.2. Utilisation d'un précurseur d'étain hydraté	150
IV.2.2.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel	152
IV.2.3. Synthèse par réaction d'un éther sur le tétrachlorure d'étain (IV)	155
IV.2.3.1. Utilisation de l'éther diisopropylique	155
IV.2.3.2. Utilisation de l'éther dibenzyle	164
IV.2.3.3. Comparaison des deux systèmes basés sur l'étherolyse du tétrachlorure d'étain	171
IV.2.4. Analyse thermique et sélection des échantillons	172
IV.3. Analyse structurale des échantillons obtenus par l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther diisopropylique	172
IV.3.1. La structure de SnO ₂ rutile	173
IV.3.2. Résultats	175
IV.3.2.1. Analyse qualitative des PDF	175
IV.3.2.2. Affinements des PDF	183
IV.3.2.3. Analyse de l'élargissement des raies de diffraction	186
IV.3.3. Modélisation	187
IV.4. Conclusion du chapitre	191
Chapitre V. Synthèse et étude structurale de nanocristaux d'oxyde de zinc	195
V.1. Rappels bibliographiques	196
V.1.1. Synthèse par élimination d'ester	196
V.1.2. Synthèse par addition d'une base organique dans une solution éthanolique d'acétate de zinc	197
V.2. Synthèse des nanocristaux d'oxyde de zinc	200
V.2.1. Synthèse par alcoololyse d'un acétate de zinc assistée par chauffage microonde	200
V.2.2. Synthèse par hydrolyse basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc	204

V.2.2.1. Utilisation d'un précurseur de zinc dihydraté	204
V.2.2.2. Utilisation d'un précurseur de zinc anhydre et effet de l'eau	212
V.2.3. Etude exploratoire d'une synthèse « hybride »	218
V.2.4. Sélection des échantillons pour l'analyse structurale et analyse complémentaire	220
V.3. Etude structurale de nanocristaux d'oxyde de zinc	222
V.3.1. Les structures ZnO wurtzite et blende et leur PDF	222
V.3.2. Résultats	226
V.3.2.1. Analyse qualitative	226
V.3.2.2. Affinements des PDF	230
V.3.3. Etude de l'impact de fautes d'empilement	240
V.3.3.1. Présentation de la démarche	240
V.3.3.2. Construction des modèles	241
V.3.3.3. Confrontation entre les PDF calculées et expérimentales	244
V.3.4. Modélisation	249
V.4. Conclusion du chapitre	256
Conclusion générale	259
Références bibliographiques	265

Introduction générale

Les matériaux nanocristallins, en particulier les nanoparticules, suscitent depuis plusieurs années un intérêt scientifique et technologique croissant car ils présentent des propriétés singulières par rapport aux matériaux conventionnels de dimension micrométrique [1]. Ces propriétés ont pour origine des effets de confinement quantique induits par le très faible nombre d'atomes présents dans ces systèmes. Cet effet de taille, largement étudié, est à ce jour relativement bien compris [2] [3]. La diminution de la taille peut également influencer de façon drastique la structure des nanoparticules, en induisant notamment du désordre, laquelle s'écarte alors de celle du cristal périodique [4]. Cependant, ces modifications structurales sont encore aujourd'hui mal connues notamment parce que la synthèse et la caractérisation structurale de nanoparticules de quelques nanomètres sont loin d'être évidentes [5].

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique de l'étude de la synthèse et de la structure de nanoparticules d'oxydes métalliques simples de très faible taille (~1-3nm). Son objectif est notamment d'améliorer la compréhension des modifications structurales induites par la diminution de la taille des nanoparticules. Notre étude porte plus particulièrement sur le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) et le monoxyde de zinc (ZnO) qui présentent tous trois des propriétés structurales et chimiques bien différentes (nature de la liaison chimique, type de polyèdre dans la structure, etc.).

La synthèse de nanoparticules de quelques nanomètres n'est pas simple et passe par la maîtrise et la compréhension des processus à l'œuvre dans leur formation et leur croissance. Dans cette optique, une approche séduisante consiste à synthétiser les nanocristaux par une voie chimique douce basée sur des réactions sol-gel non-aqueuses voire strictement non-hydrolytiques. Ce type de méthode conduit généralement à l'obtention de nanoparticules de faible taille et cristallisées à relativement basse température (<150°C) [6] [7]. Une partie importante de ce travail a donc été consacrée au développement de procédures de synthèse par voie sol-gel non-aqueuses voire strictement non-hydrolytiques permettant de produire des nanoparticules les plus fines possibles et à la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de leur formation. Un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse aussi bien physiques que chimiques sur la formation et la croissance des particules.

L'analyse structurale des nanoparticules se base essentiellement sur des techniques de diffraction modernes. La diffraction des rayons X couplée à des méthodes d'analyse des profils de raie donne des informations intéressantes sur la structure moyenne. La diffusion totale des rayons X permet d'obtenir les fonctions de distributions de paires atomiques (PDF) caractéristiques de l'ordre à courte et à moyenne distance dans la structure [8]. Cette

technique n'a pas d'équivalent pour étudier la structure de particules de faible taille et désordonnées car elle permet d'obtenir des informations quantitatives sur le désordre présent dans la structure. Le couplage de cette technique à des méthodes de modélisation à l'échelle atomique est particulièrement intéressant et prometteur. Il permet en effet de construire des modèles structuraux réalistes reproduisant le plus fidèlement possible les données expérimentales, pouvant ainsi fournir de précieuses informations quant à la nature du désordre dans la structure.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre expose brièvement la problématique de la détermination structurale des nanoparticules de faible taille. Après avoir présenté la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques, nous montrons l'intérêt d'utiliser cette méthode pour l'étude structurale de nanoparticules de faible taille. Nous présentons également l'état des connaissances actuelles sur la synthèse par voies sol-gel non-aqueuse et strictement non-hydrolytique de nanocristaux d'oxydes métalliques, en particulier dans le cas de TiO_2 , SnO_2 et ZnO . Nous rappelons également les différentes étapes fondamentales de la formation d'une phase solide en solution.

Dans le second chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales (microscopie électronique en transmission, analyse thermogravimétrique, diffraction des rayons X et diffusion totale des rayons X) et les méthodes d'analyses structurales utilisées dans le cadre de ce travail.

Les trois chapitres suivants sont chacun dédiés à l'étude d'un système chimique en particulier. Nous commençons par le dioxyde de titane (TiO_2), suivi du dioxyde d'étain (SnO_2) et enfin de l'oxyde de zinc (ZnO). Pour chacun de ces systèmes, nous rappelons tout d'abord les méthodes de synthèses qui ont inspiré ce travail. Puis, dans un second temps, nous détaillons les méthodes que nous avons développées et les résultats obtenus concernant l'évolution des caractéristiques des particules synthétisées en fonction des paramètres de synthèse. Nous discutons également des mécanismes mis en jeu lors de la formation des différentes phases oxydes étudiées. Enfin, la dernière partie de chaque chapitre est consacrée à l'étude structurale des échantillons présentant les caractéristiques structurales les plus intéressantes pour chaque système. Dans un premier temps, nous étudions qualitativement les PDF des différents échantillons. Des modèles structuraux basés sur les paramètres du système périodique sont ensuite confrontés aux données expérimentales afin de mettre en évidence les modifications structurales induites par l'effet de taille. Finalement, nous présentons les modèles structuraux obtenus à l'aide d'une méthode de modélisation à l'échelle atomique.

Chapitre I. Etat de l'art

I.1. Introduction

I.1.1. Un peu d'histoire

«There's plenty of room at the bottom » [9]. C'est ainsi que le physicien R. P. Feynmann, lors de la conférence annuelle de la Société américaine de Physique de 1959, suggère qu'un vaste domaine de la Science reste encore à explorer : le monde de l'infiniment petit. Il entrevoit alors l'idée de manipuler la matière à l'échelle de l'atome et initie ainsi de nouvelles problématiques de recherche qui connaissent encore de nos jours un intérêt croissant.

La première utilisation de particules de très faibles tailles ne date cependant pas du XX^{ème} siècle ! Nos prédécesseurs, parfois sans le savoir, manipulaient déjà de minuscules particules métalliques, d'or et d'argent notamment, afin de conférer des effets colorés aux objets d'art. Des exemples parlants d'utilisation de nanoparticules, illustrés dans la Figure 1, sont la coupe de Lycurgue, vase romain datant du IV^{ème} siècle ap. J-C. [10] ou encore certains vitraux des églises européennes du Moyen-Âge (XII-XIII^{ème} siècle ap. J-C.) [11].

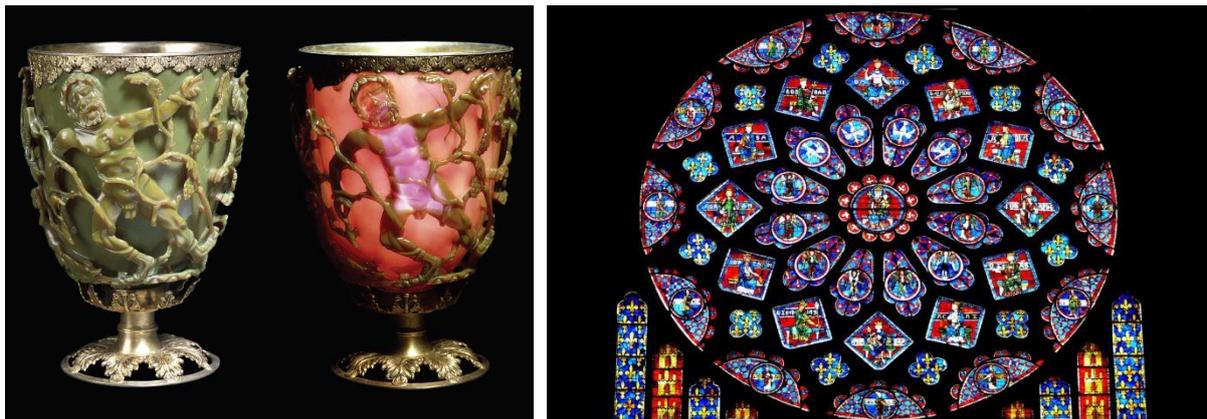


Figure 1 : Coupe de Lycurgue (à gauche) et vitrail de la cathédrale de Chartres (à droite).
Reproduction de [10] et [12].

Le terme "nanotechnologie" est utilisé pour la première fois par le professeur N. Taniguchi en 1974 pour désigner la possibilité de fabriquer, d'usiner des matériaux à l'échelle nanométrique [13]. Quelques années plus tard, en 1982, la visualisation d'un atome est rendue possible grâce à l'invention du microscope à effet tunnel par G. Binnig et H. Rohrer (Prix Nobel en 1986) [14]. A partir de cet instant, l'engouement autour de la nanoscience et des nanotechnologies n'a cessé de croître, comme l'illustre la Figure 2 au travers de l'évolution du nombre d'articles affiliés au terme « nanotechnology » depuis le début du XXI^{ème} siècle jusqu'à nos jours. Plusieurs découvertes majeures sur cette période méritent d'être pointées, en particulier celle

des nanotubes de carbone découverts par S. Iijima en 1991 [15] et celle des machines moléculaires par J. P. Sauvage *et al.* en 1983 (Prix Nobel de Chimie 2016) [16].

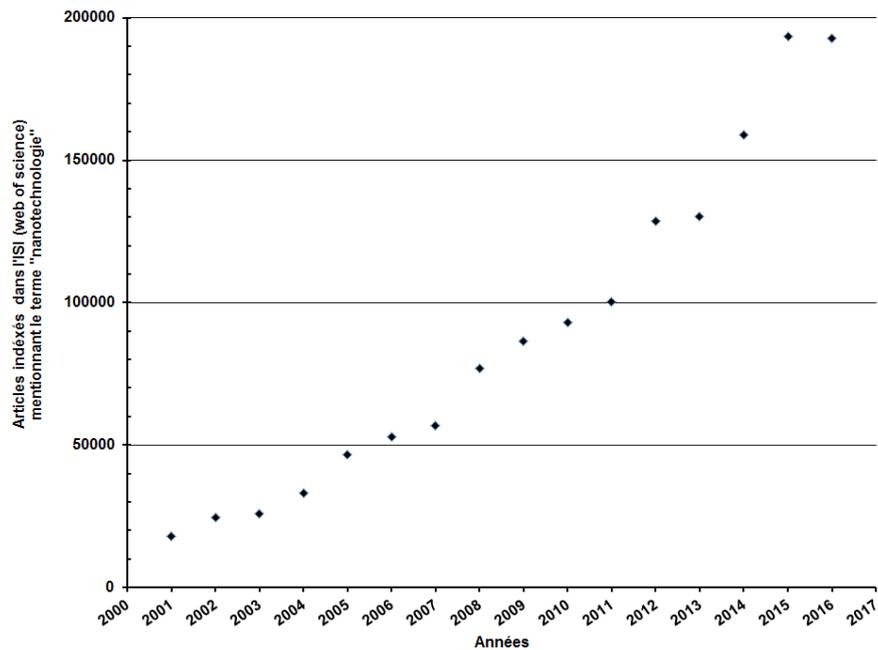


Figure 2 : Nombre d'articles affiliés au terme « nanotechnology » dans l'ISI (web of science) sur la période 2001-2016.

Aujourd'hui c'est un sujet particulièrement sensible car, bien que toujours très prometteurs en terme d'avancée technologique, les nanomatériaux posent question quant à leur toxicité et leur impact sur la santé depuis leur intégration dans bon nombre d'objets ou biens de consommation du quotidien.

I.1.2. Notions de taille et confinement quantique

A partir de quelle taille parle-t-on de nanocrystal ? Une réponse simple consiste à dire qu'un matériau est « nano » lorsqu'une ou plusieurs de ses dimensions sont comprises entre 0,1 nm (10^{-10} m) et 100 nm (10^{-7} m). Cette définition assez simpliste englobe un certain nombre d'objets présentant des géométries très variables comme le montre la Figure 3, où trois classes de nanomatériaux sont définies :

- 2D : une dimension à l'échelle nanométrique et deux autres à l'échelle micro ou macroscopique, typiquement un feuillet de graphite,
- 1D : deux dimensions à l'échelle nanométrique et une dimension à l'échelle micro ou macroscopique, typiquement un nanotube ou un nanofil,
- 0D : toutes les dimensions sont à l'échelle nanométrique, typiquement une nanoparticule sphérique de faible diamètre ou un « quantum dot ».

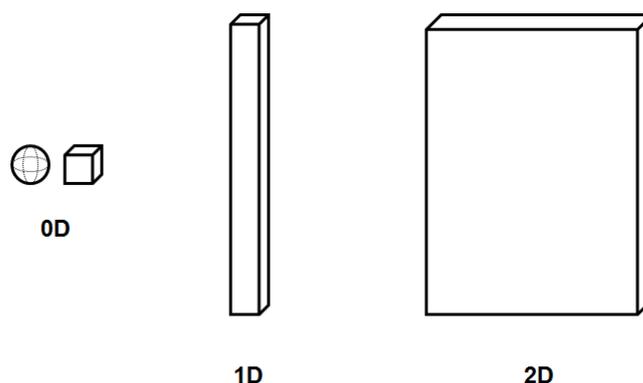


Figure 3 : Les différentes classes de nanomatériaux.

Dans le cadre de ce travail, une définition plus précise du terme « nanocrystal » doit être formulée afin de cibler uniquement les objets souhaités. H. Dosch propose par exemple de fixer une limite par rapport à l'apparition ou à l'exacerbation d'une propriété particulière de la particule [3]. Intéressons-nous à la notion de confinement quantique propre aux semi-conducteurs afin d'illustrer cette proposition.

Le confinement quantique apparaît dans un matériau semi-conducteur quand le mouvement des électrons ou des trous est limité dans une ou plusieurs dimensions de l'espace. Il est donc directement fonction de la taille et de la forme de la particule en question [17]. Si on considère un nano-film 2D, l'électron n'est alors confiné que dans une direction de l'espace, à savoir l'épaisseur du film, et délocalisé dans le plan formé par les deux autres dimensions. A l'inverse, si on considère une nanoparticule 0D, l'électron est confiné dans toutes les directions de l'espace et aucune délocalisation n'est possible. Les propriétés électroniques des particules s'en trouvent alors fortement modifiées [2].

Un semi-conducteur est défini par sa structure de bande et l'énergie de sa bande interdite ou gap (E_{gap}) comprise entre 0 et 4 eV. La largeur de son gap est plus faible que celle d'un isolant ($E_{\text{gap}} > 6$ eV), ce qui rend possible, en fournissant la quantité d'énergie nécessaire, l'excitation et le passage d'un électron de la bande de valence (BV, dernière bande occupée par les électrons avant le gap) à la bande de conduction (BC).

Dans le cas de particules très fines, l'effet du confinement quantique est tel que les bandes d'énergies se scindent en différents niveaux discrets et l'énergie du gap s'en voit ainsi augmentée comme l'illustre la Figure 4.

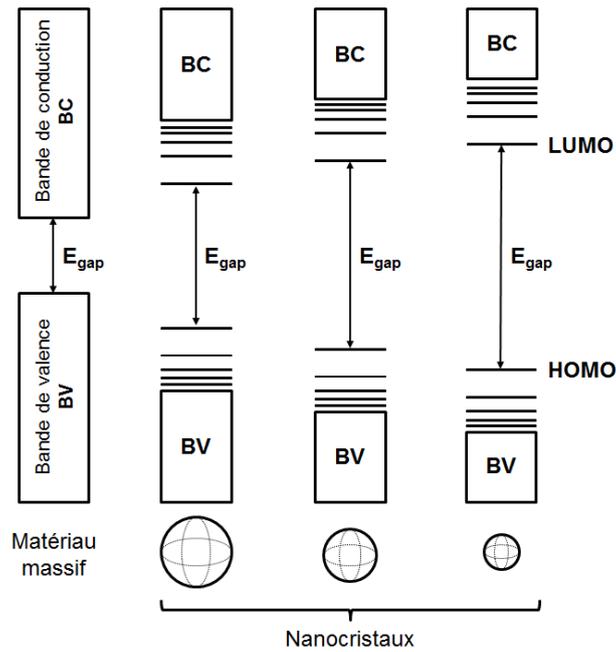


Figure 4 : Evolution de la structure électronique et du gap. HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé de la bande de valence et le premier niveau vide de la bande de conduction.

Il est très facile de mettre en évidence expérimentalement ce phénomène au travers de la modification des propriétés optiques du matériau. Si on excite un semi-conducteur au moyen de l'absorption d'un photon, des électrons de la bande de valence vont passer dans la bande conduction et former des paires électron-trou. Le retour à l'état fondamental va s'opérer par l'émission de photons, ou fluorescence, dont l'énergie sera caractéristique du gap. Celle-ci étant directement corrélée au phénomène de confinement quantique et donc à la taille des particules, la couleur potentiellement observée variera en fonction de la taille des objets irradiés. La Figure 5 présente une gamme de solution contenant des nanoparticules de CdSe-CdS de tailles différentes avec une nette variation des couleurs en fonction de la taille des nanoparticules après irradiation [1].



Figure 5 : Fluorescence de nanoparticules de CdSe – CdS avec des diamètres variant de 1,7 nm (bleu) jusqu'à 6 nm (rouge). Reproduction de H. Weller, Université de Hambourg [18].

Toujours d'après Dosch, le phénomène de confinement quantique est observé pour des particules dont la taille est inférieure à 10 nm [3]. Bien sûr, cette limite n'est pas fixe d'un matériau ou d'une propriété à l'autre mais on peut raisonnablement considérer qu'une nanoparticule présentera des caractéristiques particulières pour des tailles inférieures à 10 nm.

Dans le cadre de ce travail, les termes nanoparticule et nanocrystal se rapporteront ainsi uniquement à de petits objets dont la taille est inférieure à la dizaine de nanomètres.

I.1.3. Propriétés et domaines d'applications des nanoparticules

Quand on considère un nanomatériau de faible taille, il est évident d'une part, que le nombre d'atomes qui le constitue est faible comparé au matériau micrométrique correspondant et d'autre part, que la proportion des atomes en surface prend de plus en plus d'importance par rapport à celle des atomes de cœur. Cette modification cruciale va donc altérer voire amplifier de façon drastique la réactivité chimique des particules, au travers notamment de l'augmentation de la surface spécifique. En plus du phénomène de confinement quantique, les nanoparticules sont alors susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif [1] (optique, optoélectronique, catalytique, électrique, magnétique, etc.) et même de voir des constantes telles que les températures de fusion et d'ébullition évoluer drastiquement. Forts de ces nouvelles propriétés, les nanomatériaux ont des champs d'application multiples et impactent de nos jours un nombre conséquent de domaines scientifiques comme l'illustre la Figure 6.

Ce travail de thèse est focalisé sur la synthèse et la caractérisation structurale fine de nanoparticules d'oxydes métalliques. Les oxydes métalliques présentent des caractéristiques uniques ce qui en fait une des classes de matériaux les plus diversifiées avec des propriétés qui couvrent tous les aspects de la science des matériaux et de la chimie de l'état solide. Quand ils sont considérés à l'état de nanoparticules, ils présentent des propriétés exacerbées ou complètement nouvelles comparé au « bulk » [6] [19]. Dans ce mémoire, nous nous concentrons plus particulièrement sur trois systèmes chimiques à savoir le dioxyde de titane TiO_2 , le dioxyde d'étain SnO_2 et l'oxyde de zinc ZnO .

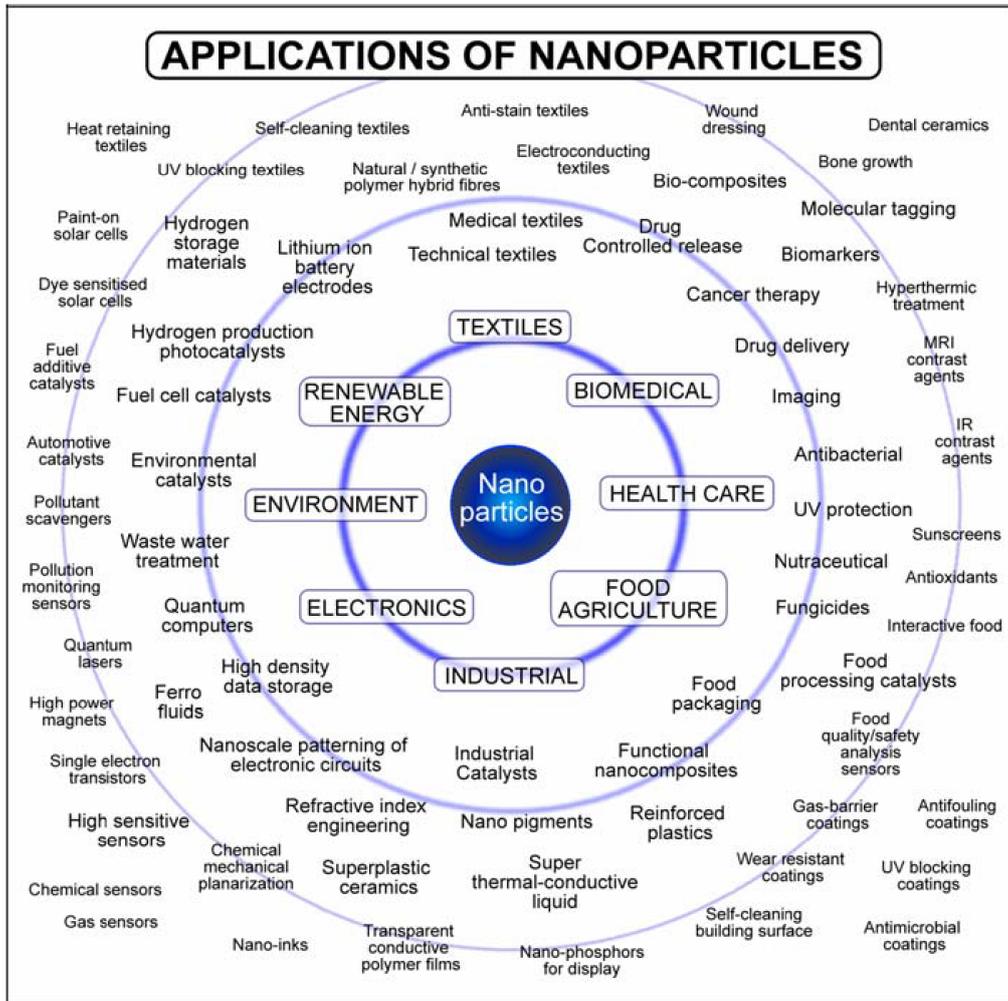


Figure 6 : Majeurs domaines d'application intégrant des nanoparticules. Reproduction de [20].

I.2. Détermination structurale des nanocristaux de faible taille

Nous avons d'ores et déjà pu voir l'influence de la taille sur les propriétés électroniques des matériaux, au travers du phénomène de confinement quantique, et sur leurs propriétés physico-chimiques. Il s'avère que les caractéristiques structurales sont également sensibles à la taille des particules, notamment quand on considère des objets dont la taille est inférieure à la dizaine de nanomètre. Gilbert *et al.* [4] ont étudié des nanocristaux de sulfure de zinc ZnS de 4 nm et ont montré que leur structure ne pouvait pas être expliquée à partir de la structure du cristal périodique correspondant. La meilleure description structurale de ces objets qu'ils proposent tient compte de la contraction des liaisons chimiques, de désordre aléatoire et d'un dernier type de désordre caractérisé par des déplacements atomiques coordonnés. Il est donc évident qu'un nanocristal de faible taille ne peut pas être simplement considéré comme un petit morceau de cristal.

I.2.1. Particularités structurales des nanocristaux d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques massifs (« bulk ») sont de nature robuste et stable avec des structures cristallines très bien définies. Cependant, lorsque la taille des particules est réduite en dessous d'une certaine limite, l'énergie de surface de la particule prend de plus en plus d'importance comparée à l'énergie du cœur et un certain « stress » est induit dans la particule. Ces effets se font ressentir notamment au niveau de la modification des paramètres de maille mais peuvent aussi induire des modifications structurales importantes [21] [4]. Ces observations sont d'ailleurs valables pour les nanocristaux de façon générale. La modification des paramètres de maille a été relevée dans de nombreux systèmes oxydes comme MgO [22], CaO [23], Al₂O₃ [24], Fe₂O₃ [25], ZrO₂ [26], MoO₃ [27], CeO₂ [28], ou encore Y₂O₃ [27]. Ces variations ne sont pas nécessairement uniformes au sein de la nanoparticule. Nunes et Lin [29] ont par exemple mis en évidence sur des nanocristaux de ferrite que la variation des distances inter-réticulaires est d'autant plus importante que les plans sont éloignés du centre de la particule. Palosz *et al.* [30] proposent quant à eux des modèles plus complexes considérant des variations avec des tendances différentes pour le cœur et pour la surface de la particule. Des modifications de la stœchiométrie de l'oxygène sont également à prendre en compte notamment dans le cas où le cation métallique possède différents degrés d'oxydation, comme dans le cas de CeO₂ [31]. D'autres cas de désordre complexe ont été mis en évidence, comme notamment la présence de fautes d'empilement dans la structure de nanocristaux d'oxyde de zinc ZnO [32]. Le comportement de la surface des nanocristaux et sa relaxation/reconstruction est également à prendre en compte. En effet, la surface est une source d'anharmonicité des vibrations de réseaux induisant des déplacements permanents non négligeables des atomes placés à sa proximité. En effet, ces derniers sont relativement libres de s'écarter des positions idéales du réseau cristallin à cause du nombre limité de voisins. De plus, l'impact de l'environnement direct des nanocristaux [33], notamment la présence à leur surface de molécules de solvant ou de ligands, n'est pas à négliger, tout comme l'existence de liaisons pendantes. En outre, la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques conduit parfois à la formation de phases différentes de la structure thermodynamiquement stable. C'est notamment le cas pour les oxydes métalliques présentant un polymorphisme structural au sein duquel une phase, potentiellement différente de la variété stable thermodynamiquement, présente une énergie de surface plus favorable à la stabilisation du système. De tels phénomènes sont observés par exemple pour le dioxyde de titane TiO₂ [34], où la variété structurale anatase est formée à la place du rutile ou encore pour la zirconne ZrO₂ [35], dont la variété thermodynamiquement stable est monoclinique alors qu'il est habituel de former des nanocristaux adoptant une structure tétragonale.

I.2.2. Problématique de la détermination structurale des nanocristaux

La détermination structurale est primordiale car elle permet de mieux comprendre les propriétés des nanomatériaux, mais déterminer l'arrangement atomique exact dans les matériaux nanostructurés est un véritable défi, suscitant encore aujourd'hui l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, à ce jour, il n'existe toujours pas de méthode systématique pour résoudre sans ambiguïté une structure à l'échelle nanométrique [36] [5]. En première approximation, la plupart des modèles structuraux proposés considèrent à défaut que les nanoparticules adoptent une structure interne identique à celle du cristal périodique.

Dans la section précédente, nous avons évoqué que les nanocristaux d'oxydes métalliques présentaient des modifications structurales plus ou moins importantes induites par leur faible taille. Cependant, ces déviations structurales par rapport au cristal périodique ne sont toujours pas bien comprises et ont été difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour approcher la structure des nanomatériaux. On peut citer parmi elles les méthodes classiques de diffraction des rayons X, la spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) souvent couplée à la technique XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure), les spectroscopies Raman et infrarouge, les méthodes de Résonance Magnétique Nucléaire de l'état solide et méthodes associées (Mössbauer, etc.) ou encore les techniques de microscopie électronique en transmission.

Bien que complémentaires, ces techniques ne permettent pas d'obtenir des informations structurales complètes et univoques. De plus, elles ne sont pas toutes adaptées à l'étude des nanocristaux. Par exemple, la microscopie électronique en transmission permet de déterminer la morphologie, la taille et la présence de défauts plan ou linéaire mais c'est une méthode d'analyse locale et bidimensionnelle dont la mise en œuvre est relativement complexe notamment pour la préparation de l'échantillon. Autre exemple, la spectroscopie EXAFS est une technique très puissante qui est sensible à la distribution des proches voisins des atomes au sein de la matière, à la coordinence des atomes et à l'angle des liaisons mais elle ne permet pas de rendre compte de la totalité de la structure et nécessite de plus l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, disponible uniquement sur les grands instruments.

La plupart des études structurales menées à ce jour sur les nanocristaux sont en fait essentiellement réalisées à partir de la diffraction des rayons X. Cette technique de caractérisation bénéficie d'une grande facilité d'accès et a de plus l'avantage d'être non destructive. Cependant l'analyse des données se fait dans l'espace réciproque et ne permet donc pas d'accéder à des informations structurales directes telles que les distances interatomiques, la coordinence et l'ordre local à courte et moyenne distance.

Une méthode très intéressante, qui gagne encore aujourd'hui en popularité, est basée sur la diffusion totale des rayons X (ou des neutrons) et sur l'analyse des fonctions de distribution de paires atomiques. Cette approche n'est pas récente mais était, jusqu'alors cantonnée à la caractérisation des liquides et des matériaux amorphes tels que les verres. Avec les progrès réalisés en matière de simulation structurale permettant notamment de dépouiller ces fonctions, la méthode de la fonction de distribution de paires atomiques est clairement devenue une technique incontournable et particulièrement adaptée à la détermination structurale des nanocristaux. Elle est d'ailleurs l'une des seules techniques permettant d'obtenir des informations structurales quantitatives sur l'ensemble de l'échantillon. Le nombre d'études structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques utilisant cette méthode, bien qu'encore limité, augmente sensiblement avec notamment la mise en place d'analyse PDF *in situ*. On peut alors citer :

- les travaux de Tyrsted *et al.* [37] et de Gateshki *et al.* [38] sur le dioxyde de cérium CeO_2 ,
- les travaux de Gateshki *et al.* [39] [40], de Tyrsted *et al.* [41] et de Gambe [42] sur la zirconite ZrO_2 ,
- les travaux de Neder *et al.* [43] et de Zobel *et al.* [44] [45] [46] sur l'oxyde de zinc ZnO ,
- les travaux de Petkov [47], de Zhang [48] et de Jensen [49] sur le dioxyde de titane TiO_2 ,
- les travaux de Jensen [50] sur le dioxyde d'étain SnO_2 , etc.

Il est aujourd'hui évident que la détermination structurale ne peut se passer de la considération de données aussi bien expérimentales que théoriques [51]. L'amélioration des outils informatiques permet de résoudre aujourd'hui des calculs complexes et de construire des modèles structuraux capables de reproduire les données expérimentales (de PDF par exemple). Cependant, ces solutions ne sont pas toujours réalistes et satisfaisantes, c'est pourquoi ces méthodes de modélisation doivent être guidées et contraintes par des paramètres réalistes conservant une réalité chimique et physique, obtenus à partir de différentes techniques expérimentales ou de considérations théoriques.

Dans la prochaine section, nous présentons la méthode d'analyse structurale de la fonction de distribution de paires atomiques (PDF) et nous illustrons au travers d'un exemple concret la puissance de cette méthode comparée aux méthodes de diffraction des rayons X conventionnelle.

I.2.3. Apports de la méthode des fonctions de distribution de paires atomiques pour la détermination structurale des nanocristaux

I.2.3.1. Présentation de la méthode de la PDF

Les fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) peuvent être avantageusement utilisées afin de déterminer l'ordre à courte et à moyenne distance au sein de la structure des nanoparticules. L'obtention des PDF nécessite des expériences de diffusion totale des rayons X. Les mesures de diffusion totale des rayons X diffèrent de celles de diffraction classique par le fait qu'elles considèrent à la fois la diffusion de Bragg et la diffusion diffuse. Pour des structures présentant du désordre, la diffusion diffuse contient de précieuses informations sur les corrélations dans le désordre.

Les expériences de diffusion totale permettent d'obtenir, après correction et normalisation des données brutes, la fonction de structure $S(Q)$, où $|Q| = \frac{4\pi s \sin\theta}{\lambda}$ est la norme du vecteur de diffusion avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident et θ la moitié de l'angle de diffusion [8].

La transformée de Fourier de cette fonction permet d'obtenir la fonction de distribution de paires $G(r)$ avec [8]:

$$4\pi r \rho_0 (G(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad \text{Eq. 1}$$

avec ρ_0 la densité numérique moyenne (ou le nombre d'atome par unité de volume), r la distance radiale et $S(Q)$ la fonction de structure totale (ou l'intensité diffusée normalisée).

$G(r)$ représente la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés d'une distance r dans la structure. C'est une fonction monodimensionnelle qui présente des pics aux valeurs de r égales aux distances interatomiques. La Figure 7 illustre la construction d'une telle fonction.

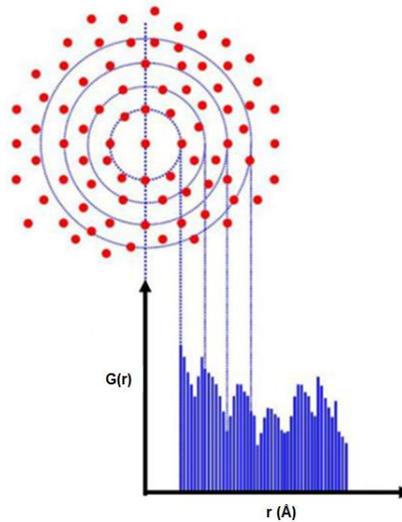


Figure 7 : Schéma représentant la construction de la fonction de distribution de paires $G(r)$.

Notons que lorsque r est inférieur à la distance d'approche minimale des atomes, la fonction est nulle. Nous pouvons également préciser que la fonction $G(r)$ converge vers 1 (ou plutôt oscille autour de cette valeur) pour des valeurs de r importantes. Chaque pic de la PDF est directement associé à une paire d'atomes dans la structure et l'aire de chaque pic est proportionnelle à la probabilité de présence de cette paire. La PDF est très intuitive et permet de décrire simplement l'ordre à courte et moyenne distance dans le matériau considéré.

Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé la PDF réduite $g(r)$:

$$g(r) = 4\pi r \rho_0 (G(r) - 1) \quad \text{Eq. 2}$$

Cette fonction tend vers 0 pour les grandes valeurs de r et présente une pente à l'origine de $-4\pi\rho_0$.

1.2.3.2. Illustration de l'intérêt d'utiliser la PDF dans l'étude structurale des nanocristaux

Nous allons à présent illustrer la pertinence de l'utilisation de la PDF pour caractériser la structure de nanocristaux de taille inférieure à 5 nm à partir d'un exemple issu des travaux de thèse de Gambe [42]. Nous allons pour cela comparer les informations structurales obtenues dans le cas d'un échantillon de nanocristaux de zircon de taille extrêmement faible (2 nm) par affinement de Rietveld et par analyse de la PDF. Les affinements de Rietveld et les PDF sont donnés dans la Figure 8 et la Figure 9. Comme on le voit le diagramme de DRX présente de très larges dômes typiques d'un échantillon amorphe. Les résultats des affinements de Rietveld réalisés à partir des paramètres structuraux des variétés cubique, tétragonale, orthorhombique et monoclinique de la zircon sont également donnés dans la Figure 8.

Comme on peut le voir, les affinements de Rietveld permettent de reproduire correctement les données expérimentales pour toutes les structures initiales choisies ce qui ne permet même pas de voir si la structure de l'échantillon est proche de l'un ou l'autre des polymorphes de la zircone. Il est clair que la méthode de Rietveld est très mal adaptée à l'analyse de nanoparticules de taille si faible.

L'analyse de la PDF de l'échantillon révèle qu'il présente une longueur de cohérence très faible estimée à 1,1 nm avec un ordre à courte et à moyenne distances bien défini attestant de la présence de nanoparticules plutôt cristallisées de taille très faible. La Figure 10 présente la comparaison des PDF expérimentale et calculées à partir des quatre variétés de ZrO_2 déjà utilisées pour les affinements de Rietveld. La PDF expérimentale ne correspond parfaitement à aucune des PDF calculées. Néanmoins, la structure monoclinique donne le meilleur accord pour l'ordre local.

Il apparaît ici que la méthode de la PDF permet d'investiguer plus en détails la structure des nanocristaux de taille extrêmement faible que les méthodes conventionnelles de caractérisation structurale.

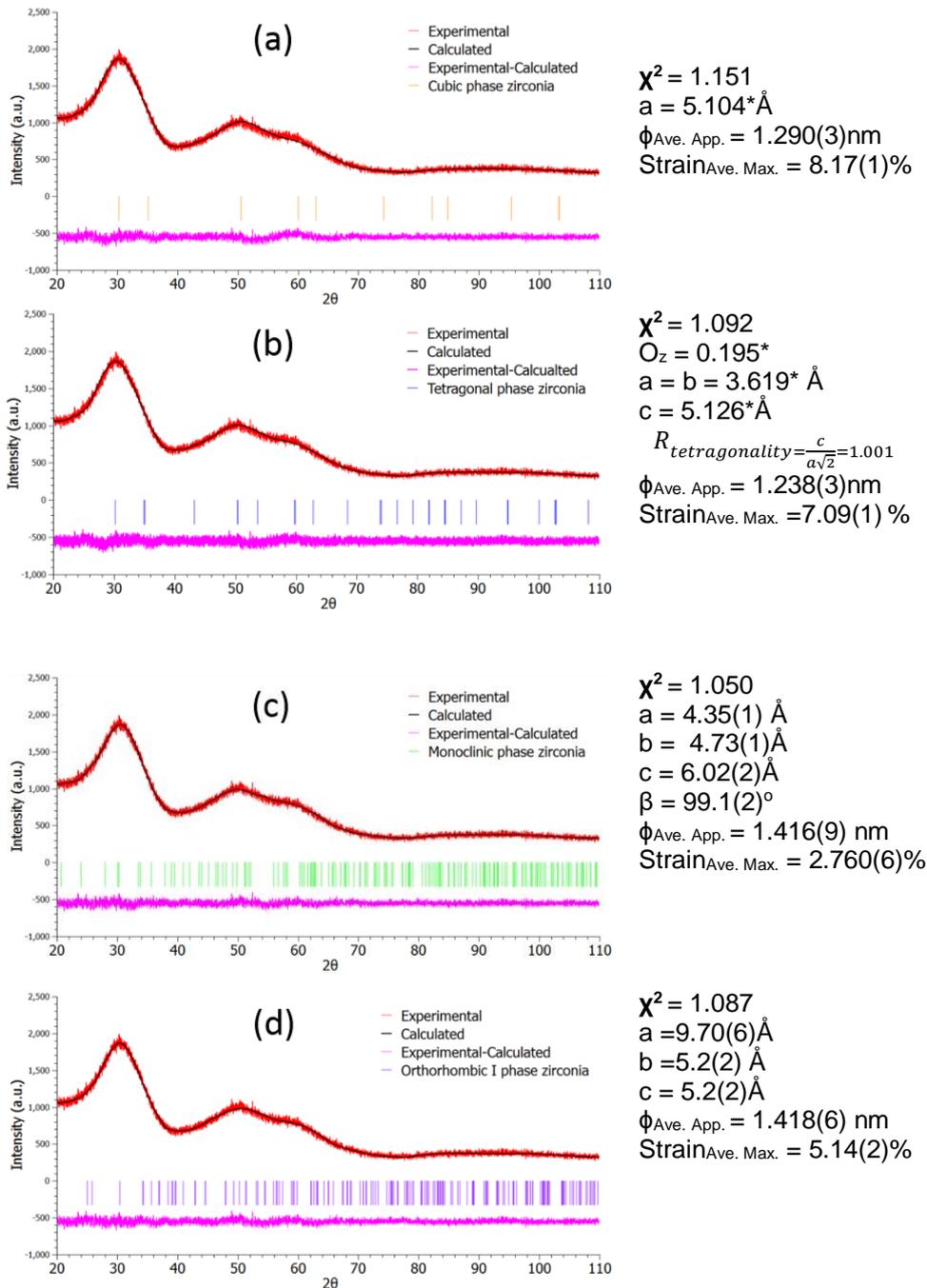


Figure 8: Diagrammes expérimentaux, calculés et différences obtenus à partir des affinements de Rietveld du diagramme de DRX de l'échantillon de nanocristaux de zirconie de taille extrêmement faible obtenus par voie sol-gel non aqueuse utilisant un modèle cubique (a), tétragonale (b), monoclinique (c) et orthorhombique (d). *Paramètre fixé. Reproduction de [42].

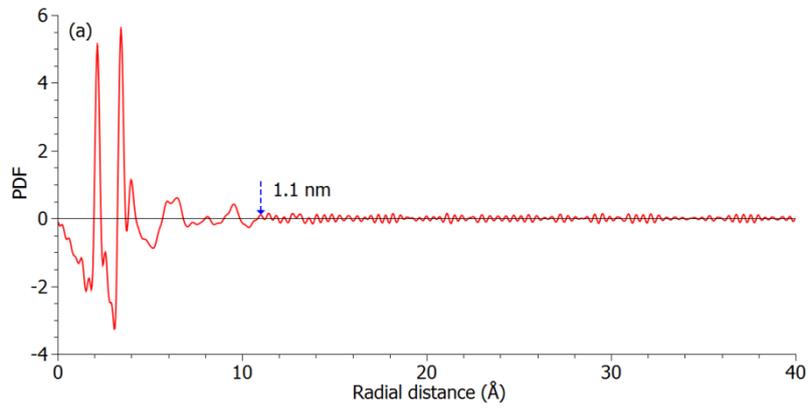


Figure 9 : PDF expérimentale de l'échantillon de nanocristaux de zircone de taille extrêmement faible. Reproduction de [42].

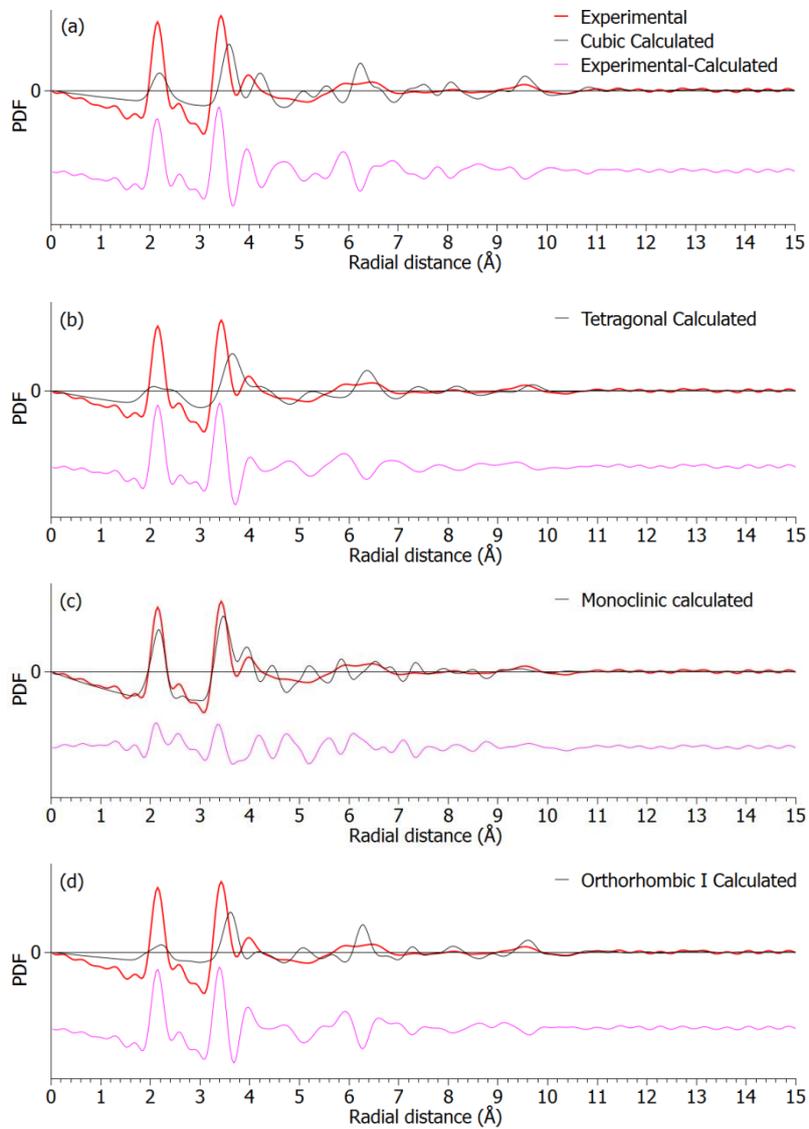


Figure 10 : PDF expérimentale de l'échantillon de nanocristaux de zircone de taille extrêmement faible comparée aux PDF calculées avec un modèle (a) cubique, (b) tétragonale, (c) monoclinique, et (d) orthorhombique. Reproduction de [42].

I.3. Synthèse de nanoparticules de faible taille

I.3.1. Introduction

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux d'oxydes métalliques. Elles sont globalement classées en deux catégories : les méthodes descendantes, dites top-down, et les méthodes ascendantes, dites bottom-up.

L'approche top-down consiste à fragmenter un matériau massif en poudre micrométrique dont les grains sont ensuite réduits à la taille nanométrique mécaniquement, thermo-mécaniquement ou chimiquement. Cette méthode présente des limites liées notamment à la difficulté d'obtenir des tailles inférieures à 50 nm sans engendrer des coûts très importants.

L'approche bottom-up, se basant davantage sur des principes chimiques, permet d'obtenir des objets de taille bien plus faible en partant de l'échelle moléculaire. Il est en effet possible d'obtenir des nanocristaux de taille inférieure à 5 nm à partir de réactifs organométalliques. La condensation de ces espèces permet de former un « embryon cristallin » présentant les caractéristiques de l'oxyde métallique final, qui évoluera finalement en nanocristal. Maîtriser une telle approche implique donc de comprendre les différents mécanismes se déroulant lors de la formation des nanocristaux.

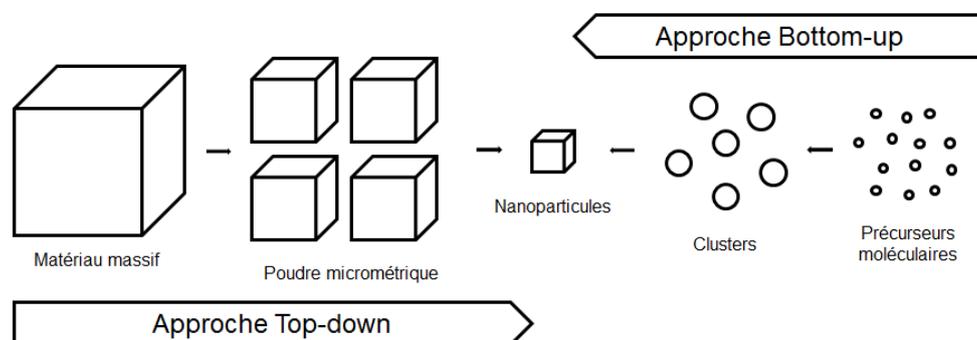


Figure 11 : Approche Top-down (à gauche) et Bottom-up (à droite) pour la synthèse de nanoparticules.

Différentes méthodes de synthèse s'appuient sur cette seconde approche afin d'obtenir des nanocristaux d'oxydes métalliques comme le dépôt en phase vapeur, les différentes variantes de (spray-)pyrolyse (plasma, flamme, laser), la condensation atomique ou moléculaire ou encore la voie sol-gel. Cette dernière diffère des autres méthodes par la simplicité de sa mise en œuvre et par l'utilisation de températures de synthèse plus faibles qui la rend moins onéreuse et l'inclue dans le champ de la chimie douce. Elle permet en outre d'obtenir une grande variété de matériaux (disponibilité d'une grande variété de précurseur organométallique ou sel) et de morphologie des produits de synthèse (fibre, film, poudre, etc.).

Dans un premier temps, nous rappellerons les grands principes régissant la synthèse chimique par voie sol-gel. Bien que ce travail de thèse se base sur des méthodes de synthèse sol-gel non-aqueuses, la formation d'eau *in situ* a été mise en évidence dans certains systèmes. Il est donc nécessaire de préciser les réactions sol-gel classiques pouvant prendre place dans ces systèmes partiellement aqueux. Dans un second temps, nous aborderons les différentes étapes conduisant à la formation d'une phase solide cristalline au moyen de la condensation du précurseur moléculaire.

Dans ce travail de thèse, le terme « sol-gel » englobera toutes les procédures de synthèse impliquant des réactions de condensation ou de polymérisation inorganique en phase liquide conduisant à la formation de l'oxyde métallique à partir d'un précurseur organométallique ou d'un sel.

I.3.2. Synthèse par voie sol-gel hydrolytique

Cette section s'appuie largement sur l'ouvrage de Brinker et Scherer [52] et les publications de Livage *et al.* [53] [54].

Le procédé sol-gel aqueux peut être décrit comme la conversion d'une solution précurseur en un solide inorganique *via* des réactions de polymérisation inorganique initiées par l'eau. De façon générale, les précurseurs de départ sont des composés organométalliques, tels que des alcoxydes métalliques, qui sont préférés aux sels inorganiques dont les contre-ions compliquent la chimie par leur propriété complexante.

L'étape d'hydrolyse conduit à la formation d'un sol, une dispersion de particules colloïdales dans un liquide, qui subit alors des réactions de condensation pour donner un gel, un réseau inorganique, rigide et interconnecté dans une phase liquide continue. Cette transformation est appelée transition sol-gel.

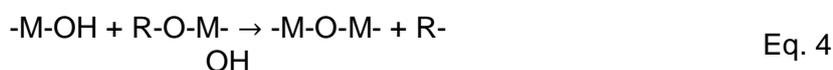
La première étape du mécanisme (hydrolyse) consiste à hydroxyler le précurseur organométallique de départ selon la réaction :



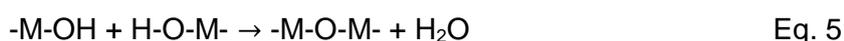
L'hydrolyse peut être réalisée par l'ajout direct d'eau dans le mélange réactionnel, par l'effet d'une base retard libératrice d'eau ou *via* une réaction d'hydroxylation telle qu'une réaction d'estérification. Cette réaction est relativement complexe : elle suit un mécanisme de substitution nucléophile avec un transfert de proton et aboutit à la formation de groupements hydroxyde. Le groupement alcoxyde électronégatif (OR) du précurseur organométallique (M-OR) favorise fortement l'attaque nucléophile de l'atome métallique (M), ce qui rend les alcoxydes métalliques extrêmement sensibles à l'eau.

L'étape de condensation est également complexe et démarre dès que des groupements hydroxyde sont générés. Trois mécanismes peuvent alors se dérouler de façon compétitive en fonction des conditions expérimentales : l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation.

- L'alcoxolation est la réaction par laquelle un pont oxo est formé par l'élimination d'une molécule d'alcool :

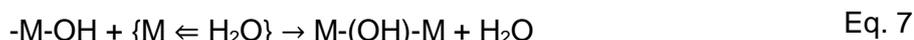


- L'oxolation suit le même mécanisme mais conduit à la libération d'une molécule d'eau :



La molécule d'eau est alors susceptible d'hydrolyser d'autres groupements alcoxyde ce qui fait que la réaction d'hydrolyse est auto-entretenu.

- La réaction d'olation peut avoir lieu lorsque la coordination totale de l'atome métallique n'est pas satisfaite dans l'alcoxyde métallique (par exemple Ti qui est en coordinence 4 dans le tétra-isopropoxyde de titane et se trouve en coordinence 6 dans le dioxyde de titane). Dans ce cas, des groupements hydroxyde pontant peuvent être formés conjointement à l'élimination d'une molécule coordonnée, qu'il s'agisse d'une molécule d'eau ou une molécule de solvant R-OH :



Ces quatre réactions (hydrolyse, alcoxolation, oxolation, olation) sont toutes susceptibles d'être impliquées dans la conversion du précurseur organométallique moléculaire en phase oxyde. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant est directement corrélée à la contribution relative de chacune des réactions. Différents facteurs concernant à la fois le précurseur organométallique et le milieu de synthèse peuvent intervenir et jouer sur la contribution respective des réactions d'hydrolyse-condensation :

- Nature du cation métallique : une électropositivité élevée du cation métallique (comme c'est le cas pour la plupart des métaux de transition) entraîne une réactivité importante par rapport à l'eau. Cette raison explique pourquoi les alcoxydes métalliques sont très instables par rapport à l'hydrolyse et les précautions à prendre lors de leur conservation et utilisation pour éviter la précipitation non-contrôlée d'hydroxydes métalliques.
- Nature du ligand organique : un allongement de la chaîne alkyl entraîne une diminution de la sensibilité de l'alcoxyde métallique par rapport à l'hydrolyse. Un encombrement stérique plus important au niveau de l'alcoxyde induit donc une diminution de la

constante de vitesse de l'étape d'hydrolyse. Les réactions de condensation sont également fortement influencées par la nature du ligand organique et par l'encombrement stérique qu'il génère.

- Structure du précurseur : Comme nous l'avons évoqué précédemment, lorsqu'on considère un alcoxyde métallique, l'état d'oxydation du cation métallique est souvent inférieur à sa coordinence stable. Le cation métallique a alors tendance à augmenter sa coordinence en utilisant ses orbitales vacantes pour accepter les électrons des ligands organiques nucléophiles (addition nucléophile). Ce phénomène apparaît *via* solvatation ou oligomérisation. La structure du précurseur moléculaire dépend alors du cation métallique, de l'encombrement stérique généré par les groupements alkyl de l'alcoxyde et du solvant utilisé. Cette structure complexe doit être considérée afin de décrire convenablement la réactivité chimique du précurseur.
- Taux d'hydrolyse : il est défini comme le rapport des concentrations de l'eau et du précurseur métallique dans le milieu. La quantité et la manière dont l'eau est ajoutée dans le milieu déterminent si le précurseur de départ est totalement hydrolysé ou non et quels types d'oligomère sont formés ou détériorés. Les réactions de condensation se déroulant dans le milieu s'en retrouvent fortement affectées et génèrent des espèces plus ou moins polymérisées, denses ou ramifiées.
- Rôle du catalyseur : un autre moyen de contrôler les réactions d'hydrolyse-condensation est d'ajuster le pH de l'eau utilisée pour réaliser l'étape d'hydrolyse.
 - Catalyse acide : les groupements alcoxyde sont facilement protonés et deviennent de meilleurs groupes partants ; la plupart des groupements OR peuvent être hydrolysés si une quantité d'eau suffisante est introduite. L'effet d'un taux d'hydrolyse donné peut donc être drastiquement amélioré en utilisant un catalyseur acide.
 - Catalyse basique : la condensation est activée par la formation de composé fortement nucléophile. Ce composé réactif va alors attaquer plus efficacement le cation métallique chargé positivement.
- Autres paramètres : La concentration du milieu en précurseur, la nature du solvant et la température jouent aussi un rôle important dans la formation du produit final. La dilution du système permet de mieux séparer l'étape d'hydrolyse et l'étape de condensation quand des catalyseurs sont utilisés mais aussi de prévenir le grossissement des particules en limitant le phénomène d'agrégation. Le solvant intervient au travers de ses caractéristiques physico-chimiques (moment dipolaire, constante diélectrique) et est susceptible d'influencer les réactions sol-gel *via* le clivage

des liaisons M-O des espèces en solution ainsi que leur solvataion et donc leur réactivité chimique. Enfin, augmenter la température revient globalement à activer les réactions sol-gel qu'il s'agisse de l'hydrolyse ou de la condensation.

I.3.3. Synthèse par voie sol-gel non-aqueuse

Cette section et la suivante sont majoritairement basées sur l'ouvrage rédigé par Niederberger et Pinna [6] et sur les reviews de Vioux et Mutin [55] [7].

Le manque de contrôle sur les réactions d'hydrolyse et de condensation constitue le problème majeur des méthodes sol-gel aqueuses. Pour la plupart des précurseurs métalliques, ces réactions sont en effet trop rapides et résultent en une perte du contrôle sur la morphologie et sur la structure du matériau oxyde final. Les précipités formés sont de plus généralement amorphes et nécessitent donc un traitement thermique post-synthèse pour induire la cristallisation. L'ajout d'additifs organiques pour modérer la réactivité des précurseurs ou encore le contrôle local de la concentration d'eau sont des leviers intéressants mais ne permettent pas d'avoir un contrôle effectif sur le procédé si l'on souhaite opérer à relativement à basse température.

Le procédé sol-gel non-aqueux est capable de passer outre certaines limitations majeures de son homologue aqueux et représente ainsi une alternative intéressante et versatile. Dans ces systèmes, où la présence d'eau intrinsèque est généralement évitée, l'oxygène nécessaire à la formation des nanocristaux d'oxyde métallique est fourni par le solvant (éther, alcool, cétone, aldéhyde) ou éventuellement par les groupements organiques du précurseur métalliques (alcoxyde, acetylacétonate).

Le rôle du solvant organique dans ces voies est essentiel. Il agit comme donneur d'oxygène pour la formation du réseau oxyde et influence fortement la taille et la forme des cristaux obtenus ainsi que leurs propriétés de surface. Il modère également la réactivité de la liaison C-O de l'alcoxyde ralentissant ainsi les cinétiques de réaction. Les réactions d'hydroxylation et/ou condensation des procédés non-hydrolytiques possèdent en effet des barrières énergétiques plus hautes que celles de l'hydrolyse et de la condensation des procédés hydrolytiques. En conséquence, les voies de synthèse sol-gel non-aqueuses conduisent à la formation de nanoparticules d'oxyde métallique très bien cristallisées, présentant des morphologies et des tailles uniformes de quelques nanomètres, avec une décoration de surface conférant généralement une bonne dispersibilité des particules dans un milieu organique.

Malgré le nombre important d'études et de systèmes explorés liés reportés dans la littérature, les étapes de condensation responsable de la formation du réseau oxyde se limitent seulement à cinq mécanismes distincts :

- l'élimination d'un halogénure d'alkyle,
- l'élimination d'un éther,
- l'élimination d'un ester ou d'un amide (condensation de groupements carboxylate),
- la formation d'une liaison C-C par condensation de l'alcool benzylique et de l'isopropoxyde métallique
- et enfin l'aldolisation/cetolisation.

L'élimination d'halogénure d'alkyle résulte de la condensation entre un halogénure métallique et un alcoxyde métallique (X se réfère à un ion halogénure):



Note : X se réfère à un ion halogénure

Ils peuvent être présents l'un et l'autre initialement dans le milieu, ou être formés *in situ via* la réaction d'un halogénure métallique avec un alcool ou un éther :



La plupart des halogénures métalliques ne subissent qu'une solvolysse partielle qui dépend fortement du cation métallique et de la teneur en alcool ou en éther. Les alcools avec un groupement R capable de stabiliser une charge positive, *i.e.* des groupements donneurs d'électrons comme des alcools secondaires, tertiaires ou possédant un groupement benzyle, préfèrent éliminer directement un halogénure d'alkyle :



Dans ce cas, un hydroxyde métallique est formé et on parle alors d'une réaction d'hydroxylation non-hydrolytique. La condensation d'une espèce M-OH et d'une molécule de précurseur M-Cl se fait selon l'équation suivante :



Les groupements intermédiaires M-OH sont plus réactifs que les groupements alcoxyde et conduisent à des taux de gélification plus importants. Ce type de mécanisme nécessite des températures relativement modérées de l'ordre de 100°C.

D'après les reviews de Mutin et Vioux [55] [7], seule la solvolysse effectuée à l'aide d'un éther confère au processus de condensation par élimination d'halogénure d'alkyle un caractère strictement non-hydrolytique car dès le moment où des groupements hydroxyde sont formés, la présence d'eau est envisageable.

L'élimination d'éther est le résultat de la condensation entre deux alcoxydes métalliques :



Ce mécanisme nécessite généralement des températures plus élevées que le précédent (de l'ordre de 200°C).

L'élimination d'ester fait intervenir la réaction entre un carboxylate métallique et un alcoxyde métallique ou encore d'un carboxylate métallique et un alcool :



Ces trois premiers mécanismes sont les plus rencontrés dans la littérature. Quelques fois, l'activité catalytique du cation métallique est telle que des mécanismes particuliers peuvent être observés avec la formation d'une liaison C-C entre deux groupements alcoxydes. Si le solvant organique utilisé est une cétone, le mécanisme de formation s'effectue *via* un mécanisme d'aldolisation/cétolisation qui prévoit la réaction de deux groupements carbonyle avec l'élimination formelle d'une molécule d'eau. Ces deux mécanismes ne seront pas davantage détaillés dans ce travail de thèse.

Les méthodes de synthèse sol-gel non-aqueuses peuvent globalement être divisées en deux catégories : les approches où le contrôle de la taille se fait par l'ajout de surfactants, et celles où le contrôle s'effectue directement par le solvant.

L'approche où le contrôle est effectué par l'ajout de surfactant se fonde sur la transformation du précurseur métallique en un réseau oxyde en présence de ligands stabilisateurs ou d'espèces surfactantes dans une gamme de température allant généralement de 250°C à 350°C. Les ligands protègent la surface des particules, génèrent un phénomène d'encombrement stérique prévenant ainsi l'aggrégation entre les particules et permettant ainsi d'avoir un bon contrôle sur leur taille en modérant fortement leur croissance. Parmi les méthodes de cette catégorie, l'injection à chaud est la plus connue et offre d'excellents résultats. Elle est illustrée dans la Figure 12.

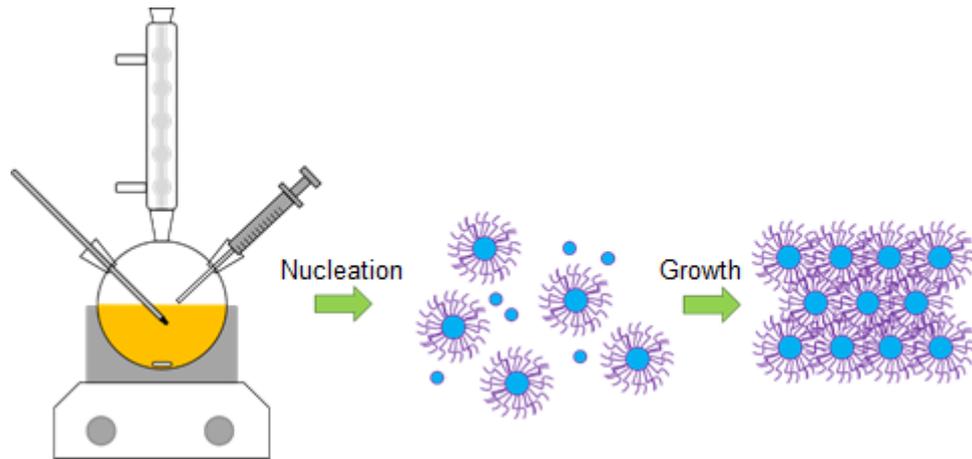


Figure 12 : Représentation schématique du montage expérimental et du mécanisme de formation des nanocristaux pour la méthode d'injection à chaud. Reproduction de [6] .

Cette stratégie a été largement utilisée pour synthétiser des nanocristaux de semi-conducteurs mais a aussi été étendue à la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques. On peut citer une méthode intéressante appartenant à cette catégorie, la méthode « dual-phase », se basant sur la mise en contact et le chauffage sans agitation d'une phase aqueuse contenant l'agent surfactant et d'une phase organique contenant le précurseur métallique, généralement un alcoxyde. Un autre protocole, nommée méthode « heating-up », consiste simplement à préparer un seul mélange à température ambiante puis à le chauffer progressivement pour initier le phénomène de cristallisation conduisant à la formation des nanocristaux.

Une alternative intéressante à l'utilisation de surfactants, qui sont généralement toxiques et qui compliquent la récupération du produit formé, son lavage et sa récupération, difficiles à laver une fois le précipité formé, est d'utiliser des solvants organiques oxygénés qui agissent à la fois comme donneurs d'oxygène mais également comme agents permettant de contrôler la taille des cristaux. Cette approche permet de diminuer la complexité du mélange réactionnel de départ car il n'est alors constitué que de deux réactifs et ainsi la compréhension du mécanisme réactionnel. Les températures de synthèse sont généralement comprises entre 50°C et 200°C ce qui facilite d'autant plus la mise en place d'une telle méthode.

Les avantages et désavantages de chacune des approches évoquées précédemment sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Avantages et désavantages des approches de synthèse par voie sol-gel non aqueuse contrôlées par l'ajout de surfactant ou par le solvant.

	Contrôlée par la présence de surfactant	Contrôlée par le solvant
Avantages	Excellent contrôle de la taille Distribution en taille resserrée Bon contrôle de la morphologie Faible agglomération Bonne aptitude à la redispersion	Faible quantité d'impuretés inorganiques Solvant non-toxique Protocole simple, robuste et versatile Surface accessible
Désavantages	Présence d'impuretés Toxicité des surfactants Verrouillage de la surface Mélange réactionnel complexe	Moins bon contrôle de la taille et la morphologie Distribution en taille plus large Agglomération Faible redispersabilité

- Mode de chauffage :

Le type de chauffage mis en place dépend essentiellement de la température de synthèse qu'il est nécessaire d'atteindre pour assurer la transformation du précurseur métallique en oxyde métallique. Si la température de synthèse est largement inférieure au point d'ébullition du solvant, un chauffage classique en bain d'huile est tout à fait indiqué. Dans le cas où la température de synthèse dépasse largement le point d'ébullition du solvant, un système autoclavé est requis et conduit à l'établissement de conditions solvothermales. Ce type de dispositif permet en outre d'améliorer la reproductibilité des expériences en s'affranchissant de l'atmosphère extérieure.

Plus récemment, l'utilisation du chauffage microonde a été mise à profit pour les synthèses de nanocristaux inorganiques. Ce mode de chauffage présente en effet de nombreux avantages. Tout d'abord, il offre en particulier un excellent contrôle de la température, de la puissance fournie, de la pression et de l'agitation du mélange qui permet d'assurer une bonne reproductibilité des protocoles de synthèse. L'utilisation d'un chauffage par microondes permet également d'obtenir un chauffage efficace, homogène et rapide du mélange réactionnel. Enfin, l'énergie des microondes est capable de favorablement augmenter les cinétiques et la sélectivité des réactions chimiques se déroulant dans le milieu de synthèse, ce qui participe également à l'amélioration globale du rendement pour des durées de traitement raccourcies.

Dans le cas de la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques, de taille contrôlée par voie sol-gel non-aqueuse, le chauffage microonde revêt un intérêt particulier en raison de la haute sensibilité des réactions organiques par rapport aux microondes et du lien étroit entre les réactions organiques et inorganiques se déroulant dans le milieu [56].

I.3.4. Sélection des méthodes de synthèse de SnO₂, TiO₂ et ZnO

Dans le cadre de ce travail de thèse, la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques de faible taille se basera essentiellement sur des méthodes sol-gel non-aqueuses contrôlées par le solvant. Ces méthodes permettent de travailler à relativement basse température (approche plus douce) avec des protocoles simples et de pouvoir considérer plus facilement les mécanismes de formation des nanocristaux. L'obtention de particules de faible taille implique en effet une parfaite maîtrise des différentes étapes du mécanisme réactionnel et des paramètres les plus influents.

De nombreuses méthodes de synthèse par voie sol-gel non-aqueuses de SnO₂, TiO₂ et ZnO sont reportées dans la littérature. Nous présentons ici les procédés qui nous ont semblé les plus pertinents dans le cadre de notre problématique. Avant de les présenter plus en détail, il est intéressant de préciser qu'elles conduisent systématiquement à l'obtention de nanoparticules de SnO₂ cristallines présentant une structure rutile et de nanoparticules de ZnO cristallines présentant une structure wurtzite. Ces affirmations sont valables pour toutes les procédures sol-gel en général. Dans le cas de TiO₂, ce sont généralement des nanoparticules cristallines d'anatase qui sont obtenues. Néanmoins, TiO₂ présente deux autres variétés polymorphiques susceptibles d'exister, à savoir rutile et brookite, qui ont déjà été mises en évidence à l'état nanométrique [57]. L'obtention de nanoparticules de TiO₂ amorphes a également été mise en évidence dans certaines procédures sol-gel [58] [59] [57].

Les procédures que nous considérons peuvent en premier lieu être classées selon le type de précurseur métallique et le type de donneur d'oxygène. La Figure 13 présente un schéma récapitulatif des différentes procédures auxquelles nous nous sommes intéressés. L'alcool benzylique est très représenté car son aptitude à produire des nanoparticules d'oxyde métallique de faible taille a été largement démontrée [60] [61] [62].

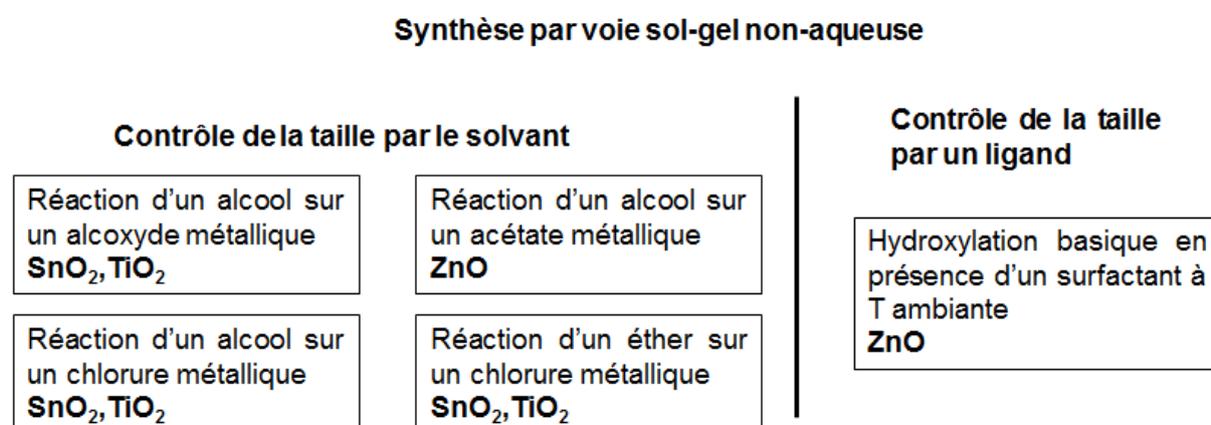


Figure 13 : Schéma récapitulatif des procédures de synthèse explorées dans le cadre de ce travail de thèse.

Une des procédures les plus répandues pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde métallique consiste à promouvoir la réaction d'un alcool sur un alcoxyde métallique. Pinna *et al.* [63] rapportent l'obtention de nanoparticules de SnO₂ rutile par réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV) (SnO^tBu) dans le cas d'un traitement solvothermal. Nous reproduisons sur la Figure 14 leurs principaux résultats de DRX et de MET. Les pics larges sur le diffractogramme (Figure 14-1) attestent de la formation de nanoparticules de très faible taille (≈ 2 nm) et l'observation du réseau cristallin dans les particules visibles sur les clichés de TEM (Figure 14-2) montrent qu'elles sont très bien cristallisées. La formation du réseau oxyde s'opère par un mécanisme d'élimination d'éther en deux étapes comme c'est généralement le cas pour les réactions d'un alcool sur un alcoxyde métallique :

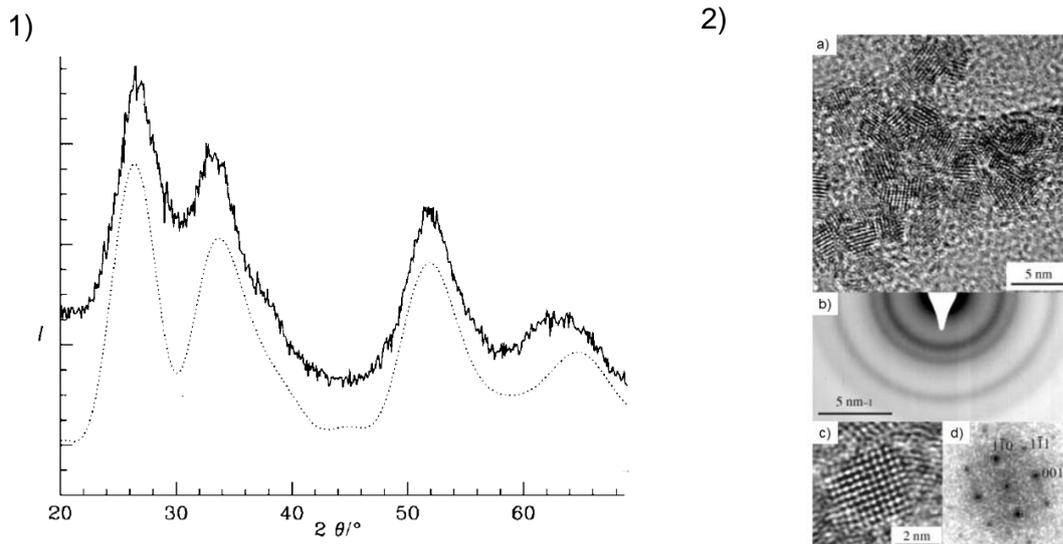
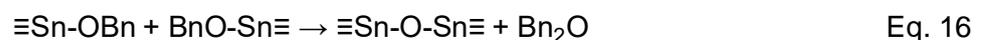


Figure 14 : 1) Diffractogramme de l'échantillon obtenu par traitement solvothermal d'un mélange d'alcool benzylique et de *tert*-butoxyde d'étain (IV) 2) a) Micrographie de MET haute résolution de nanocristaux de SnO₂ b) Cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire, c) Cliché de MET haute résolution d'un nanocristal isolé, d) Transformée de Fourier ou spectre de puissance correspondante. Reproduction de [63].

Ce type de mécanisme nécessite des températures de traitement élevées et des temps de traitement assez longs pour activer la condensation (220°C, 48h). Le *tert*-butoxyde d'étain est généralement préféré à l'adduit d'isopropoxyde d'étain et d'isopropanol. Pourtant, la formation de nanoparticules de faible taille a été mise en évidence dans le cas de l'utilisation d'un réactif équivalent dans le cas de ZrO₂ [42]. Dans le cas de TiO₂, l'obtention de nanocristaux d'anatase avec une morphologie cubique (Figure 15-a) a été reportée à partir de la réaction de l'alcool benzylique sur l'isopropoxyde de titane. Cependant, les particules obtenues présentent des

tailles relativement importantes comme l'atteste la faible largeur des pics de diffraction visible dans la Figure 15-b.

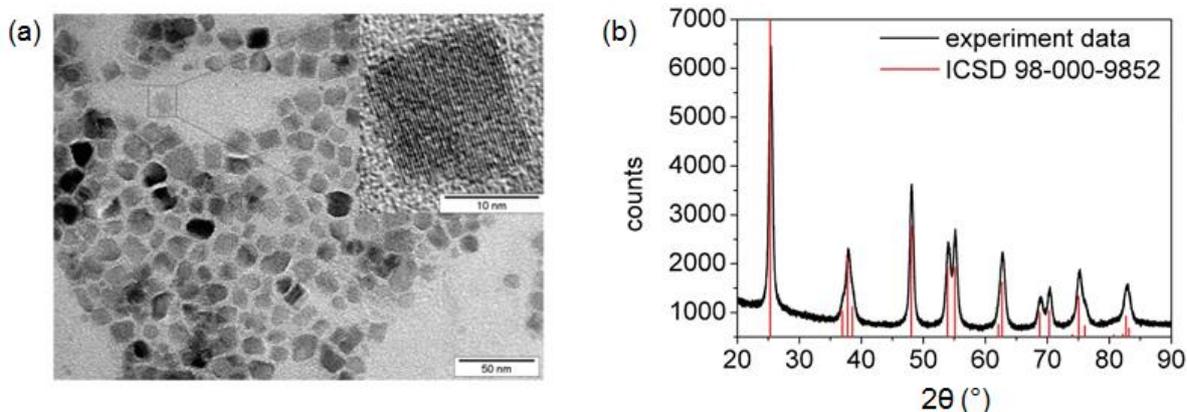
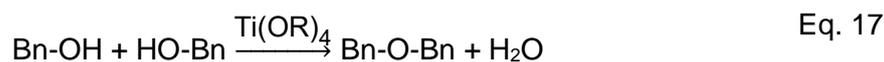


Figure 15 : (a) Micrographie de MET (b) et diffractogramme des nanocristaux de TiO₂ anatase synthétisés à partir d'un mélange d'isopropoxyde de titane et d'alcool benzylique. Insert : Zoom sur un nanocristal. Reproduction de [64].

Il a été postulé initialement que le mécanisme réactionnel reposait sur l'élimination d'éther de façon similaire à la réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV). Il a néanmoins été montré récemment que la formation des particules n'avait lieu qu'après une période d'induction de 24h à 175°C au terme de laquelle de l'eau était produite en quantité importante par condensation de molécules d'alcool benzylique, le tout catalysé par le titane présent dans le milieu (Eq. 17) [64] :



Zimmermann *et al.* ont montré que des complexes de coordination de formule [Ti(OBn)₄(HOBn)]₂ se formaient durant la période d'induction. Ce dimère ne sert pas directement de « building block » pour la formation des particules mais subit plutôt, au terme de la période d'induction, une hydrolyse/condensation pour former l'entité [Ti₁₆O₁₆](OBn)₃₂ déclenchant ainsi la nucléation explosive et la formation rapide des nanocristaux d'anatase [65]. Les auteurs ont également montré que les particules sont peu sensibles à la variation des paramètres de synthèse [66], ce qui a également été confirmée par les études réalisées au laboratoire [67]. Même si cette méthode ne rentre pas dans les critères que nous avons définis pour obtenir un contrôle sur la taille des particules, le mécanisme de formation des particules apporte néanmoins un éclairage intéressant et des informations importantes que nous devons considérer dans le cadre de ce travail.

Une alternative à l'utilisation des alcoxydes métalliques consiste à utiliser des chlorures métalliques. Ces réactifs permettent de travailler à plus basse température et sont moins

onéreux que leurs homologues alcoxyde. Dans le cas de SnO_2 et TiO_2 , la réaction de l'alcool benzylique respectivement sur le tétrachlorure d'étain (IV) et le tétrachlorure de titane (IV), décrite par Ba *et al.* [68] et par Niederberger *et al.* [69], s'est révélée efficace et a permis d'obtenir des nanoparticules de faible taille (≈ 4 nm) à des températures modérées. La Figure 16 présente les principaux résultats de DRX et de TEM de l'étude de Niederberger *et al.* [69].

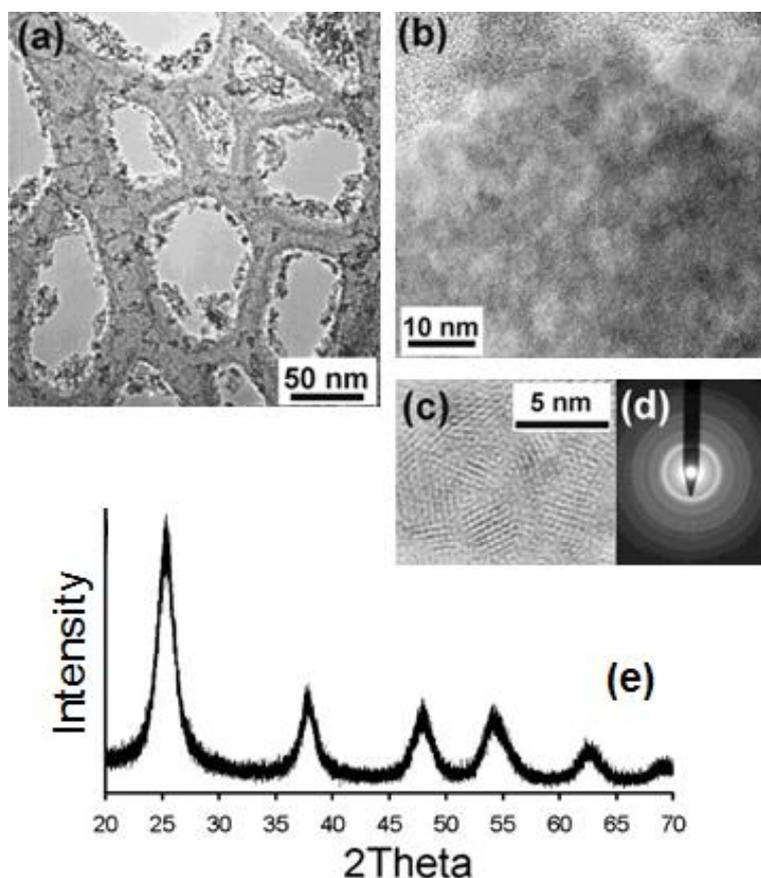


Figure 16 : Micrographies MET d'un échantillon de TiO_2 synthétisé à 40°C avec un ratio volumique d'alcool par rapport au titane de 20:2 avec (a), (b) vues globales (c) micrographie haute résolution de quelques nanocristaux (d) diagramme de diffraction des électrons. (e) Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon correspondant. Reproduction de [69].

Le mécanisme réactionnel a tout d'abord été considéré comme simplement basé sur l'élimination d'halogénure d'alkyle, cependant la mise en évidence d'éther dans le milieu réactionnel a conduit les auteurs à reconsidérer le mécanisme réactionnel. Ce dernier demeure aujourd'hui mal compris et il semble que la formation des ponts oxo -M-O-M- se déroule de manière complexe. L'ensemble des réactions envisageables sont récapitulées dans la Figure 17 dans le cas de TiO_2 . Les réactions (1) et (2) consistent en l'alcoolyse du tétrachlorure et l'étape de condensation aprotique décrite dans le mécanisme initial. La réaction (3) permet de donner une explication à la formation d'éther dans le milieu réactionnel en considérant la condensation de deux molécules d'alcoxyde. La réaction (4) illustre le phénomène d'hydroxylation non hydrolytique propre aux alcools tertiaires ou possédant des cycles aromatiques, comme l'alcool benzylique, présentant des groupements permettant de stabiliser des carbocations. Les groupements Ti-OH sont ensuite susceptibles de se

condenser pour former un pont oxo -Ti-O-Ti- en libérant une molécule d'eau selon la réaction d'oxolation (5). Une raison de la complexité de ce type de mécanisme est la possibilité des centres métalliques ou des produits secondaires de réaction comme HCl de catalyser les réactions. La réaction (6) présente la déshydratation intermoléculaire des molécules d'alcool benzylique pour former l'éther dibenzylique et libérer une molécule d'eau. L'eau formée au cours des réactions (5) et (6) est alors susceptible de rendre le procédé hydrolytique selon la réaction (7). Cette suite de réactions est applicable au cas de SnO₂ puisque la présence d'éther dibenzylique dans le milieu a également été mise en évidence. Bien que les particules obtenues soient au final de faible taille, la formation d'eau dans le système peut être préjudiciable dans le contrôle de la réaction.

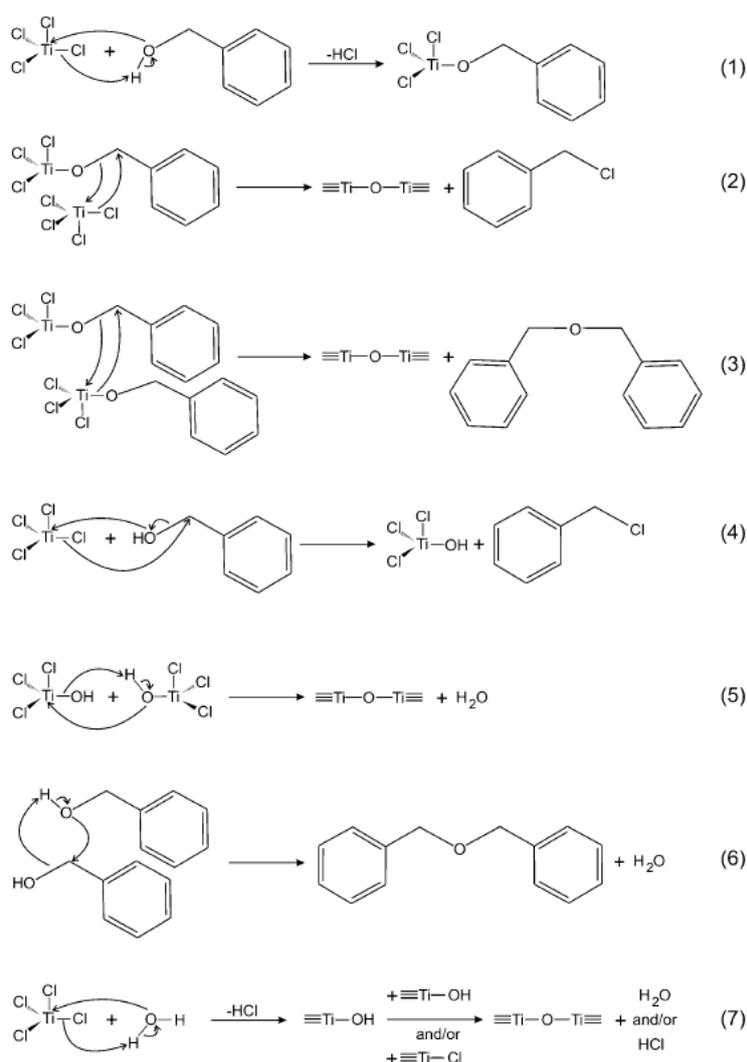


Figure 17 : Réactions possibles dans le système chimique TiCl₄: BnOH. (1) Echange de ligand avec libération de HCl. (2) Formation d'un pont oxo -Ti-O-Ti- avec élimination de chlorure de benzyle. (3) Formation d'un pont oxo -Ti-O-Ti- avec élimination d'une molécule d'éther dibenzylique. (4) Alcoololyse avec élimination de chlorure de benzyle. (5) Condensation des groupements Ti-OH. (6) Condensation des molécules d'alcool benzylique en éther dibenzylique avec formation d'eau. (7) Hydrolyse/Condensation de TiCl₄ par l'eau et élimination de HCl.

Afin d'éviter la formation d'eau dans le système et de simplifier le mécanisme réactionnel, l'utilisation d'un solvant oxygéné aprotique tel qu'un éther a été envisagée par Mutin, Vioux et Arnal [57] [7] [70]. Ainsi, des nanoparticules de faible taille de TiO₂ anatase et de SnO₂ rutile ont ainsi pu être synthétisées à partir de deux procédures décrites par Aboulaich [71] [72] basées sur la réaction de l'éther diisopropylique sur respectivement le tétrachlorure de titane (IV) et le tétrachlorure d'étain (IV) à une température de l'ordre de 100°C. Le mécanisme se résume alors aux seules réactions décrites par les équations Eq. 8 et Eq. 10. Ces approches aprotiques sont qualifiées de strictement non-hydrolytiques et ont été largement étudiées par Mutin et Vioux [70] [7].

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc, le précurseur métallique le plus utilisé est l'acétate de zinc. Bilecka *et al.* [73] rapportent qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de ZnO wurtzite de faible taille (≈ 10 nm) par réaction de l'alcool benzylique sur l'acétate de zinc. Le mécanisme de formation est basé sur l'élimination d'ester et la formation d'un précurseur de zinc hydroxylé. Ces monomères se condensent ensuite par ololation ou oxolation pour former le réseau oxyde en libérant de l'eau.

Les méthodes de synthèse présentées ici s'appuient sur des mécanismes réactionnels nécessitant un certain budget thermique pour assurer une bonne conversion du précurseur en oxyde métallique. Cependant, lorsque c'est possible, la diminution de la température de synthèse permet généralement de réduire la taille des objets produits. L'étape limitante de la plupart des mécanismes (excepté la condensation aprotique) est l'hydroxylation non-hydrolytique qui consiste en une réaction organique génératrice de groupements hydroxylés. Les réactions organiques possèdent une énergie d'activation généralement élevée qui ne permet pas de diminuer drastiquement la température du procédé. Une alternative réside alors dans l'utilisation d'une base forte organique en présence de ligands de manière à provisionner l'hydroxylation basique du précurseur métallique et de pouvoir enclencher la condensation à plus basse température. C'est notamment le cas de ZnO, où une procédure de synthèse basée sur l'hydroxylation basique d'une solution éthanolique d'acétate de zinc permet de synthétiser des nanoparticules de ZnO de l'ordre de 2 nm à température ambiante en présence de ligands stabilisateurs qui permettent alors de stabiliser la taille des particules [45].

I.4. Formation d'une phase solide en solution

L'obtention de nanocristaux respectant un cahier des charges précis n'est pas triviale car elle requiert un contrôle global de la composition chimique, de la pureté, de la taille, de la distribution en taille, de la morphologie et de la structure cristalline des nanocristaux. Cette maîtrise n'est possible qu'en contrôlant à minima les étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux. Les principales difficultés rencontrées lors de la synthèse des nanocristaux

de taille faible et contrôlée par des procédures de synthèse par voie sol-gel, aussi bien aqueuses que non-aqueuses, sont la nette séparation des étapes de nucléation et de croissance ainsi que l'établissement d'une filiation entre le cristal final et les monomères initiaux *via* les différentes structures intermédiaires susceptibles d'apparaître. Dans cette section, nous présentons brièvement le support théorique concernant la formation d'une phase solide cristalline en solution. Elle s'inspire essentiellement de l'ouvrage de Leite et Ribeiro [74], de l'ouvrage de Jolivet [75] ainsi que de la publication de Thanh *et al.* [76].

La formation d'une phase solide en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques : (i) la génération des espèces précurseurs susceptibles de se condenser, (ii) la naissance des germes ou *nuclei*, (iii) la croissance des germes et enfin (iv) le vieillissement des particules en suspension.

I.4.1. Modèle classique de nucléation

Le modèle classique considère que la formation d'un cristal se fait à partir de l'attachement de monomères qui peuvent être, suivant la nature du cristal, des atomes, des ions ou encore des molécules. L'étape fondamentale de la cristallisation est la nucléation, à savoir la formation des premiers *nuclei* à partir de la solution sursaturée en monomères.

La formation d'un *nucleus* n'est pas simple et la façon la plus simple de considérer la stabilité d'un *nucleus* ou d'un petit cluster de forme sphérique est donnée par la relation d'équilibre entre l'énergie libre de la formation de la phase par unité de volume, ΔG_V (Eq. 19), et la contribution de la surface nouvellement créée, $4\pi r^2 \gamma$ correspondant au produit de l'énergie libre de surface et de l'aire développée :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. 18}$$

Avec

$$\Delta G_V = \frac{-k_B T \ln(S)}{V} \quad \text{Eq. 19}$$

où ΔG est la variation de l'énergie libre de Gibbs associée à la formation du *nucleus*, r le rayon du *nucleus*, S le degré de sursaturation du milieu défini par le rapport de la concentration du précurseur en solution C et de s , la solubilité de la phase solide, et γ l'énergie de surface par unité d'aire. En dérivant cette expression puis en annulant la dérivée obtenue, il est possible de déterminer le rayon critique (r_{crit}) qui correspond au rayon que doit atteindre un *nucleus* afin de survivre dans le milieu et de croître (Eq. 20):

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma V}{k_B T \ln(S)} \quad \text{Eq. 20}$$

En considérant la formule de l'Eq. 20 on peut constater que la taille des germes critiques est d'autant plus faible que la sursaturation est élevée et que la tension interfaciale est faible. Ces dernières sont étroitement liées aux propriétés physico-chimiques du milieu/solvant (constante diélectrique, moment dipolaire, viscosité, etc.) qui vont définir la solubilité de phase solide en solution, la dispersion des espèces et leur diffusion, etc.

En réintégrant cette valeur dans l'équation initiale (Eq. 18), on peut définir l'énergie libre critique de formation des *nuclei* (Eq. 21) :

$$\Delta G_{crit}^{homo} = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \cdot \Delta G_V^2 \quad \text{Eq. 21}$$

L'évolution du terme ΔG , présentée dans la Figure 18, est très parlante : la valeur r_{crit} définit la taille minimale que le *nucleus* doit atteindre pour survivre dans le milieu. En dessous de cette valeur critique, il sera immédiatement dissous tandis que s'il l'atteint, il sera alors libre de croître par addition de monomères. Le même constat peut être fait en considérant l'énergie libre des particules critique ΔG_{crit}^{homo} en dessous de laquelle l'apparition d'un *nucleus* stable est thermodynamiquement improbable.

Un taux de nucléation de N *nuclei* sur une période t peut être décrit par une loi de type Arrhénius (Eq. 22) :

$$\frac{dN}{dt} = A_0 \cdot \exp(-\Delta G_{crit}^{homo} / k_B T) \quad \text{Eq. 22}$$

avec A_0 le facteur pré-exponentiel représentant la fréquence de collision entre deux monomères et E_A l'énergie d'activation de la réaction chimique responsable de la formation et de la condensation des monomères correspondant donc au phénomène de nucléation.

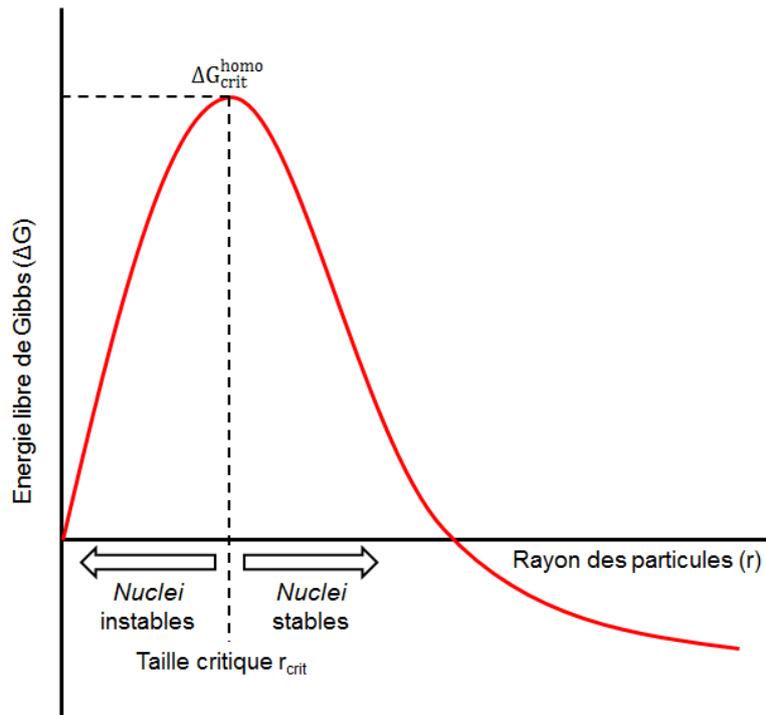


Figure 18 : Représentation graphique de l'énergie libre de Gibbs dans le cas de la nucléation homogène, d'après [76].

Les équations précédentes peuvent être corrigées en prenant en considération la réduction de l'énergie de surface par contact avec d'autres surfaces, c'est-à-dire en considérant un phénomène de nucléation hétérogène. En général, la plupart des phénomènes de nucléation sont hétérogènes puisqu'une simple interférence (impuretés, bulles, parois, etc.) peut devenir un point préférentiel déclencheur de la germination.

Nous avons définis les conditions de formation d'un *nucleus* ou germe en solution, considérons à présent le processus global de formation d'une phase solide cristalline en solution en s'appuyant sur le modèle de LaMer [77].

En considérant l'évolution temporelle d'un mélange en fonction de la concentration en monomère, quatre étapes peuvent être définies, et illustrées dans la Figure 19.

- (i) Lors de l'étape I la formation de *nuclei* susceptibles de survivre dans le milieu n'est pas possible, cependant la concentration en monomère libre ne cesse d'augmenter.
- (ii) L'étape II est définie par l'établissement d'une sursaturation élevée en monomère dans la solution qui favorise la formation de *nuclei*. Quand la concentration en monomère devient supérieure à la concentration critique (C_{crit}), on assiste à un phénomène de nucléation explosive, consistant en la formation rapide dans toute la solution d'un grand nombre de *nuclei* atteignant la taille critique requise. Ces *nuclei* sont instables si bien que les *nuclei* de taille inférieure se redissolvent au profit de la croissance rapide des

nuclei de taille supérieure à r_{crit} . Une diminution drastique de la concentration en monomère libre est alors observée. Tant que la concentration en monomère est supérieure à la valeur critique de nucléation C_{crit} , la nucléation a lieu, en revanche quand la concentration passe en dessous de cette limite, la nucléation est inhibée.

- (iii) L'étape III est marquée par le grossissement des particules par diffusion du monomère libre présent au sein de la solution jusqu'à ce que la concentration en monomère atteigne la saturation de la phase solide en solution. Le modèle de croissance classique sera détaillé dans une prochaine section, tout comme les phénomènes de vieillissement pouvant apparaître dans la solution dès qu'un germe apparaît et croît en solution.
- (iv) L'étape IV est l'étape de vieillissement des particules en suspension ; elle entraîne des modifications des particules primaires après leur croissance. Le mûrissement d'Ostwald provoque par exemple l'augmentation de la taille moyenne et le resserrement de la dispersion en taille des particules. Ces dernières peuvent aussi coalescer et s'agréger en formant des ponts entre particules. Le vieillissement peut aussi entraîner des modifications de la morphologie des particules voire même la cristallisation de particules amorphes ou des transformations polymorphiques par réarrangement structural *in situ*.

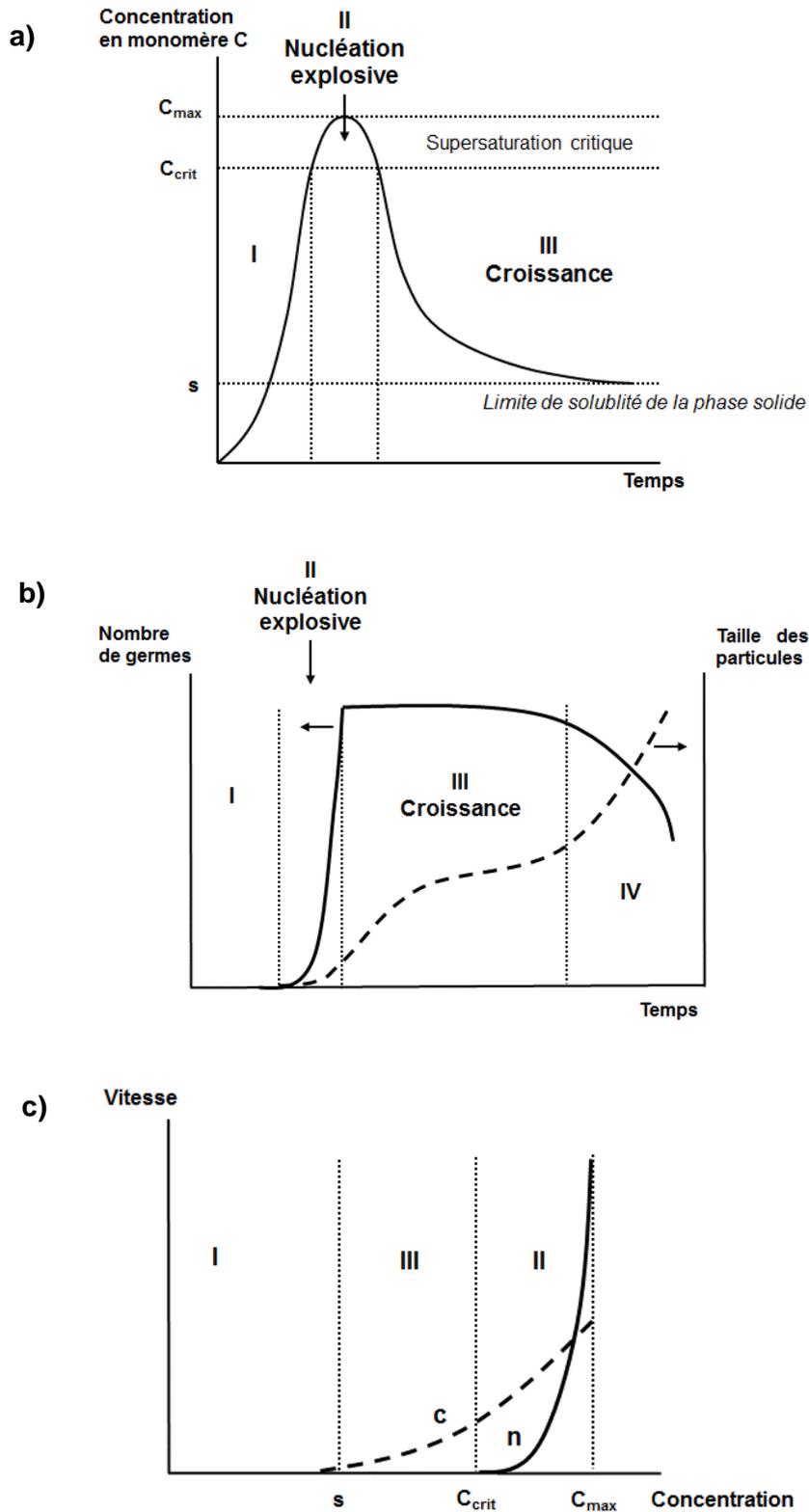


Figure 19 : a) Evolution schématique de la concentration en monomère au cours de la formation de la phase solide dans la solution, d'après [77]. b) Evolution du nombre et de la taille des particules dans la solution en fonction du temps. c) Vitesse de nucléation (n gras) et vitesse de croissance (c pointillé) des particules en fonction de la concentration de précurseur en solution. Reproduction de Jolivet [75].

Afin d'obtenir des particules de faible taille et présentant une dispersion en taille resserrée, il convient de découpler les étapes de nucléation et de croissance afin qu'il n'y ait qu'une seule phase de formation de *nuclei* suivie d'une étape homogène de croissance. Une telle séparation n'est possible que si la vitesse de nucléation est bien supérieure à la vitesse de formation des monomères dans la solution. Dans ces conditions, l'étape de nucléation explosive est suffisamment forte pour être isolée de la croissance.

Des conditions idéales de synthèse sont représentées schématiquement dans la Figure 20 A, où on observe qu'il n'y a pas de recouvrement entre les phénomènes de nucléation et de croissance. Ces conditions sont idéales car le nombre de *nuclei* dans la solution est contrôlable sans que le mécanisme de croissance n'ait lieu. S'il y a recouvrement entre les deux phénomènes, comme c'est le cas dans la Figure 20 B, nucléation et croissance ne sont plus indépendants et il en résulte une perte de contrôle sur la taille, la distribution en taille et la morphologie des particules apparaissant dans la solution. Les paramètres qui contrôlent la nucléation et la croissance des particules en solution sont typiquement la température, la concentration en précurseur de départ et le pH [74].

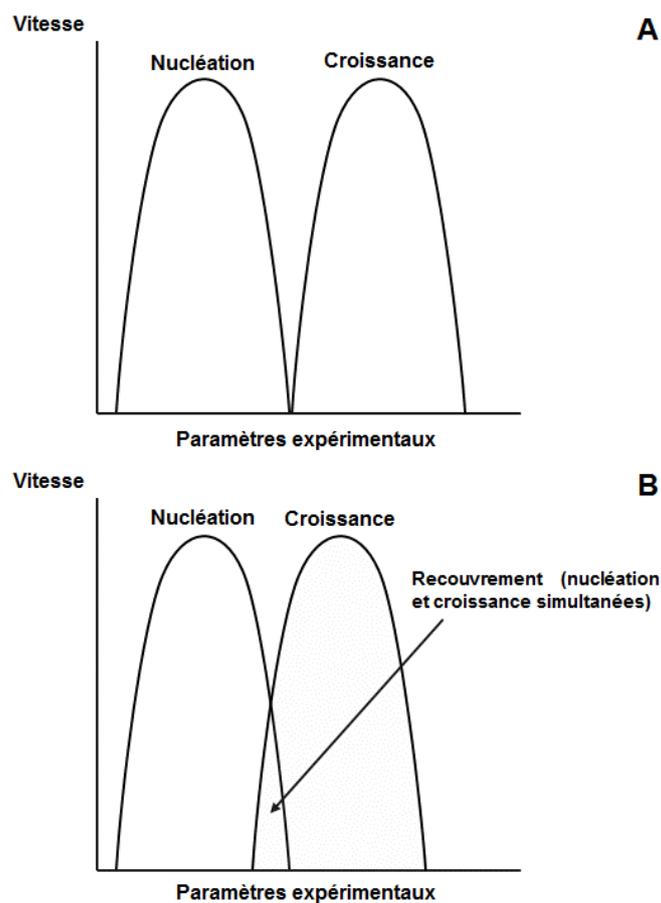


Figure 20 : Représentation schématique des conditions idéales de synthèse avec indépendance des phénomènes de nucléation et de croissance (A) et des conditions de synthèse ne permettant pas d'isoler la nucléation de la croissance (B). Reproduction de [74].

I.4.2. Nucléation non classique

Récemment, des éléments provenant majoritairement d'études sur la biominéralisation mais aussi de plus en plus d'études sur la synthèse de nanocristaux, notamment dans le cas des métaux et d'oxydes métalliques, ont mis en évidence des processus de cristallisation alternatifs ne pouvant pas être expliqués par le modèle classique de nucléation-croissance décrit précédemment. Ces mécanismes de cristallisation ne sont plus uniquement basés sur la condensation d'atomes, d'ions ou encore de molécules sur un *nucleus* ayant atteint la taille critique mais mettent en jeu des étapes complexes et encore mal comprises.

Des études menées sur la cristallisation du carbonate de calcium et du phosphate de calcium rapportent que la phase cristalline finale est le produit de deux étapes à savoir la formation d'une phase amorphe par agrégation de clusters formés durant la phase de prénucléation et de sa transformation par réarrangement structural [78] [79] [80] [81]. Une autre étude rapportée dans la littérature concernant la synthèse en solution de magnétite (Fe_3O_4) met en évidence la fusion de précurseurs nanométriques de façon concomitante à la formation de la phase cristalline finale, sans passer par une phase amorphe intermédiaire [82]. Ce phénomène de nucléation non classique a pu être visualisé grâce à un MET cryogénique et est présenté dans la Figure 21.

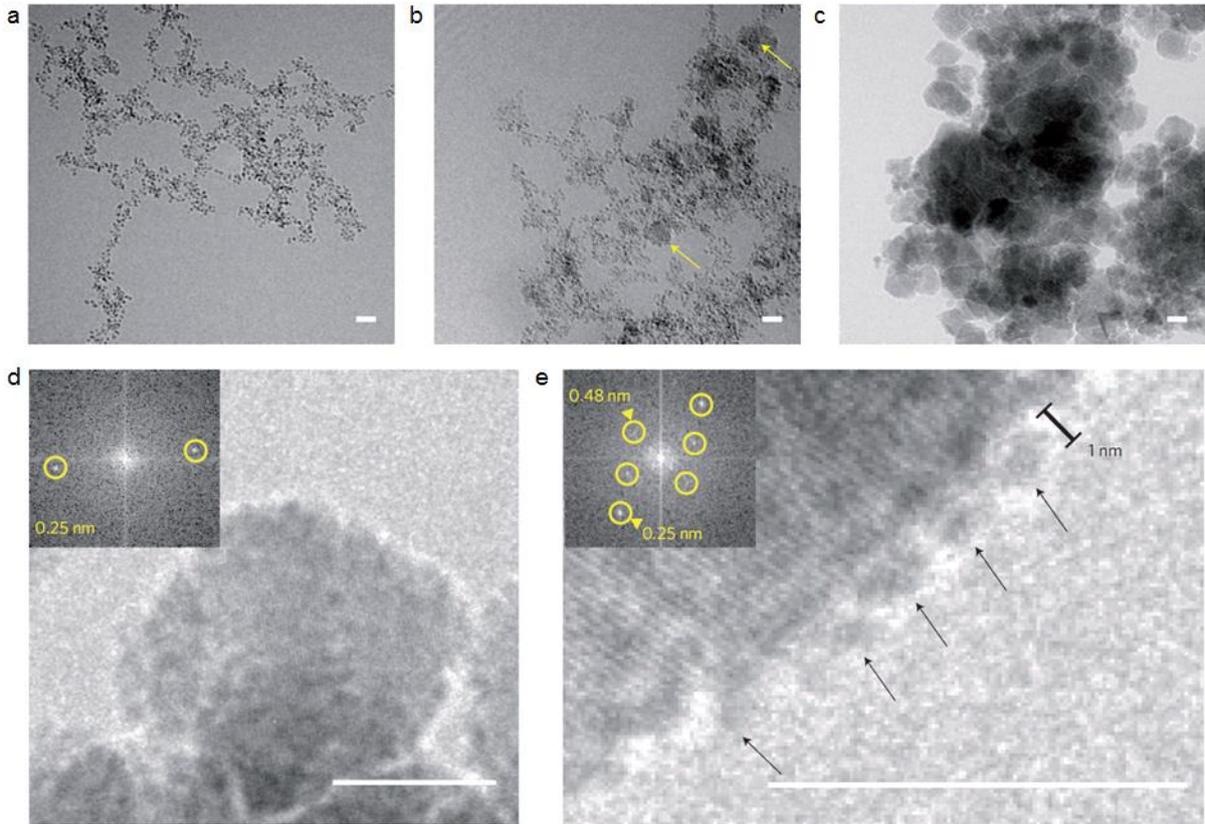


Figure 21 : Clichés de MET cryogénique du processus de nucléation croissance de magnétite par co-précipitation. a-c, Evolution dans le temps des particules primaires et des agrégats de nanoparticules de magnétite après 2 min (a), 6 min (b) et 82 min (c). Les cercles jaunes en b indiquent la présence précoce de nanoparticules cristallines de magnétite. d, cliché d'une nanoparticule de magnétite. e, cliché de particules primaires s'attachant à la surface des nanoparticules de magnétite (flèches). Inserts : Cliché de diffraction des électrons indiquant la cristallinité des particules. Echelle : 10 nm. Reproduction de [82].

En ce qui concerne les systèmes d'oxydes métalliques, on peut citer la cristallisation des nanoparticules d'oxyde mixte d'étain et d'indium qui survient en deux temps à partir de la formation d'une phase intermédiaire cristalline différente de la structure bixbyite attendue. Ce composé est caractérisé par la présence de nanocristaux de petite taille assemblés et stabilisés dans une matrice organique formant un entrelacs complexe de nanocristaux et d'organique et évolue ensuite en nanocristaux isolés de bixbyite une fois la matrice organique résorbée [83]. Cette évolution a été mise en évidence par DRX et MET et est présentée dans la Figure 22.

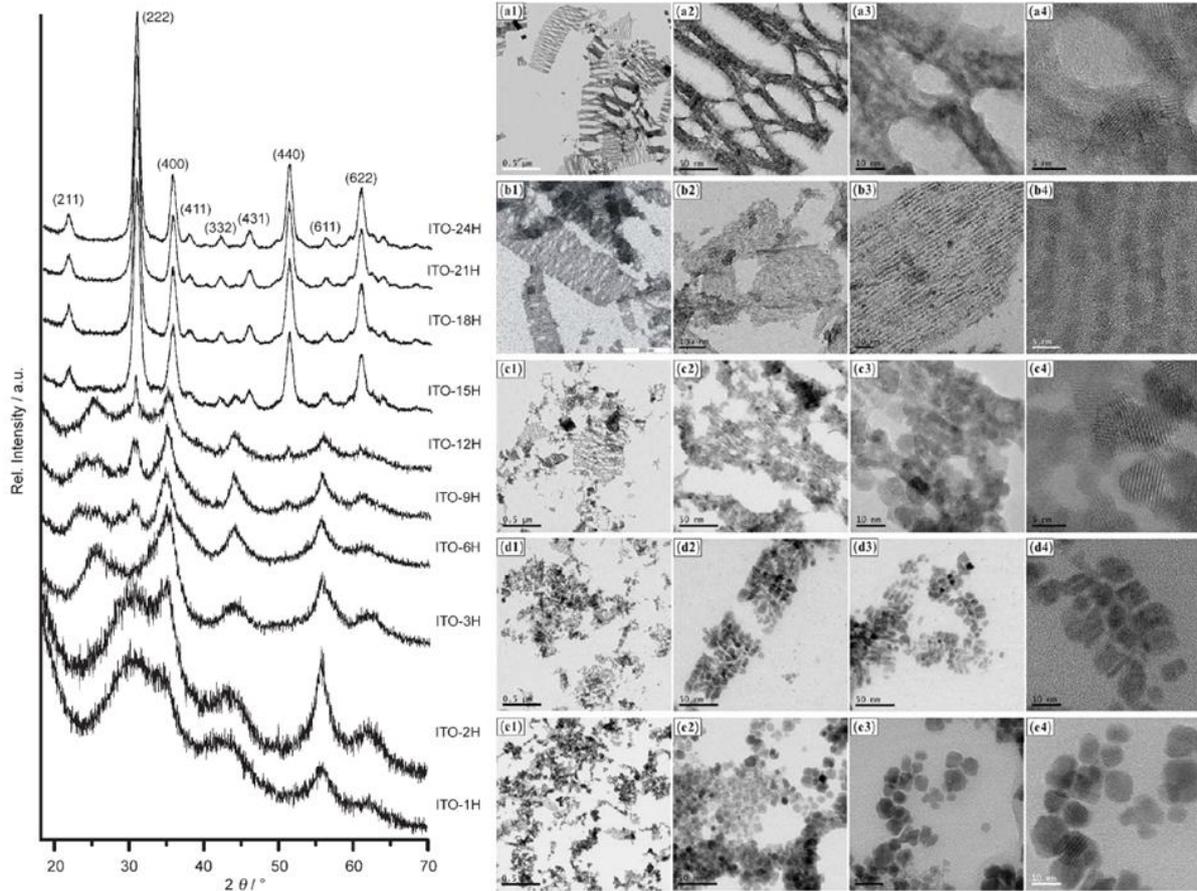


Figure 22 : Illustration du processus de cristallisation des nanocristaux de ITO avec, à gauche, l'évolution de la structure cristalline caractérisée par DRX et, à droite, l'évolution de la microstructure caractérisée par MET et MET haute définition pour différentes durées de traitement avec (a) ITO-3h, (b) ITO-6h, (c) ITO-9h, (d) ITO-12h et (e) ITO-24h à 220°C. Reproduction de Ba *et al.* [83] [84].

En résumé, la formation d'espèces intermédiaires qu'il s'agisse de clusters de prénucléation, de particules primaires ou de nanocristaux présentant des structures métastables révèle la présence de minima d'énergie locaux qui réduisent la barrière énergétique à franchir pour la nucléation, qui peut ainsi se dérouler dans des conditions de sursaturation plus faible que celles estimées par le modèle de nucléation classique. Il est donc nécessaire de prendre en considération la présence de ces processus de nucléation non classique lors de la synthèse de nanocristaux.

Les différents processus mis en évidence à ce jour sont présentés sous forme schématique dans la Figure 23. On a alors :

- (A) : Formation de la phase cristalline à partir d'atomes, d'ions ou de molécules (modèle classique)
- (B) : Formation d'une phase amorphe ou désordonnée par agrégation d'atomes, d'ions ou de molécules. La phase cristalline apparaît suite à de nouvelles étapes de

nucléation dans la solution, pendant lesquelles la phase désordonnée, moins stable, se dissout puis re-précipite sur un *nucleus* cristallin ou *via* une transformation de phase à l'état solide de la phase amorphe avec réarrangement structural *in situ*.

- (C) : De façon analogue, des clusters de prénucléation sont formés en amont de la nucléation et s'agrègent ensuite pour former une phase amorphe qui va ensuite évoluer vers le cristal.
- (D) : Le processus précédent peut aussi se dérouler sans passer par la formation d'une phase amorphe intermédiaire.

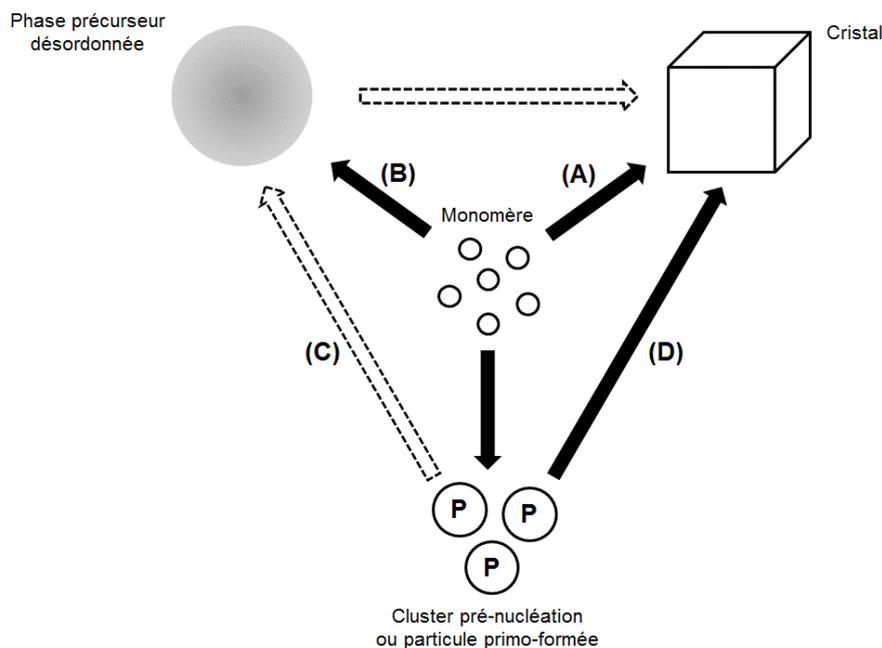


Figure 23 : Différents processus de nucléation à partir des monomères jusqu'au cristal final, d'après Baumgartner *et al.* [82].

I.4.2.1. Nucléation par étape

Une baisse de la barrière énergétique de la nucléation classique peut résulter de caractéristiques structurales particulières, telles que l'existence d'un polymorphisme ou d'une phase amorphe pour un matériau donné.

Il a été montré que dans des conditions de faible sursaturation, un mécanisme de nucléation en deux étapes se basant sur une transition de l'état amorphe vers l'état cristallin était favorisé par rapport à un mécanisme de cristallisation directe (nucléation classique). Lors d'une première étape, des *nuclei* amorphes sont préférentiellement formés car les interfaces désordonnées de ces *nuclei* avec la solution induisent une énergie de surface plus faible que celle des *nuclei* cristallins. La seconde étape consiste alors en une transition de l'état amorphe vers l'état cristallin au milieu de la phase amorphe. La barrière énergétique de cette transition est plus faible que celle de la cristallisation directe à partir de la solution. La phase amorphe amortit en

quelques sortes la différence importante d'entropie entre la solution et le cristal. La Figure 24 présente les clichés de microscopie obtenus par microscopie optique de la cristallisation de particules colloïdales de polystyrène qui illustre parfaitement ce phénomène de nucléation non classique avec une transition de l'état amorphe vers l'état cristallin [85].

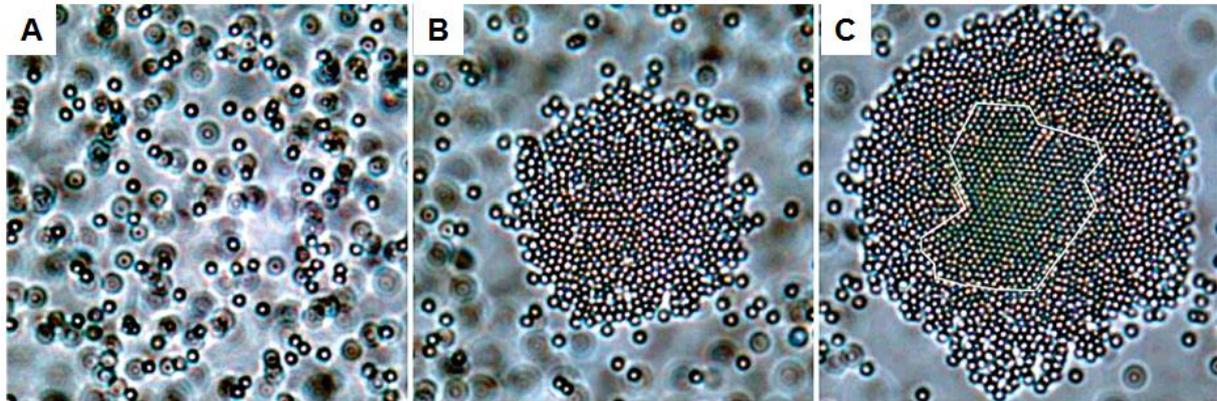


Figure 24 : Etude par microscopie optique de la cristallisation de particules colloïdales de polystyrène. A - Phase liquide initiale, B - Création de gouttes amorphes denses à partir de la solution mère, C - Formation de *nuclei* cristallins à partir de la phase amorphe. Reproduction de [85].

Des transitions de phase par étape lors du processus de formation d'un solide présentant un polymorphisme peut également induire un phénomène de nucléation non classique, notamment mis en évidence de ZrO_2 [86] [26] ou TiO_2 [48] [59].

En se référant à l'équation qui définit l'énergie libre ΔG (Eq. 18), quand la taille de la particule diminue, la contribution de l'énergie de surface ($4\pi r^2 \gamma$) devient prédominante. Lorsque la taille de la particule augmente, c'est la contribution du volume qui devient de plus en plus prépondérante ($\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V$). Il vient alors que le *nucleus* tend à adopter la structure avec l'énergie de surface la plus faible dans les stades initiaux puis, suite à la croissance, il va se transformer pour adopter la structure présentant l'énergie de volume la plus faible.

1.4.2.2. Agrégation de *nuclei*

Un autre mécanisme de nucléation important est l'agrégation. Comparé à la nucléation par étape, qui implique une stabilisation thermodynamique par des changements structuraux, l'impact de l'agrégation dans le processus de nucléation est davantage d'ordre cinétique. Comme précisé précédemment, en dessous d'un certain rayon critique r_{crit} , les *nuclei* sont instables et se redissolvent dans la solution. Néanmoins, si le processus de redissolution est plus lent que le temps moyen qui séparent deux collisions entre particules, il est possible que deux ou même plusieurs *nuclei* subcritiques se lient entre eux pour former un nouveau *nucleus* dont le rayon est supérieur à r_{crit} avant la dissolution totale. Ce phénomène équivaut à une

stabilisation par « effet tunnel » qui permet de passer outre la barrière énergétique de formation d'un *nucleus* pseudo-stable, comme illustré dans la Figure 25. Ce phénomène peut avoir lieu à des degrés de sursaturation très faibles, stades où la nucléation n'est *a priori* pas possible.

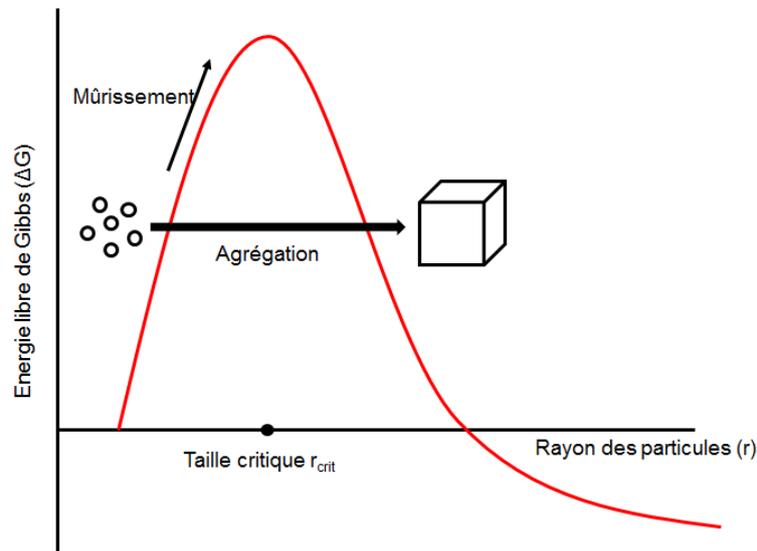


Figure 25 : Nucléation par agrégation de *nuclei* subcritiques par effet tunnel, d'après Ribeiro et Leite [74].

I.4.3. Croissance particulaire

Une fois que les *nuclei* ont atteint la taille critique, ils subissent immédiatement un phénomène de croissance par addition de monomères pour donner au final les nanocristaux visés. La taille finale des particules dépend du nombre de germes formés à la température et au degré de sursaturation considérés et de la quantité de matière disponible pour la croissance. Différents types de mécanismes sont envisageables.

I.4.3.1. Croissance par diffusion

Dans le cas d'un modèle classique type LaMer, les *nuclei* grossissent par addition d'espèces (molécules de précurseur n'ayant pas réagi, monomère, etc.) à leur surface. Le grossissement dépend de deux événements : les réactions de surface et la diffusion du monomère à la surface des nanocristaux en cours de formation. La première loi de diffusion de Fick, décrite par l'équation suivante, permet de modéliser ce phénomène où la force motrice du grossissement est le gradient de concentration entre le milieu de synthèse et la surface du nanocristal en cours de croissance :

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. 23}$$

avec J le flux total de monomères passant au travers d'un plan sphérique de rayon x centré sur une particule, r le rayon d'une particule, D le coefficient de diffusion et C la concentration en monomère à une distance x du centre de la particule. La Figure 26 illustre l'évolution de la concentration en monomère C au contact de la surface de la nanoparticule.

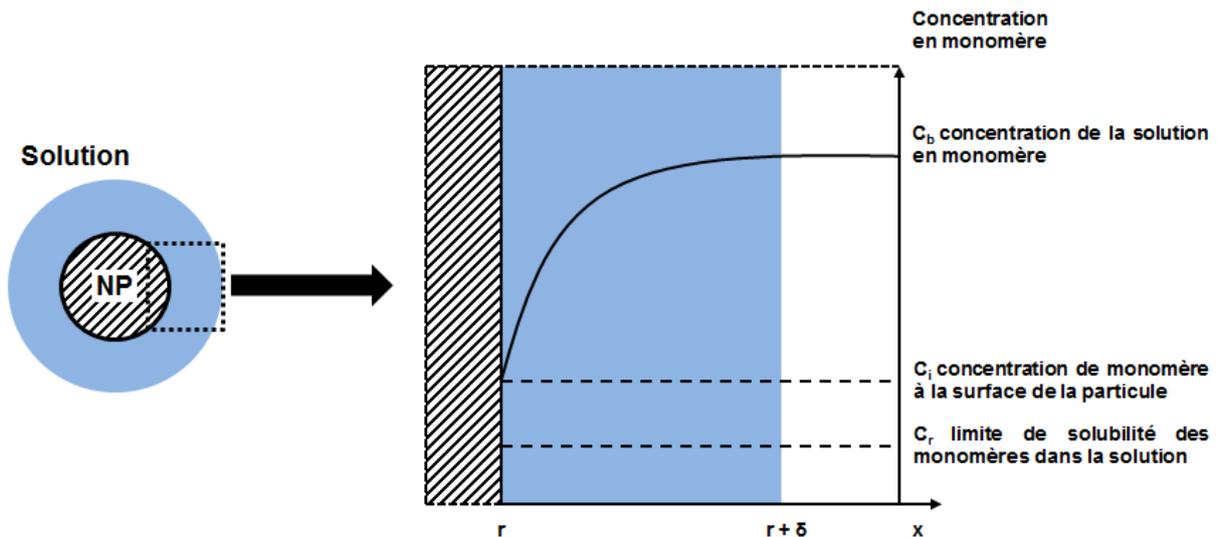


Figure 26 : Illustration de la structure de la couche de diffusion proche de la surface d'une nanoparticule (à gauche) et tracé de la concentration en monomère en fonction de la distance à partir de la surface de la nanoparticule (à droite). Reproduction de [87].

L'augmentation du rayon de la particule au cours du temps est alors décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C_b - C_r)}{r + \frac{D}{k}} \quad \text{Eq. 24}$$

avec v le volume molaire du cristal massif équivalent considéré, C_b la concentration en monomère de la solution, C_r la limite de solubilité des nanocristaux dans le milieu et k la constante de réaction de surface. La solubilité des nanocristaux dans le milieu de synthèse est fonction de leur rayon r . D'après la relation de Gibbs-Thompson, on donne :

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad \text{Eq. 25}$$

Avec γ l'énergie de surface du cristal, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

I.4.3.2. Mûrissement d'Ostwald

Le mécanisme de croissance par mûrissement d'Ostwald est induit par le changement de solubilité des nanoparticules dans la solution en fonction de leur taille, décrit par l'équation Eq. 26. Relativement à leur énergie de surface et à leur solubilité plus grande, les petites particules présentes dans la solution se redissolvent au profit des plus grosses et permettent ainsi aux particules plus grandes de croître davantage. Ce phénomène est illustré par la Figure 27.

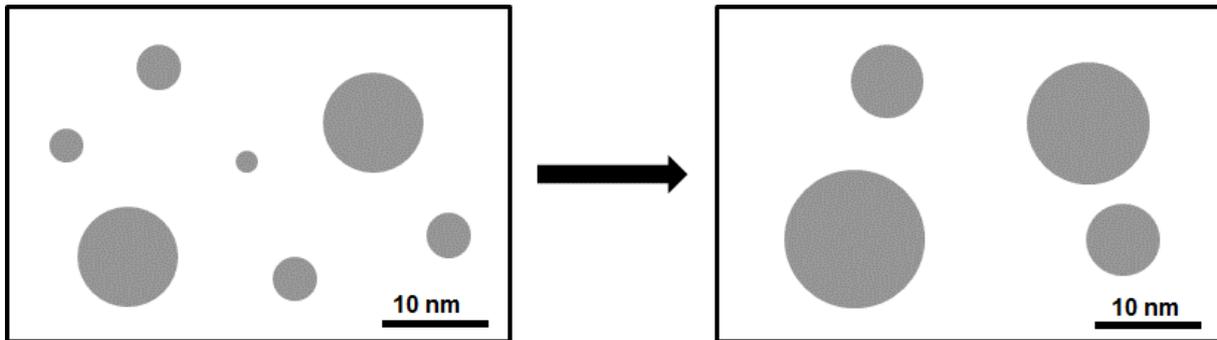


Figure 27 : Illustration schématique du phénomène de mûrissement d'Ostwald : les grosses particules croissent aux dépens des plus petites, d'après [74].

D'un point de vue mathématique, le mûrissement d'Ostwald au sein d'un système fermé est décrit par le modèle cinétique LSW développé par Lifshitz, Slyozov et Wagner [88] [89]. Ce modèle prédit que le rayon moyen d'une particule \bar{r} évolue en fonction du temps selon la relation suivante :

$$\bar{r}^n - \bar{r}_0^n \propto t \quad \text{Eq. 26}$$

où n dépend de l'étape limitante de la croissance et de la concentration du milieu. En considérant une solution diluée au sein de laquelle la diffusion des espèces est l'étape limitante, n est fixé à une valeur de 3.

I.4.3.3. Croissance par coalescence

Dans certains systèmes, les théories de croissance classique et de mûrissement d'Ostwald ne sont pas adaptées ce qui suggère que d'autres mécanismes de croissance doivent être envisagés. L'attachement de particules primaires de petite taille a ainsi été suggéré comme un mécanisme de croissance possible pour les nanocristaux. De cette façon, les nanocristaux peuvent croître grâce à l'alignement et la coalescence de particules voisines en éliminant des bords communs. La force motrice d'un tel phénomène est la réduction de l'énergie de surface et de l'énergie des joints de grains. Ce concept permet d'étendre la notion d'unité de construction fondamentale des monomères jusqu'aux clusters voire même aux nanoparticules.

On parle de mécanisme de croissance par coalescence simple lorsqu'il n'y a pas d'orientation particulière entre les particules au moment de l'attachement. Le terme attachement orienté est utilisé lorsque les particules qui s'attachent partagent une direction cristallographique. Ce mécanisme de croissance conduit à la formation de nanocristaux de morphologie anisotrope irrégulière.

Deux nanocristaux voisins peuvent s'attacher de sorte à avoir une orientation cristallographique de deux manières différentes, on parle d'attachement orienté de type I et de type II :

- (i) Type I : il y a une collision effective (avec attachement) entre deux nanocristaux qui présentent déjà une orientation cristallographique (Figure 28),

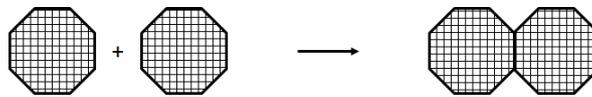


Figure 28 : Attachement orienté de type I. Reproduction de [74].

- (ii) Type II : une collision effective a lieu mais les deux nanocristaux ne partagent pas d'orientation commune, l'un va alors subir des rotations afin de minimiser le décalage d'orientation et assurer une cohérence structurale (Figure 29).

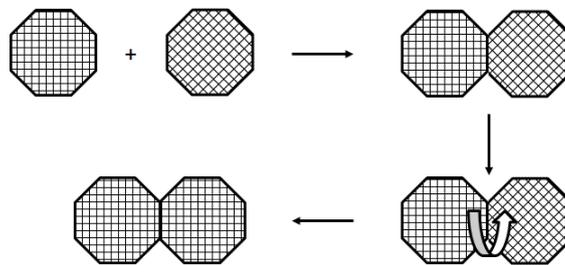


Figure 29 : Attachement orienté de type II. Reproduction de [74].

Chapitre II. Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales et les méthodes d'analyse structurale utilisées dans ce travail. Tout d'abord, nous présentons brièvement la microscopie électronique en transmission, la thermogravimétrie et la diffraction des rayons X. Ces techniques ont été utilisées pour caractériser les nanocristaux à l'issue de la synthèse. Elles nous ont principalement servi à vérifier les phases synthétisées, déterminer la morphologie des particules, estimer leur taille et l'importance de leur décoration de surface. Nous présentons également le montage de diffusion totale des rayons X et la procédure utilisée pour acquérir les données nécessaires à l'obtention des fonctions de distribution de paires atomiques (PDF). Ensuite, nous présentons les méthodes d'analyse structurale que nous avons utilisées qui sont essentiellement basées sur l'étude des fonctions de distribution de paires atomiques.

II.1. Techniques expérimentales

II.1.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'accéder aux caractéristiques morphologiques des échantillons synthétisés. Les analyses sont réalisées sur un microscope électronique en transmission haute résolution JEOL TEM 2100f, présenté dans la Figure 30 (a).

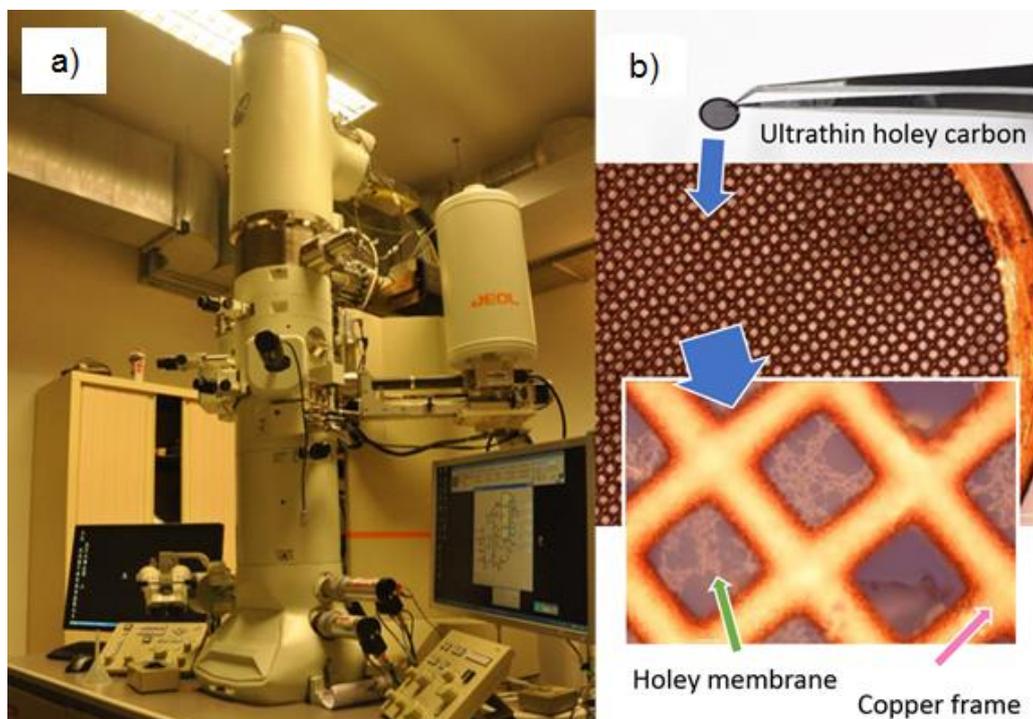


Figure 30 : (a) Microscope électronique en transmission haute résolution JEOL TEM 2100f. (b) Grille à trou en cuivre recouverte par une membrane carbone ultrafine.

Le principe de la microscopie électronique en transmission consiste à irradier un échantillon de faible épaisseur avec un faisceau d'électrons de haute énergie (100 keV) et de recomposer une image grâce à des lentilles électromagnétiques à partir des faisceaux transmis diffusés ou diffractés. Le faisceau incident est formé à l'aide des lentilles « condenseurs » tandis que l'image est obtenue grâce à plusieurs lentilles disposées après l'échantillon. La lentille « objectif » permet notamment de focaliser les faisceaux transmis dans le plan focal image. En jouant sur les lentilles intermédiaires, il est possible de faire apparaître l'image reconstruite de l'échantillon étudié (et de jouer sur le grandissement), ou le diagramme de diffraction des électrons correspondant (diffraction des électrons en sélection d'aire SAED). Le principe est repris et schématisé dans la Figure 31.

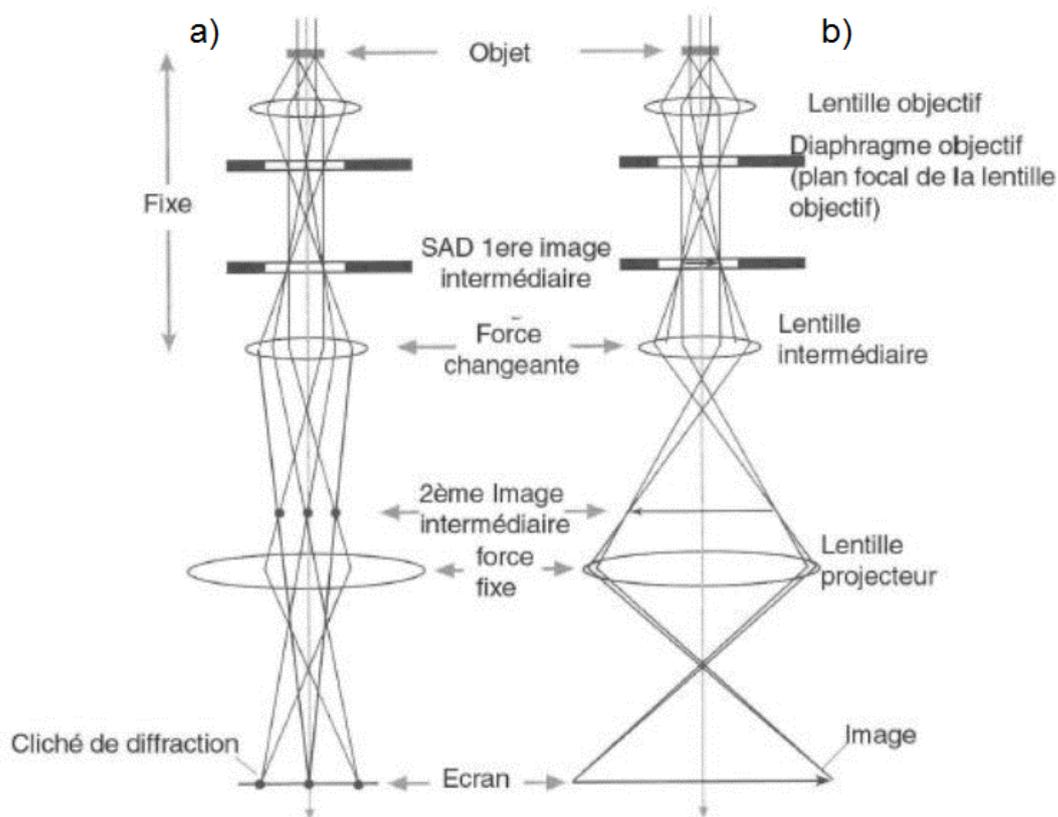


Figure 31 : Schéma du trajet des électrons dans la colonne du microscope. Comparaison entre a) le mode diffraction et b) le mode image.

Les échantillons ont été préparés en diluant tout d'abord une goutte du mélange constitué par le précipité et le dichlorométhane lors de l'étape de récupération des nanocristaux dans 10 mL de butan-1-ol anhydre. Une goutte de la suspension obtenue est ensuite déposée sur une grille à trou en cuivre recouverte par une membrane carbone ultrafine (ultrathin carbon-A holey 400 mesh copper grid), présentée dans la Figure 30 (b). La grille est ensuite placée dans la colonne du microscope, sous vide. La préparation de la grille est une étape délicate et

relativement aléatoire : une quantité importante de nanocristaux ou la formation d'agrégats rendent l'observation compliquée voire impossible, une quantité trop faible de nanocristaux est également problématique tout comme la réactivité des nanocristaux par rapport au faisceau d'électrons.

II.1.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TG) est l'analyse des variations de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée ou non (air, azote ou argon par exemple). La perte de masse nous a renseignés sur la proportion exacte d'oxyde dans la poudre finale obtenue à l'issue de la synthèse et de quantifier les quantités d'eau et d'espèces organiques adsorbées ou liées chimiquement à la surface des nanocristaux. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, présenté dans la Figure 32. Un échantillon de poudre a été disposé dans un creuset en platine, puis placé dans le four de l'appareil où il a été chauffé de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous balayage d'argon avec une rampe de montée en température de 10°C/min. La masse de la poudre est enregistrée continuellement durant l'étape de chauffage afin d'estimer la perte de masse totale.



Figure 32 : Appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique (TGA NETZSCH STA 449 F3 Jupiter)

II.1.3. Diffraction des rayons X et affinement de Rietveld

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) nous a permis d'identifier les phases synthétisées, de les doser dans le cas des échantillons polyphasés et d'obtenir des informations structurales et microstructurales sur les particules, notamment leur taille. Le principe de cette méthode consiste à irradier l'échantillon polycristallin avec un faisceau de rayons X (quasi)monochromatique et de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon sous un

angle 2θ . On obtient ainsi un diagramme de diffraction constitué d'un ensemble de raies superposées à un fond continu. La position des raies est donnée par la loi de Bragg (Eq. 27) :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. 27}$$

avec h, k, l les indices de Miller du plan cristallin considéré, d_{hkl} la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde de la source utilisée.

Le diagramme dépend de la structure (intensités et positions des raies) et de la microstructure de l'échantillon (largeur des raies), en particulier de la taille des cristallites et des microdéformations.

La largeur des raies est reliée à la taille des cristallites *via* la loi Scherrer (Eq. 28) [90] :

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{T_{hkl} \cos \theta} \quad \text{Eq. 28}$$

avec β la largeur intégrale du pic, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisée, T_{hkl} la taille moyenne apparente des cristallites et θ l'angle de Bragg.

La largeur des pics est donc inversement proportionnelle à la taille des cristallites constituant l'échantillon. Dans le cas de cristallites sphériques, T_{hkl} est constant et vaut $\frac{3}{4}$ du diamètre des particules. Comme nous le verrons plus loin dans ce travail, des nanoparticules sphériques ou quasi-sphériques sont souvent obtenues à l'issue de la synthèse. Leur diamètre sera donc déterminé en multipliant la taille moyenne apparente par un facteur $\frac{4}{3}$.

Les microdéformations agissent également sur l'élargissement des raies selon la relation suivante (Eq. 29) :

$$\beta(2\theta) = \eta \tan \theta \quad \text{Eq. 29}$$

avec β la largeur intégrale du pic, η les microdéformations apparentes et θ l'angle de Bragg.

Les diffractogrammes des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance de type θ - 2θ équipé d'un détecteur rapide Lynxeye. Il est muni d'un tube à rayons X scellé à anode de cuivre et d'un monochromateur avant en germanium de type Guinier/Johansson taillé selon les plans (111). La longueur d'onde du rayonnement initial monochromaté est $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$. Les données ont été acquises sur la plage angulaire 10 - 110° avec un pas de $0,02^\circ$ avec un temps équivalent par pas de 1567 s . Les poudres sèches ont été disposées dans un porte échantillon en silicium pour limiter les diffusions parasites. Le montage est présenté sur la Figure 33.

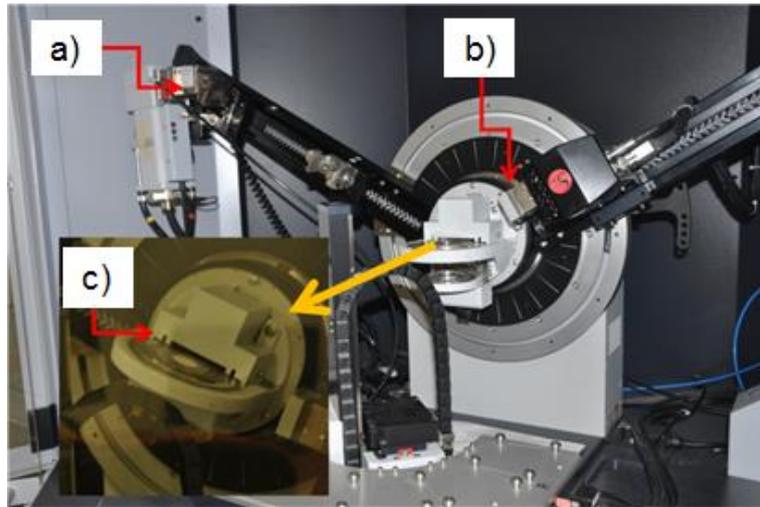


Figure 33 : Diffractomètre Bruker D8 Advance. a) Source, b) détecteur et c) échantillon.

Le traitement des données est réalisé à l'aide de la méthode de Rietveld [91] [92]. Cette méthode permet de s'affranchir du problème de recouvrement des pics lorsque ceux-ci deviennent très larges. Elle permet d'accéder aux paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, etc.) et microstructuraux (taille et microdéformations apparentes) des échantillons. Les affinements ont été réalisés à l'aide du logiciel Fullprof [93]. Le principe de la méthode consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés un diffractogramme calculé à partir d'un modèle structural et microstructural au diffractogramme expérimental. Les paramètres affinés sont : les paramètres de maille, les positions atomiques, les facteurs de déplacement atomique, le facteur d'échelle, le fond continu et le profil de raie. Pour modéliser le profil de raie, nous avons utilisé la fonction pseudo-Voigt, qui est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L), définie par l'équation suivante (Eq. 30) :

$$pV = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad \text{Eq. 30}$$

où G est un fonction gaussienne et L est une fonction lorentzienne. Dans la formulation de Thompson-Cox le paramètre de mélange η est calculé à partir des largeurs gaussienne (Γ_G) et lorentzienne (Γ_L) d'une fonction de Voigt équivalente avec :

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z \cos^2 \theta)^{1/2} \quad \text{Eq. 31}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad \text{Eq. 32}$$

Les paramètres U , Z , X , et Y sont des paramètres pouvant être affinés. Z et Y sont les paramètres d'élargissement gaussien et lorentzien dus à l'effet de la taille tandis que U et X

sont les paramètres d'élargissement gaussien et lorentzien dus à l'effet des microdéformations. La fonction d'appareil a été négligée en considérant que $V = W = 0$.

La contribution du fond continu est modélisée par une fonction polynômiale d'ordre 6, dont les coefficients sont affinables.

Dans certains cas, la mise en évidence de particules allongées dans une direction préférentielle présentant une forme tridimensionnelle ellipsoïdale nous a conduit à utiliser un modèle de taille anisotrope basé sur la décomposition de la forme en harmoniques sphériques. Ce modèle est décrit dans la publication de Järvinen [94].

Dans les cas où la méthode de Rietveld n'est pas applicable au diffractogramme, nous avons utilisé le logiciel d'affinement pic par pic Peakoc [95] afin de déterminer la largeur intégrale des pics de diffraction et de remonter à la valeur de taille apparente. Les pics ont également été modélisés par une fonction de type pseudo-Voigt.

II.1.4. Diffusion totale des rayons X et corrections des données

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail a été développé en 2008 au sein du laboratoire IRCER (ex-SPCTS) en collaboration avec Pierre Lecante du laboratoire CEMES à Toulouse. Le dispositif est doté d'une source molybdène (Mo) donnant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$, correspondant à un vecteur de diffusion Q de $17,2 \text{ \AA}^{-1}$. Une description détaillée est donnée dans la thèse de Mayet [96]. Les poudres des différents échantillons de nanocristaux ont été introduites dans des capillaires en verre de borosilicate de diamètres variables, qui ont été scellés et positionnés sur la tête goniométrique. L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel XTSScan développé par Masson [97]. Les paramètres de mesures sont $Q_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 0^\circ$), $Q_{\max} = 17,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 149,02^\circ$) et un pas $\Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ avec un temps de pause de 240s/point.

Le montage, illustré par la photo de la Figure 34, est constitué de :

- (1) un tube à rayons X au molybdène scellé,
- (2) un monochromateur en graphite taillé selon les plans (001) qui permet de sélectionner du doublet ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) du molybdène de longueurs d'ondes ($\lambda_{\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 2} = 0,71359 \text{ \AA}$),
- (3) un collimateur avant constitué d'un bloc de fentes pour définir un faisceau de rayons X incident quasi-parallèle,
- (4) une tête goniométrique, qui sert de support au capillaire contenant l'échantillon à analyser. Cette tête permet d'ajuster la position du capillaire de telle sorte qu'il coïncide parfaitement avec l'axe de rotation du goniomètre,

- (5) un collimateur arrière également constitué de fentes pour définir la direction de mesure 2θ ,
- (6) un détecteur à scintillation.

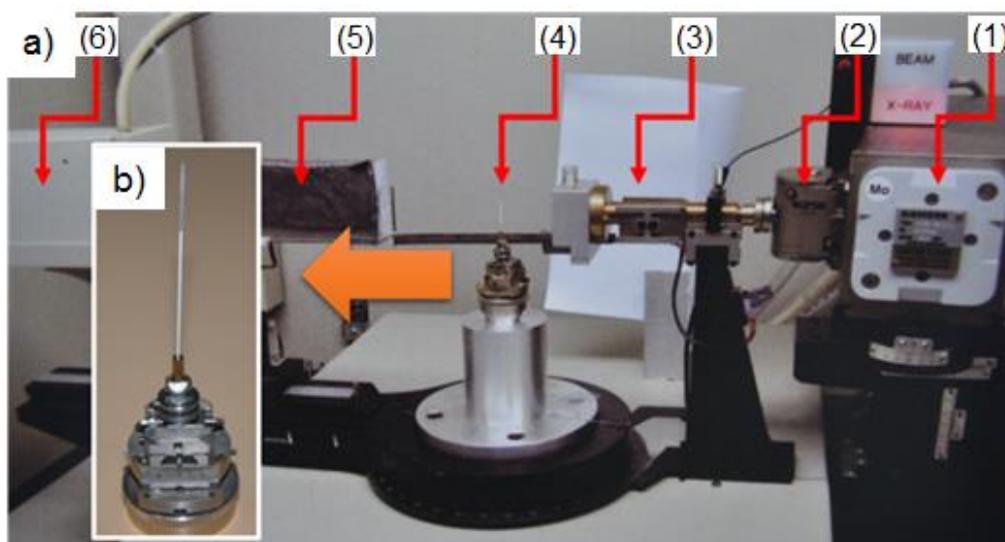


Figure 34 : a) Diffractomètre utilisé pour les mesures de diffusion totale des rayons X et b) tête goniométrique avec un échantillon.

Les données brutes obtenues requièrent des corrections pour extraire uniquement la diffusion élastique issue de l'échantillon. Les corrections incluent la diffusion Compton, les contributions de l'air et du capillaire vide, la fluorescence et l'absorption du faisceau par l'échantillon. Les corrections sont réalisées en utilisant le programme pyReduWaxs développé par Masson [98]. Afin de limiter l'absorption du faisceau incident par la poudre et donc de minimiser les corrections d'absorption, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'absorption linéaires μ de chaque composé et de prévoir un diamètre de capillaire adéquat. Les coefficients d'absorption massique μ/ρ sont donc calculés pour chacun des oxydes métalliques étudiés, à partir de l'équation suivante (Eq. 33) :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{total} = \sum_i X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad \text{Eq. 33}$$

Avec μ le coefficient d'absorption linéaire, ρ la densité de l'échantillon, $(\mu/\rho)_i$ le coefficient d'absorption massique pour chaque élément i , et X_i la fraction massique de chaque élément i . Les différents coefficients sont disponibles dans les tables internationales de cristallographie. La densité de l'échantillon est calculée en considérant que la compacité de la poudre dans le capillaire est d'environ 40%. Le rayon du capillaire r est choisi de sorte à ce que μr soit le plus proche de 1. Généralement, on sélectionne un capillaire avec le diamètre supérieur le plus

proche. Le Tableau 2 récapitule les diamètres de capillaires sélectionnés pour les différents échantillons étudiés.

Tableau 2 : Choix du diamètre de capillaire en fonction du système chimique étudié.

Echantillons	Capillaire (\varnothing en mm)
TiO ₂	0,7 mm
SnO ₂	0,7 mm
ZnO	0,5 mm (excepté ZnO-4 : 1 mm)

II.2. Analyse des fonctions de distribution de paires atomiques

L'analyse quantitative des fonctions de distribution de paires atomiques a été effectuée en partie avec le logiciel PDFFIT2 et son interface graphique PDFgui [99]. Ce logiciel permet d'affiner par la méthode des moindres carrés un modèle structural (décrit par un groupe d'espace, des positions atomiques, des facteurs de déplacement atomiques, etc.) à partir des PDF expérimentales. Ce type d'affinement nécessite donc d'avoir un modèle structural pertinent permettant d'obtenir un bon accord entre PDF calculée et expérimentale. Les données sont affinées de la même façon qu'avec la méthode de Rietveld à la différence que l'ajustement des moindres carrés se fait directement sur la PDF, c'est-à-dire dans l'espace réel. Un avantage majeur de ce type d'approche est de pouvoir affiner le modèle structural sur des zones particulières de la PDF, ce qui n'a d'ailleurs pas d'équivalent en affinement de Rietveld. Par exemple un affinement fait sur les faibles valeurs de r permet d'obtenir des informations à l'ordre local et ainsi de mettre en évidence des différences entre l'ordre local et la structure moyenne (obtenue par affinement de la PDF sur un grand domaine de r).

L'analyse des PDF a également été effectuée avec le logiciel DISCUS [100] dont nous nous sommes servis dans le cadre de l'analyse structurale des nanoparticules de ZnO. Nous présenterons le logiciel dans le chapitre traitant de ZnO.

Notons que ces deux logiciels calculent les PDF en utilisant l'approximation de Warren, Krutter et Morningstar [101]. Cette approximation est relativement médiocre pour des systèmes contenant des éléments de numéros atomiques assez différents, comme c'est le cas pour SnO₂, TiO₂ ou ZnO, car les facteurs de diffusion atomique ont un caractère non constant avec Q .

II.3. Modélisation

Pour aller plus loin, nous avons essayé d'établir dans chacun des cas des modèles structuraux pertinent d'un point de vue physique et chimique permettant d'expliquer au mieux les données expérimentales.

Pour cela, nous avons construit des modèles initiaux de nanoparticule de quelques nanomètres de forme généralement sphérique ayant la structure idéale du cristal périodique que nous avons ajusté par la méthode des moindres carrés aux PDF expérimentales. Cette façon de procéder est connue en mathématiques sous le terme de problème inverse. Dans ce type de problème, il est possible de trouver un très grand nombre de modèles structuraux expliquant les données expérimentales mais qui n'ont aucune réalité physique et chimique. Il convient donc de contraindre le problème avec des contraintes physiques et/ou chimiques afin de ne garder que les solutions les plus réalistes et éliminer les autres. Nous avons ici utilisé une méthode d'optimisation locale jouant sur les positions atomiques du modèle initial avec des contraintes sur la valence des cations. Afin qu'aucun atome métallique ne se retrouve « nu » en surface et que la contrainte de leur valence puisse être satisfaite sans induire de trop fortes distorsions structurales de surface, nous avons construit nos modèles en faisant en sorte que tous les atomes métalliques soient entourés d'atomes d'oxygène pour former les polyèdres propres à chaque structure. Il a en effet été montré par modélisation que des nanoparticules présentant un trop grand nombre de sites de surface non saturés chimiquement (dans le cas de ZrO_2) sont caractérisées par un minimum d'énergie correspondant à une structure beaucoup trop désordonnée non observée expérimentalement [102].

L'optimisation locale avec les contraintes de valence et l'obtention des modèles a été réalisée grâce au logiciel NanoPDF développé par Masson [103]. Notons que ce programme calcule la PDF de façon exacte (sans l'approximation Warren, Krutter et Morningstar) [104].

Chapitre III. Synthèse et étude structurale de nanocristaux du dioxyde de titane

Ce chapitre est dédié à la synthèse de nanocristaux de dioxyde de titane de faible taille, à l'étude de leur formation ainsi qu'à leur étude structurale.

Le dioxyde de titane (IV) est un semi-conducteur de type n à large gap (3,2 eV) [105] présentant des propriétés physico-chimiques remarquables, mises à profit dans une large gamme de domaines d'application notamment pour la détection des gaz [106] [107], le photovoltaïque [108] [109], la photo-catalyse [110] [111] ou encore les pigments [112]. Il est de plus relativement peu coûteux, peu toxique sous forme micrométrique et abondant [113]. A l'état de nanoparticule, il s'est révélé être potentiellement cancérigène d'après les études récentes [114].

Le dioxyde de titane possède onze variétés polymorphiques connues à ce jour. Cependant, seules les variétés anatase, rutile et brookite sont obtenues par des méthodes sol-gel [105]. Au cours de l'étude structurale de nos échantillons, nous avons effectivement pu vérifier que les autres variétés polymorphiques n'étaient pas de bons modèles. Dans les conditions normales de pression et de température, la variété rutile est thermodynamiquement stable, alors que les variétés anatase et brookite sont métastables. Cependant, lorsque la taille des cristaux synthétisés est inférieure à une certaine valeur, estimée à 14 nm, c'est la variété anatase qui est stabilisée [34]. Plusieurs facteurs ont été avancés afin d'expliquer la stabilisation d'une phase plutôt qu'une autre : d'une part l'influence des conditions de synthèse sur la nucléation et la croissance de chaque phase [57] et d'autre part l'importance de l'énergie de surface (γ) qui devient prépondérante par rapport à l'énergie du *bulk* pour des cristaux de faible taille [115], avec $\gamma_{\text{anatase}} < \gamma_{\text{brookite}} < \gamma_{\text{rutile}}$. Dans tous les cas, lorsque les cristaux grossissent, leur structure se transforme en rutile.

Dans ce chapitre, nous avons exploité deux méthodes de synthèse respectivement basées sur la réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane (IV) [69] et sur la réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure de titane (IV) [71]. Nous rappelons tout d'abord les résultats importants de ces différents travaux afin de mieux positionner notre démarche.

III.1. Rappels bibliographiques

III.1.1. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane (IV)

Cette procédure de synthèse a été initialement décrite par Niederberger *et al.* [69] [116]. Elle consiste à faire réagir du tétrachlorure de titane (IV) dans un large excès d'alcool benzylique. Le protocole de synthèse prévoit l'ajout goutte à goutte du tétrachlorure de titane (IV) dans l'alcool benzylique pour limiter la violence de la réaction et également sous forte agitation pour éviter toute précipitation. Les auteurs ont testé plusieurs températures, comprises entre 40°C

et 150°C, et différents ratios volumiques d'alcool benzylique par rapport au précurseur de titane allant de (20:2) à (80:0,5). Ils ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanocristaux de TiO₂ de taille ajustable comprise entre 4 et 14 nm en jouant notamment sur la température et la concentration en précurseur de titane. Ils ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en titane et/ou de la température sont des facteurs favorisant la croissance cristalline. La Figure 16 présente les principaux résultats de DRX et de MET de cette étude. Le diffractogramme présente des pics larges caractéristiques de particules de TiO₂ anatase d'environ 4 nm. Les clichés de TEM confirment également la formation de particules cristallisées de faible taille ainsi que leur tendance à fortement s'agréger.

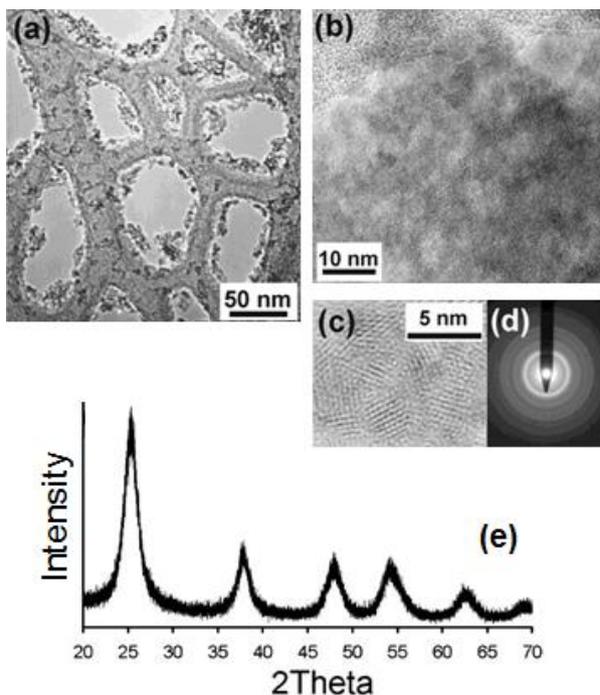
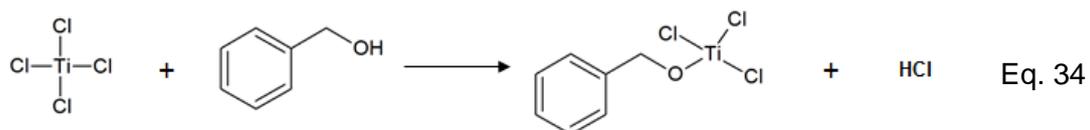


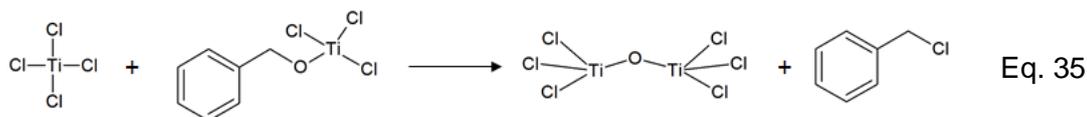
Figure 35 : Micrographies MET d'un échantillon de TiO₂ synthétisé à 40°C avec un ratio volumique d'alcool par rapport au titane de 20:2 avec (a), (b) vues globales (c) micrographie haute résolution de quelques nanocristaux (d) diagramme de diffraction des électrons. (e) Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon correspondant. Reproduction de [69].

Les auteurs ont initialement proposé que la formation des nanocristaux de TiO₂ suivait le mécanisme suivant [117] :

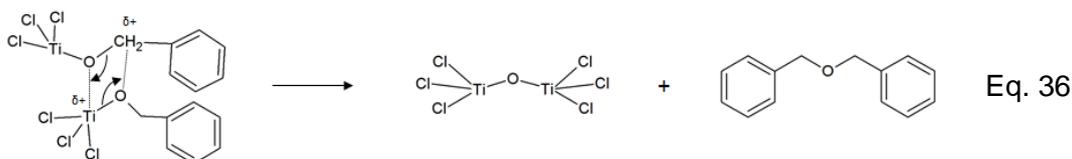
- En premier lieu, les ligands chlorure Cl⁻ sont partiellement échangés par des ligands benzylate ou benzoxyde BnO⁻ ; ce qui conduit à la formation d'un chloroalcoxyde de titane et à la production d'acide chlorhydrique HCl (Eq. 34):



- Le pont oxo -Ti-O-Ti- est alors formé par condensation aprotique entre le chloroalcoxyde de titane et le précurseur de départ TiCl₄ avec élimination de chlorure de benzyle BnCl (Eq. 35) :



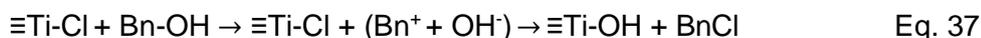
Le pont -Ti-O-Ti- peut également être formé par condensation de deux molécules de chloroalcoxyde de titane et l'élimination d'une molécule d'éther dibenzyle Bn₂O (Eq. 36) :



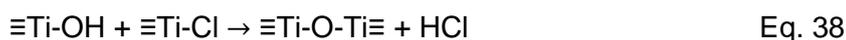
L'élimination respective de chlorure de benzyle et d'éther dibenzyle se déroulent en parallèle et de façon compétitive. Néanmoins, le rapport molaire de 3 pour 1 observé entre le chlorure de benzyle et l'éther dibenzyle dans le mélange final indique que l'élimination de chlorure de benzyle est favorisée.

Plus récemment, un mécanisme alternatif basé sur une réaction d'hydroxylation non-hydrolytique a été proposé en prenant en compte l'aptitude de l'alcool benzylique à former un carbocation benzylique transitoire « carbonium » (Bn⁺ ou C₆H₅CH₂⁺) stabilisé par les effets mésomères du cycle aromatique [117] [70] [118] [119] :

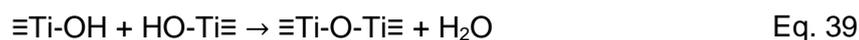
- Les ligands chlorure sont partiellement échangés par des ligands hydroxyde conduisant à la formation d'un précurseur de titane hydroxylé et à l'élimination d'une molécule de chlorure de benzyle (Eq. 37) :



- Le pont -Ti-O-Ti- est alors formé par condensation du précurseur hydroxylé avec une molécule de précurseur TiCl₄ (Eq. 38):

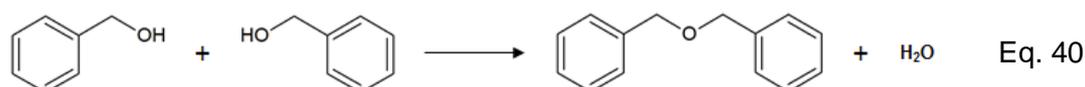


Jusqu'à présent la présence d'eau dans ce système n'a jamais été signalée, mais il est envisageable qu'elle se forme par condensation deux molécules de précurseur hydroxylé *via* une réaction d'oxolation (Eq. 39) :



L'eau formée peut alors rendre le processus sol-gel hydrolytique et accélérer les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation.

La formation d'eau dans le système est également envisageable *via* la deshydratation intermoléculaire de l'alcool benzylique catalysée par le titane [119] [64] (Eq. 27) :



Il est alors probable que le mécanisme réactionnel réel soit une combinaison complexe de toutes ces réactions, qu'elles soient hydrolytiques ou non, mais aucun mécanisme global n'est à l'heure actuelle envisagé à cause de la difficulté qu'il y a à isoler et à détecter chaque contribution.

Une variante de cette méthode consiste à diluer préalablement le tétrachlorure de titane (IV) dans l'éthanol afin que la réaction soit moins violente et qu'on obtienne un meilleur contrôle sur la formation des particules [120]. La dissolution du précurseur de titane dans l'éthanol conduit à un échange de ligand pour former l'espèce $\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2$, un adduit d'éthoxychlorotitane et d'éthanol :



La formation des nanocristaux s'effectue ensuite par réaction de l'alcool benzylique sur cette espèce intermédiaire de la même façon que précédemment avec une prédominance du mécanisme par élimination du chlorure de benzyloxy. Jensen *et al.* [121] ont effectué une étude cinétique complète de la formation des nanocristaux d'anatase à partir de la réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane dilué au préalable dans l'éthanol absolu par diffraction des rayons X, par diffusion centrale des rayons X et par turbidimétrie *in situ* à des températures comprises entre 40°C et 150°C. La Figure 36 illustre le processus de formation des nanocristaux qu'ils proposent. Ils mettent en évidence qu'après une période d'induction, des particules cristallines sphériques de faible taille apparaissent subitement dans le milieu. Dans un premier temps, elles grossissent rapidement de façon isotrope puis dans un second temps, de façon préférentielle le long de l'axe c de la maille conduisant à l'obtention de particules anisotropes. D'après Jensen *et al.* [121], la croissance anisotrope est imputée à la présence de macro-déformations anisotropes dans le réseau (variation des paramètres de maille), induites par l'attachement sélectif de ligands sur certaines surfaces. En effet, les groupements benzoxyde et ethoxyde sont supposés se lier de façon préférentielle aux faces {101} de

l'anatase [122]. Durant l'étape de vieillissement, les nanocristaux grossissent et s'agglomèrent jusqu'à former ensuite des structures fractales de taille plus importante. L'apparition de ces structures est responsable de l'augmentation subite de la turbidité du milieu. Nous émettons cependant une réserve quant à la possible adsorption de ligands sur des faces cristallines qui n'ont pas le moyen de s'exprimer à une échelle de taille si faible.

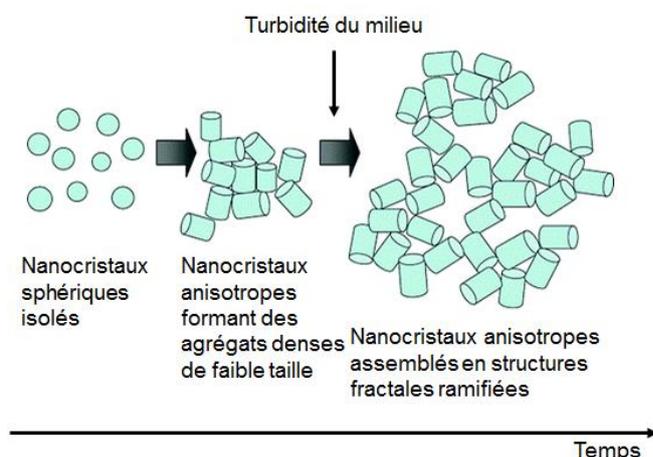


Figure 36 : Schéma illustrant la formation et le grossissement des nanocristaux de TiO₂ à partir du tétrachlorure de titane dilué dans l'éthanol et de l'alcool benzylique. Reproduction de [121].

III.1.2. Synthèse par réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure de titane (IV)

La formation de nanocristaux de TiO₂ anatase par étherolyse du tétrachlorure de titane IV par l'éther diisopropylique est décrite par Aboulaich *et al.* [71]. Ces auteurs utilisent un mélange stœchiométrique d'éther diisopropylique et de tétrachlorure de titane (IV), dilué dans le dichlorométhane, afin d'obtenir une concentration en titane d'environ 0,15 mol.L⁻¹. Après un traitement solvothermal de 60 h à des températures de 80°C, 110°C et 150°C, des nanocristaux de TiO₂ de respectivement 4 nm, 9 nm et 15 nm sont obtenus avec un très bon rendement. Nous reproduisons dans la Figure 37 les résultats de DRX et de MET qu'ils ont obtenus. Ils montrent que la surface des particules est décorée de groupements isopropoxyde et chlorure, conférant aux particules une bonne dispersibilité en milieu organique et une forte réactivité par rapport à l'eau, à l'acide phosphonique ou aux groupements silanol par exemple. Le mécanisme de synthèse que les auteurs proposent se déroule en deux étapes :

- L'étherolyse du tétrachlorure de titane (IV) conduit à la formation de groupement isopropoxyde (Eq. 42) :



- La condensation aprotique des groupements isopropoxyde et chlorure de deux molécules précurseurs conduit à la formation du réseau oxyde conjointement à la production de chlorure d'isopropyle selon l'équation Eq. 43 :

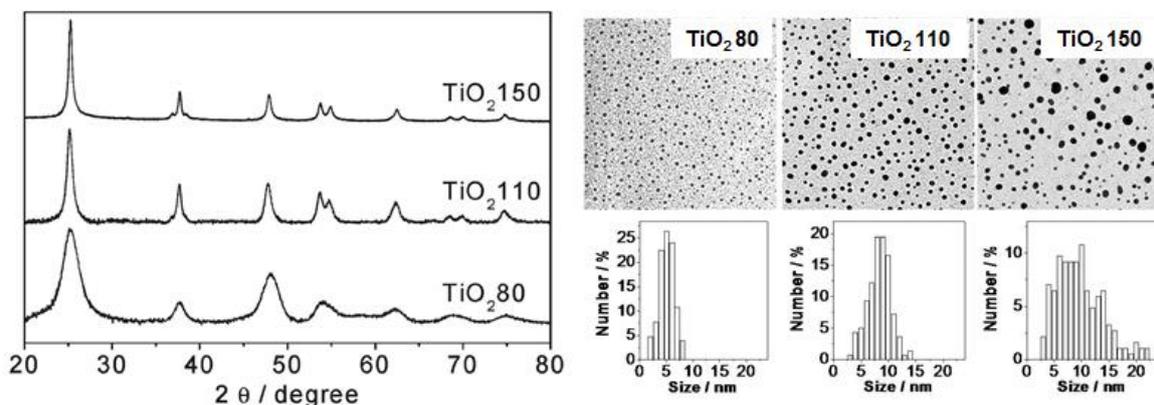
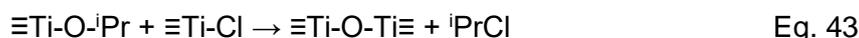


Figure 37 : Diffractogrammes des échantillons TiO₂ 80, TiO₂ 110 et TiO₂ 150, clichés TEM et distributions en taille correspondantes. Reproduction de [71].

Des travaux antérieurs de Vioux [70] et Arnal *et al.* [123] concernant la réaction directe du tétrachlorure de titane (IV) et de l'isopropoxyde de titane (IV) ont montré que les réactions de condensation n'ont lieu qu'après une certaine période d'induction. La première étape du mécanisme consiste en une redistribution rapide des ligands chlorure et isopropoxyde entre les espèces pour former des chloroisopropoxydes de titane de formule $\text{TiCl}_{4-x}(\text{O}^i\text{Pr})_{x-1}$. Le degré de substitution des chloroisopropoxydes de titane (IV) formés, défini par le taux de substitution x (avec $x = 1, 2$ ou 3), et leur concentration respective dépendent directement du ratio initial $\text{O}^i\text{Pr}/\text{Ti}$. La condensation n'est ensuite initiée qu'au terme d'une période d'induction dont la durée est fortement influencée elle aussi par le ratio initial $\text{O}^i\text{Pr}/\text{Ti}$: quand le ratio augmente de 1,0 à 2,3, la période d'induction passe de 0,2 h à plus de 300 h pour une température de 100°C. Les auteurs ont réussi à mettre en évidence que pour un ratio de 1,0, qui correspond à la période d'induction la plus courte, l'espèce formée en majorité est $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$. Quand le ratio $\text{O}^i\text{Pr}/\text{Ti}$ augmente, la formation des espèces $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3\text{Cl}$ est observée car on déplace l'équilibre de la réaction d'échange de ligands vers le tétraisopropoxyde de titane (IV). Ces espèces sont pratiquement inertes du point de vue de l'étape de condensation en l'absence de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$, expliquant les très longues périodes d'induction observées. Les auteurs ont ainsi démontré que l'espèce $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$ est particulièrement active vis-à-vis de la condensation. Le rapport dans lequel est introduit les réactifs est donc fondamental et joue un rôle majeur sur la cinétique du processus de formation des nanocristaux. Les auteurs montrent également qu'un mélange de tétrachlorure de titane

et d'éther diisopropylique dans un rapport $[iPr_2O]/[Ti^{4+}] = 2$ conduit à la formation préférentielle de chlorure d'isopropyle et de $Ti(OiPr)Cl_3$ qui active la condensation des espèces précurseurs.

III.2. Synthèse de nanocristaux de dioxyde de titane

III.2.1. Synthèse par alcoolyse du tétrachlorure de titane (IV)

La procédure de synthèse que nous proposons s'inspire des travaux de Niederberger *et al.* [69]. Toutes les manipulations ont été réalisées dans une boîte à gants balayée sous air sec. Le protocole de synthèse global est représenté schématiquement dans la Figure 38.

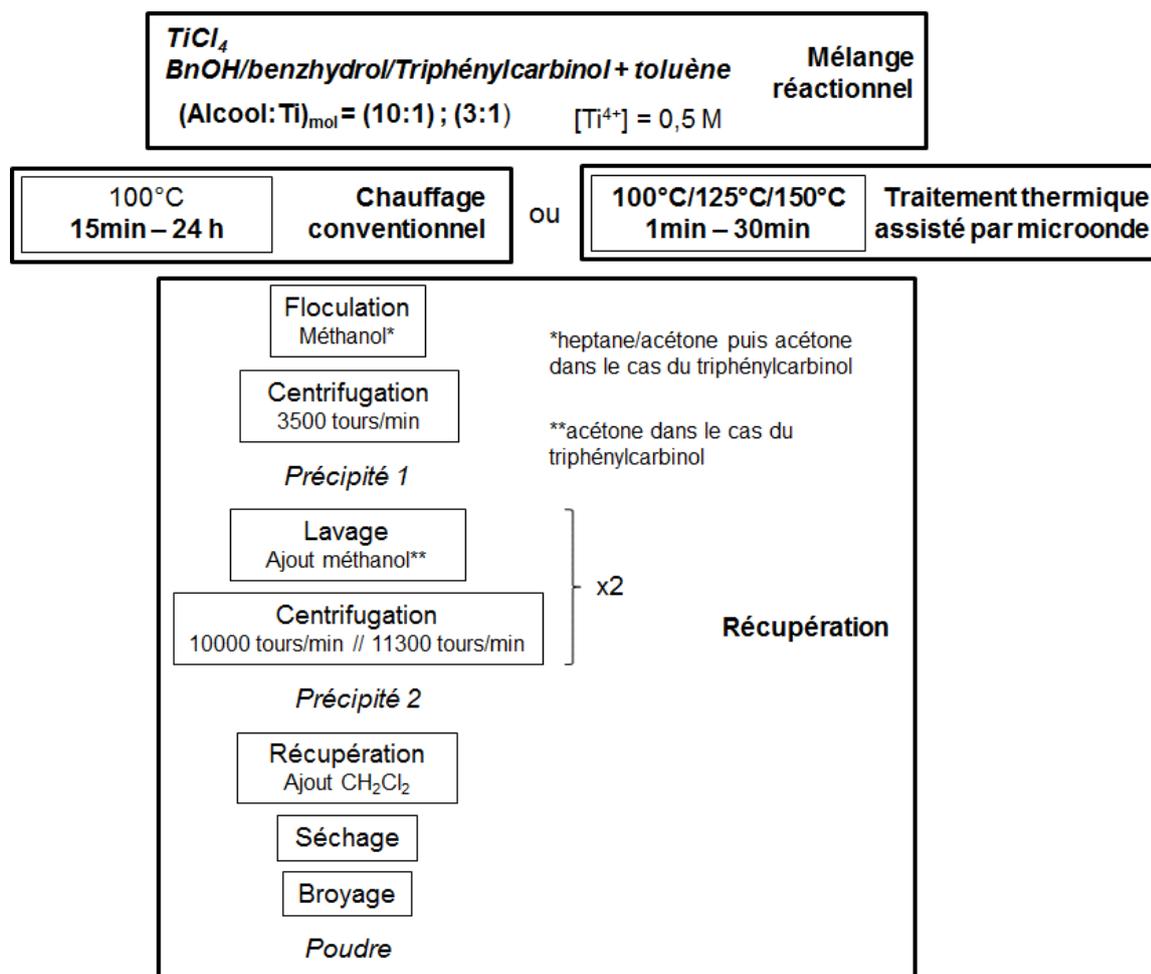


Figure 38 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de TiO_2 par alcoolyse du tétrachlorure de titane (IV) (avec en gras les paramètres étudiés).

Il consiste à ajouter progressivement une solution de tétrachlorure de titane (IV) préalablement diluée dans le toluène à $1,0 mol.L^{-1}$ dans un mélange alcoolique. La concentration molaire en titane a été fixée à $0,5 mol.L^{-1}$. Contrairement à la procédure proposée par Niederberger, nous avons utilisé une solution diluée de $TiCl_4$ dans le toluène considéré comme inerte. Cela permet de modérer la réactivité du tétrachlorure de titane (IV) avec l'alcool. Différents alcools ont été

testés, à savoir l'alcool benzylique, le benzhydrol et le triphénylcarbinol. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Liste des produits chimiques utilisés dans la procédure de synthèse de nanocristaux de TiO₂ à partir de la réaction entre TiCl₄ et un alcool.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
Tétrachlorure de titane 1M dans le toluène	TiCl ₄	Alfa Aesar	98%
Solvant			
Alcool benzylique anhydre	C ₆ H ₅ CH ₂ OH (BnOH)	Sigma Aldrich	99,9 %
Benzhydrol	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	Sigma-Aldrich	99 %
Triphénylcarbinol	(C ₆ H ₅) ₃ COH	Sigma-Aldrich	97 %
Toluène anhydre	C ₆ H ₅ CH ₃	Alfa Aesar	99,8 %
Lavage, récupération, séchage			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher Scientific	-
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
Méthanol	CH ₃ OH	Alfa Aesar	-
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-

Deux rapports molaires (alcool:Ti) de (10:1) et (3:1) ont été testés. Deux modes de chauffage ont été également utilisés : le chauffage conventionnel en bain d'huile et le chauffage par microonde. Le volume total de solution étant conditionné par le mode de chauffage, il a été fixé à 40 mL dans le cas du chauffage conventionnel en bain d'huile et à 15 mL dans le cas du chauffage microonde. Les différents mélanges ont été chauffés à 100°C pour des durées variant de 15 min à 24 h dans le cas du chauffage conventionnel, et à 100°C, 125°C ou 150°C pour des durées variant entre 1 min et 30 min dans le cas du chauffage par microonde (microonde Anton Paar Monowave 300 fonctionnant à puissance maximale). La récupération du précipité blanc obtenu en fin de traitement thermique s'est déroulée alors en trois étapes :

- (i) un ajout de 20 mL de méthanol afin de provoquer la floculation de la suspension et d'optimiser la récupération du précipité tout en dissolvant le maximum de produits organiques secondaires. Le mélange est ensuite centrifugé à 3500 tours/min pendant 5 min.
- (ii) le lavage du précipité obtenu (15 mL de méthanol) avec 2 cycles de 5 minutes à la vitesse de 10000 tours/min puis un dernier de 5 minutes à 11300 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage à l'air pendant 12h.

Cette méthode de lavage a néanmoins montré des limites dans le cas de l'utilisation du triphénylcarbinol. Le diffractogramme de l'échantillon obtenu avec cette méthode de lavage est présenté dans la Figure 39 et présente des pics fins caractéristiques d'impuretés organiques, typiquement du triphénylcarbinol résiduel, que le méthanol n'a pas pu éliminer.

Dans ce cas, un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1) a été utilisé pour faire flocculer la suspension. Le précipité ainsi obtenu a ensuite été lavé dans l'acétone. Le diffractogramme de l'échantillon lavé par cette méthode est également présenté dans la Figure 39 et ne présente plus que les pics caractéristiques de l'anatase ce qui atteste donc de l'efficacité de cette nouvelle méthode de lavage.

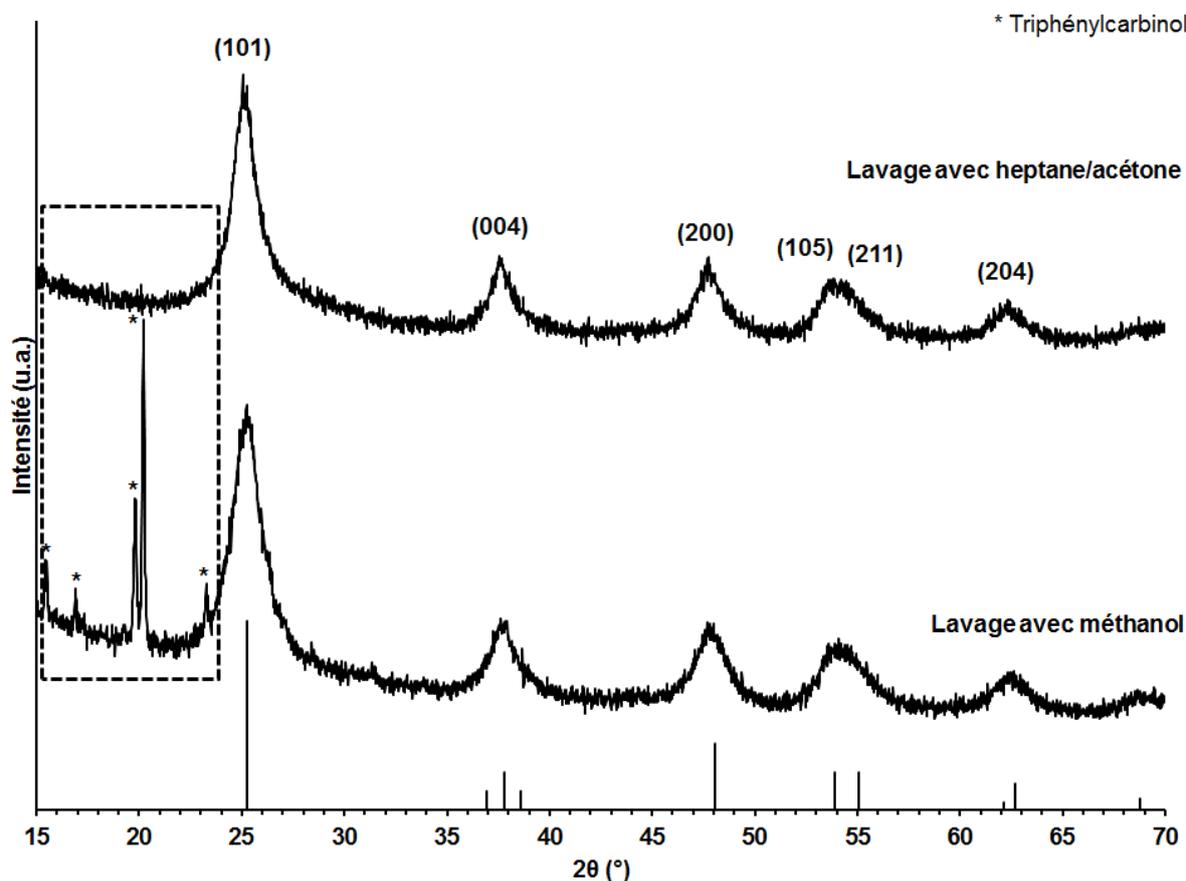


Figure 39 : Diffractogrammes des échantillons obtenus par chauffage microonde à 100°C pour une durée de 30 min à partir d'un mélange de triphénylcarbinol et de de $TiCl_4$ dans un ratio molaire de (3:1) et lavés avec du méthanol ou avec un mélange d'heptane et d'acétone.

III.2.1.1. Etude de la conversion chimique du précurseur par chauffage conventionnel

Nous nous proposons d'étudier tout d'abord l'effet du rapport molaire (alcool:titane) et de la durée de traitement à 100°C sur la conversion de $TiCl_4$ dans le cas d'un chauffage conventionnel. Le Tableau 4 récapitule les expériences réalisées.

Tableau 4 : Paramètres expérimentaux des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet du ratio (alcool:titane) et de la durée de synthèse lors de l'alcoolyse du tétrachlorure de titane par l'alcool benzylique.

Précurseur	Concentration	Donneur d'oxygène	Rapport (alcool:Ti)	Température	Durée
TiCl ₄ (1M dans le toluène)	0,5 M	BnOH	(3:1)	100°C	15 min
					30 min
					4 h
			(10:1)		24 h
					4 h

Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution temporelle du mélange réactionnel à 100°C pour les deux rapports molaires (alcool:Ti) respectivement de (10:1) et (3:1). Trois stades distincts sont observés mais pour des durées de traitement variables suivant le ratio d'alcool. Ils sont illustrés dans la Figure 40. Le mélange réactionnel est initialement marron et translucide (Figure 40-a). Lors de l'ajout du précurseur de titane, un précipité se forme généralement mais ce dernier disparaît spontanément lorsque le mélange est agité et/ou chauffé. Nous observons d'abord une période d'induction au cours de laquelle aucune modification visuelle du mélange n'est observée. La durée de la période d'induction dépend du rapport molaire (alcool:Ti) : 15 minutes pour un rapport de (3:1) et 3 h pour un rapport de (10:1). Au terme de cette période, le mélange devient subitement turbide et orangé (Figure 40-b). On observe enfin un précipité blanc et un éclaircissement de la teinte du milieu liquide qui devient complètement incolore après 4 heures de traitement thermique pour le rapport (10:1) et après 30 min pour le rapport (3:1) (Figure 40-c). Cette dernière observation nous indique que la majorité du précurseur de titane a été consommée et se révèle donc un indicateur efficace pour définir la durée de synthèse. L'augmentation de la turbidité du mélange peut être liée à plusieurs effets. Comme nous l'avons vu précédemment dans le rappel bibliographique, elle peut être liée à l'agglomération massive des particules subitement apparues et formant des structures fractales comme le défendent Jensen *et al.* [121] mais elle peut aussi être liée à la précipitation d'espèces intermédiaires peu solubles qui évoluent ensuite pour former TiO₂.

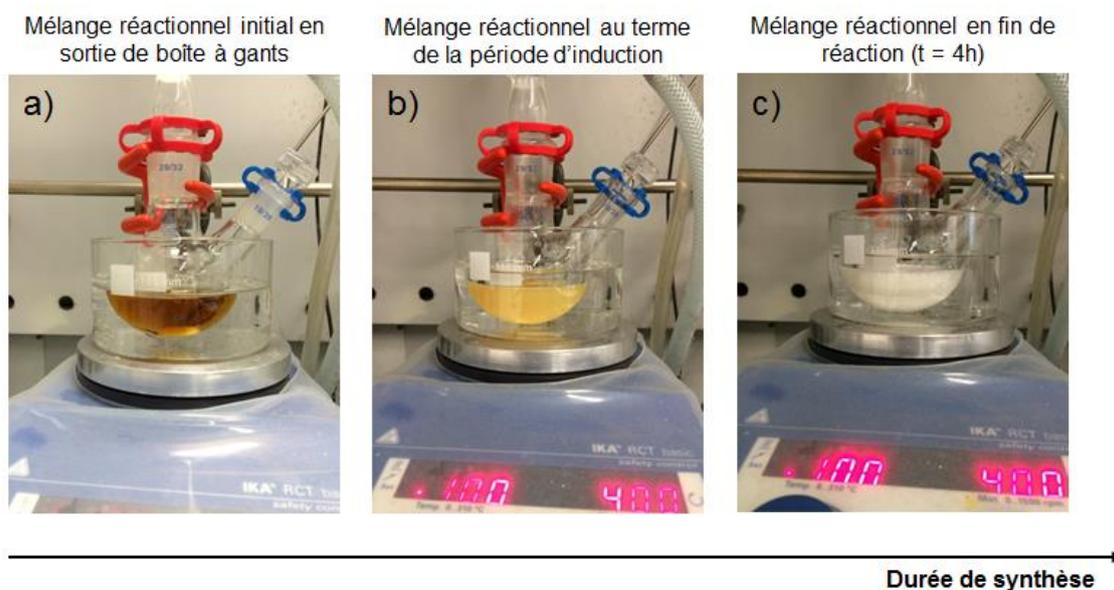


Figure 40 : Evolution d'un mélange réactionnel constitué de TiCl_4 (0,5 M), de toluène et d'alcool benzylique pendant la conversion chimique du précurseur à 100°C .

Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses voire une combinaison des trois pour expliquer la diminution importante de la période d'induction qui précède l'apparition d'une phase solide du système basé sur un ratio d'alcool de (3:1) :

- (i) les espèces intermédiaires (chloroalcoxydes, oligomères et adduits) qui se forment au cours de la conversion du précurseur de titane précipitent au terme d'une plus courte période d'induction du fait d'une plus faible solubilité dans un milieu réactionnel pauvre en alcool benzylique. Il est à noter qu'un tel milieu, présentant une constante diélectrique faible et des propriétés peu solvatantes, entrainerait également une précipitation et une agglomération précoces des particules primo-formées.
- (ii) le rapport alcoolique faible ou fort affecte la spéciation du titane en ses différentes espèces polysubstituées $\text{TiCl}_{4-x}(\text{OBn})_x$, $\text{TiCl}_3(\text{OBn})$, par analogie avec $\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$ [123], est suspecté de présenter une excellente réactivité vis-à-vis de la condensation, et de se former majoritairement dans le cas d'un faible rapport (alcool:Ti). Une telle espèce présente une forte activité chimique du fait des effets inductifs attracteurs des groupements chlorure qui augmentent le caractère électrophile du titane vis-à-vis de la condensation aprotique avec le tétrachlorure de titane ou les autres espèces chloroalcoxyde présentes.
- (iii) la relative stabilité de l'ion benzylcarbonium Bn^+ accroît la fragilité de la liaison C-O de l'alcool benzylique et promeut l'hydroxylation non-hydrolytique du précurseur de titane qui s'engage alors dans un mécanisme sol-gel partiellement hydrolytique mais avec

des réactions de condensation dont l'énergie d'activation est nettement abaissée. Nous n'avons pas isolé de phase aqueuse dans le surnageant de synthèse mais l'eau formelle n'est pas nécessairement libérée dans le milieu réactionnel et les précurseurs hydroxylés peuvent simplement réagir via l'alcoxolation.

Les propositions (ii) et (iii) se fondent sur une activation chimique de la condensation et donc du phénomène de nucléation-croissance au moyen d'un précurseur de titane faiblement alcoxylé et/ou faiblement hydroxylé mais présentant néanmoins une forte réactivité. Afin d'identifier le composé qui se forme au terme de la période d'induction et d'étudier son évolution thermique, nous avons stoppé la réaction en trempant le mélange au terme de la période d'induction soit après 15 min, puis après 30 min, 4 h et enfin 24h, dans le cas du mélange avec un rapport molaire (alcool:Ti) de (3:1). Les diffractogrammes de tous les échantillons sont présentés dans la Figure 41.

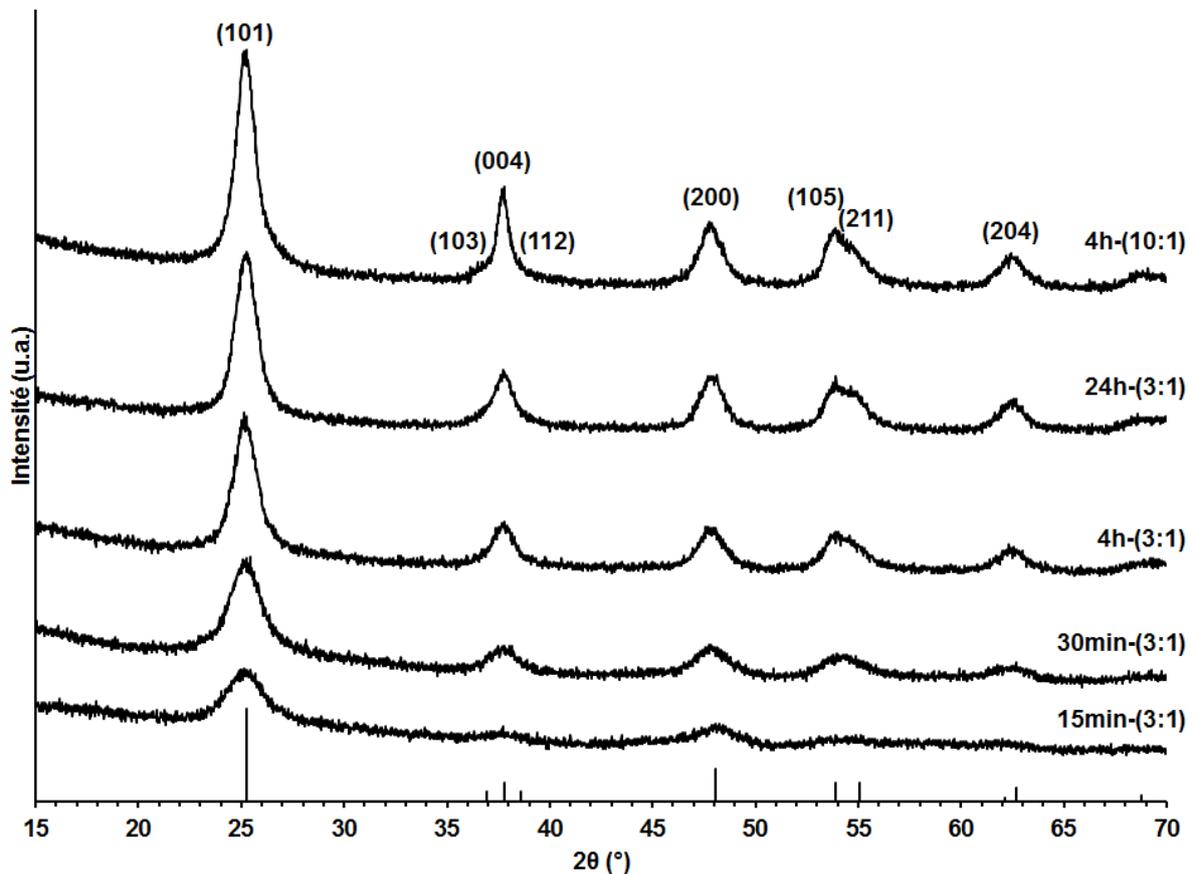


Figure 41 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir d'un mélange de TiCl_4 , de BnOH et de toluène avec des rapports (alcool:Ti) de (3:1) ou (10:1) chauffé à 100°C pour des durées de 15min, 30min, 4h et 24h.

Les diffractogrammes sont tous caractéristiques d'une phase cristalline unique de TiO_2 anatase, et sont indexés au moyen de la fiche JCPDS 021-1272. Les pics sont relativement

larges et suggèrent la formation de nanocristaux de faible taille. Le diffractogramme de l'échantillon obtenu pour un rapport molaire de (3:1) et une durée de 15 minutes, c'est-à-dire au terme de la période d'induction avant que tout le précurseur ne soit consommé, montre que le produit de la précipitation est bien composé de nanocristaux d'anatase.

Les micrographies MET de l'échantillon préparé avec un rapport de (10:1) à 100°C sont présentées dans la Figure 42. L'observation du réseau cristallin dans les particules confirme la cristallinité de l'échantillon. Le diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire présente des anneaux caractéristiques des distances inter-réticulaires de la structure anatase, ce qui corrobore les résultats de DRX. Les nanoparticules sont visibles sous forme d'agrégats ressemblant à des « fagots », qui sont attachés entre eux de manière aléatoire pour former des amas de plusieurs centaines de nanomètres. Ces amas correspondent peut-être aux structures décrites par Jensen *et al.* [121]. Sur les clichés, les particules constituant les « fagots » sont oblongues, suggérant une forme tridimensionnelle ellipsoïdale dont les dimensions sont environ de 15-20 nm selon la direction d'élongation et environ 6 nm dans les directions latérales. La morphologie de certains cristaux sur le cliché haute résolution (marqué par les losanges en pointillés) laisse penser qu'un mécanisme de croissance par attachement orienté est à l'oeuvre et permet d'expliquer l'allongement des particules dans le cas d'un milieu riche en alcool et potentiellement acide. Ce type de mécanisme de croissance a d'ailleurs déjà été mis en évidence dans le cas de la synthèse de nanocristaux d'anatase en conditions hydrothermales [124].

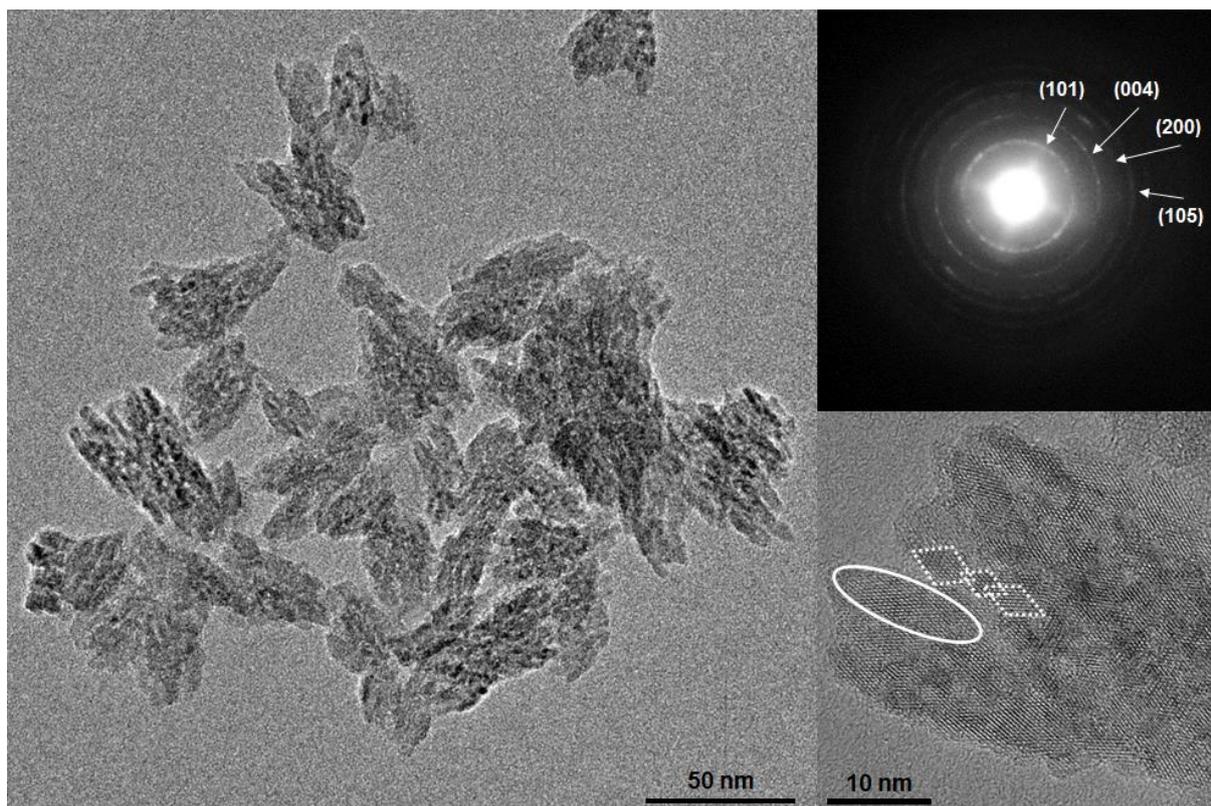


Figure 42 : Micrographie TEM de l'échantillon préparé à 100°C sur une durée de 4 heures à partir d'un mélange de TiCl_4 et de BnOH dans un ratio (alcool:Ti) de (10:1). Insert 1 : Diagramme de diffraction des électrons correspondant. Insert 2 : Micrographie haute résolution.

En cohérence avec l'observation de particules très anisotropes, les diagrammes de diffraction des différents échantillons ont été traités par affinement global de type Rietveld en utilisant un modèle de taille anisotrope. Dans ce modèle, la forme moyenne des particules est décomposée à l'aide d'harmoniques sphériques [94] qui permettent de modéliser un allongement selon l'axe c . Le type de résultat obtenu est présenté dans le cas de l'échantillon (10:1) dans la Figure 43. L'affinement est globalement de bonne qualité et confirme la formation de cristaux d'anatase. Les résultats donnent une taille de 18,3 nm selon l'axe c et une taille de 6,0 nm selon les axes a et b , confirmant l'allongement des particules selon l'axe c . Cette estimation de taille est en bon accord avec les observations réalisées en microscopie. Les résultats des affinements *i.e.* les tailles moyennes apparentes selon les directions [100] et [001], les tailles équivalentes isotropes, données par la formule $(\text{taille}_{[100]}^2 \cdot \text{taille}_{[001]})^{1/3}$, et le degré d'anisotropie ($\text{taille}_{[001]}/\text{taille}_{[100]}$), sont récapitulés dans le Tableau 5. Comparons à présent les échantillons synthétisés après 4 h de traitement thermique à 100°C pour des rapports (alcool:Ti) respectivement de (10:1) et (3:1). L'échantillon (3:1) présente une taille moyenne apparente et un degré d'anisotropie plus faibles (6,0 nm ; 1,6) que l'échantillon (10:1) (8,7 nm ; 3,1). Pour les échantillons préparés avec un ratio de (3:1), on observe que la

taille augmente avec la durée de synthèse : 3,6 nm pour 15 min, 5,4 nm pour 30 min, 6,0 nm pour 4 h et 6,5 nm pour 24 h. Notons que pour l'échantillon synthétisé en 15 min, il n'a pas été nécessaire d'utiliser le modèle de taille anisotrope et seul un élargissement isotrope a été considéré. Hormis pour l'échantillon obtenu au bout de 15 min sans que la réaction de conversion ne soit achevée (le milieu devient incolore au bout de 30 min à 100°C pour un rapport molaire de (3:1)), les autres échantillons présentent un degré d'anisotropie quasi-constant estimé à 1,5 quelque soit la durée du traitement. Malgré une augmentation de la taille moyenne des cristaux avec la durée de traitement thermique, qu'on peut imputer à un phénomène de mûrissement d'Ostwald, la morphologie des cristaux n'évolue pas et on peut en déduire que l'excès d'alcool benzylique présent dans la synthèse utilisant un rapport molaire de (10:1) favorise la croissance par attachement orienté.

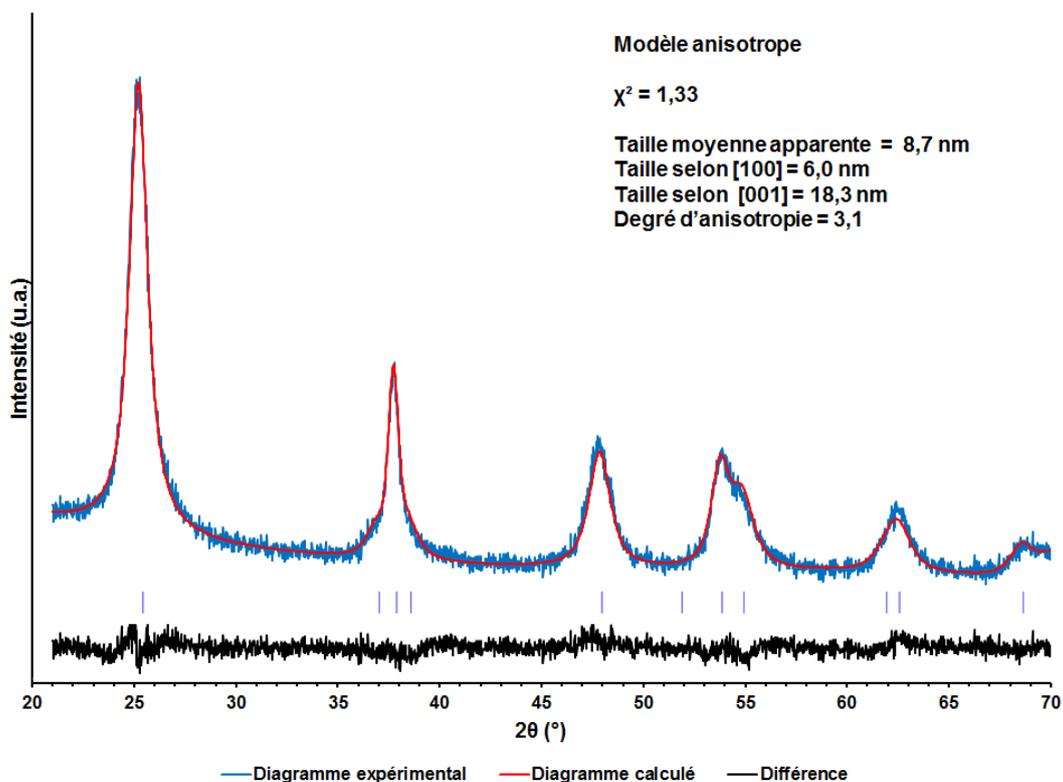


Figure 43 : Affinement de Rietveld de l'échantillon de TiO_2 préparé à 100°C sur une durée de 4 heures à partir d'un mélange de TiCl_4 et de BnOH dans un ratio (10:1), calculé avec un modèle de taille anisotrope.

Tableau 5 : Evolution de la taille des nanocristaux en fonction de la durée de synthèse (calculée à partir des affinements de type Rietveld avec un modèle anisotrope). Les tailles moyennes apparentes équivalentes isotropes sont données par la formule $(\text{taille}_{[100]}^2 \text{taille}_{[001]})^{1/3}$, et le degré d'anisotropie par $(\text{taille}_{[001]}/\text{taille}_{[100]})$.

Paramètres			Taille			
T	t	Rapport (BnOH:Ti)	Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille équivalente isotrope
100°C	15min	(3:1)	4,6 nm*	4,6 nm*	1,0*	4,6 nm*
	30min		4,8 nm	6,8 nm	1,4	5,4 nm
	4h		5,2 nm	8,2 nm	1,6	6,0 nm
	24h		5,7 nm	8,6 nm	1,5	6,5 nm
	4h	(10:1)	6,0 nm	18,3 nm	3,1	8,7 nm

* L'affinement pour l'échantillon préparé à 100°C sur une durée de 15 min a été réalisé avec un modèle de taille isotrope.

En résumé, nous avons mis en évidence que la période d'induction nécessaire à la formation des nanocristaux de TiO₂ anatase était beaucoup plus courte dans le cas d'un rapport molaire (alcool:Ti) de (3:1). De plus, à température et durée de synthèse identiques, des nanoparticules de taille plus faible sont obtenues pour le rapport (3:1). Nous défendons ici plusieurs idées :

- (i) Tout d'abord, le ratio (3:1) favoriserait la formation d'espèces intermédiaires, typiquement TiCl₃(OBn), très réactives par rapport aux réactions de condensation amenant à la formation de TiO₂ anatase. Le rapport (10:1) déplacerait plus fortement l'équilibre de la réaction d'échange de ligands vers la formation d'espèces plus substituées, TiCl(OBn)₃ par exemple, et moins réactives par rapport à l'étape de condensation.
- (ii) En imposant un fort ratio (alcool:Ti), le mélange réactionnel est stable pendant un laps de temps relativement long de 3 heures. Le phénomène de nucléation est d'autant plus retardé que la solubilité des espèces est plus grande en milieu alcoolique et que la sursaturation est diminuée. Il en résulte un phénomène de nucléation qui est moins explosif que dans un milieu limité en alcool, une taille critique des germes plus élevée et surtout une étape de croissance d'au moins une heure avant que la conversion du précurseur ne soit achevée.
- (iii) A cette étape de croissance particulière par consommation du précurseur résiduel, il s'opère déjà des phénomènes de dissolution/précipitation (mûrissement d'Ostwald) et d'attachement orienté altérant fortement la morphologie des particules et des agrégats en partie à cause de la profusion importante d'alcool benzylique qui maintient une forte solubilité du matériau oxyde et du monomère. En revanche, l'utilisation d'un milieu initial limité en alcool permet d'une part de

générer un précurseur monoalcoylé qui active la condensation (par conséquent la nucléation) et d'autre part limite la solubilité de la phase oxyde. Il en résulte une sursaturation plus forte, une nucléation plus explosive et une étape de croissance limitée à 15 minutes le temps que la conversion du précurseur de titane soit achevée. Il est à noter qu'au-delà d'une demi-heure la croissance particulière s'effectue lentement par mûrissement d'Ostwald mais que la faible teneur résiduelle en alcool ne semble pas favoriser le phénomène d'attachement orienté puisque la morphologie des particules reste homogène pendant au moins 24h.

III.2.1.2. Activation de la conversion du précurseur par chauffage microonde

Nous étudions maintenant la synthèse des nanocristaux de TiO₂ par chauffage microonde avec des durées de synthèse relativement courtes en tirant bénéfice de l'activation chimique du système au moyen d'un rapport (alcool:Ti) de (3:1). Les expériences réalisées sont récapitulées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet de la durée de synthèse et de la température sur la formation et la taille des nanocristaux de TiO₂ par alcoololyse du tétrachlorure de titane assistée par chauffage microonde.

Précurseur	Concentration	Donneur d'oxygène	Rapport (alcool:Ti)	Température	Durée
TiCl ₄ (1M dans le toluène)	0,5 M	BnOH	(3:1)	100°C	1 min
					3 min
					5 min
					10 min
					30 min
				125°C	1 min
				150°C	1 min

Intéressons-nous tout d'abord à l'effet de la durée de synthèse et de la température. Pour une durée de synthèse de 1 minute à 100°C, aucun précipité n'a été formé. Lorsque l'on allonge la durée à 3 min, un précipité est formé mais celui-ci se redisperse entièrement lors de l'étape de récupération. Il faut appliquer des durées supérieures à 5 min afin d'obtenir des poudres. A des températures de 125°C et 150°C, des poudres sont obtenues dès 1 minute de traitement thermique. Les diffractogrammes des échantillons sont présentés dans la Figure 44. Le diffractogramme de l'échantillon préparé à 100°C pour une durée de synthèse de 5 minutes présente une enveloppe très diffuse typique d'un échantillon d'amorphe. On note que des dômes sont néanmoins visibles à des positions 2θ = 26° et 48° proches des raies principales des différents polymorphes de TiO₂. Cette dernière peut donc être considérée comme une phase intermédiaire dans laquelle se forment les particules d'anatase. Lorsque la durée de synthèse passe à 10 min, on voit apparaître les pics de l'anatase. En outre, ceux-ci semblent croître à partir des dômes de diffusion de la phase « quasi-amorphe » précédemment décrite.

Ce phénomène sera également observé mais de façon plus évidente dans le cas de la synthèse basée sur étherolyse de $TiCl_4$ décrite dans la partie suivante (III.2.2). Les diffractogrammes des échantillons synthétisés à $100^\circ C$ pour une durée de 30 min, à $125^\circ C$ et $150^\circ C$ pour une durée d'une minute sont caractéristiques d'une phase cristalline unique de TiO_2 anatase. La largeur importante des pics suggère la formation de nanocristaux de faible taille. A $100^\circ C$, une durée de 30 min est donc nécessaire pour obtenir un échantillon d'anatase monophasé. Des affinements de type Rietveld ont été réalisés pour les échantillons monophasés avec un modèle de taille anisotrope. Les phases obtenues dans chacun des cas et les résultats des affinements sont récapitulés dans le Tableau 7.

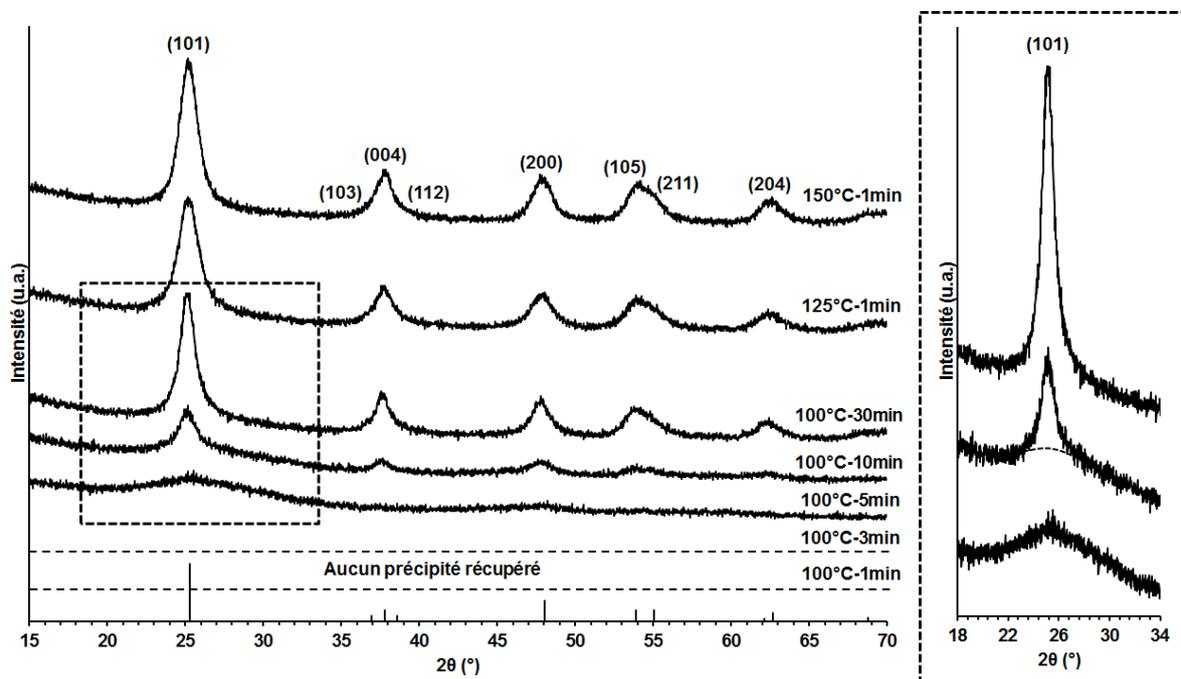


Figure 44 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir d'un mélange de $TiCl_4$, de $BnOH$ et de toluène avec des rapports (alcool:Ti) de (3:1) chauffé par microondes à $100^\circ C$, $125^\circ C$ et $150^\circ C$ pour des durées de 1 min, 5 min, 10 min et 30 min. Insert : Zoom sur la croissance du pic (101) de l'anatase pour les échantillons synthétisés à $100^\circ C$ (les pointillés décrivent l'enveloppe de la phase intermédiaire)

Tableau 7 : Evolution de la taille des nanocristaux en fonction de la température de la durée de synthèse (calculée à partir des affinements de type Rietveld avec un modèle anisotrope). (int* : phase intermédiaire)

Paramètres			Phase en présence	Taille			
T	t	Rapport (BnOH:Ti)		Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille équivalente isotrope
100°C	1 min	(3:1)	/	Pas d'affinement			
	3 min		/				
	5 min		int.*				
	10 min		anatase + int.*				
	30 min		anatase				
125°C	1 min		anatase	4,3 nm	6,2 nm	1,4	4,9 nm
150°C	1 min		anatase	5,0 nm	7,2 nm	1,4	5,6 nm

La taille estimée de l'échantillon préparé à 100°C pour une durée de 30 min est de 6,8 nm avec un degré d'anisotropie de 1,7. A 125°C et 150°C pour une durée de synthèse d'une minute, la taille est estimée respectivement à 4,9 nm et 5,6 nm avec un degré d'anisotropie constant de 1,4. Ces températures permettent de former des échantillons monophasés de relativement faible taille. Il est remarquable de noter que l'utilisation du chauffage par microonde permet de produire des nanocristaux de TiO₂ de relativement faible taille à des températures modérées (>125°C) en seulement une minute tandis qu'un traitement de 30 min à 100°C ne suffit pas à convertir toute la phase intermédiaire.

La phase intermédiaire présentant un caractère proche de l'amorphe semble aller à l'encontre des résultats exposés par Jensen *et al.* [121] qui détectent que les premières particules apparaissant dans leur mélange sont d'ores et déjà cristallines avec des tailles avoisinant les 2 nm. Dans notre cas, la formation des nanocristaux d'anatase se déroulerait plutôt en trois étapes représentées schématiquement dans la Figure 45. Tout d'abord, l'alcoolyse du précurseur de titane conduit à la formation d'espèces intermédiaires plus ou moins réactives vis-à-vis des réactions de condensation en fonction du ratio (BnOH:Ti). Les réactions de condensation font précipiter une phase oxyde intermédiaire qui se réarrange structuralement pour donner les nanocristaux d'anatase au terme d'une étape de conversion.

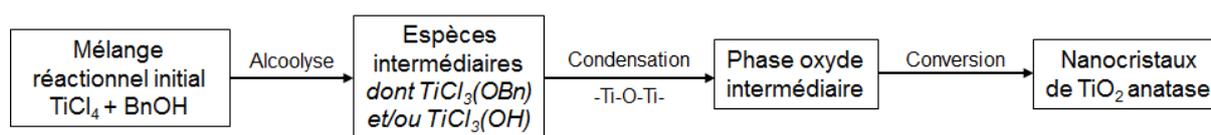


Figure 45 : Représentation schématique du processus de formation des nanocristaux de TiO₂ anatase à partir d'un mélange de TiCl₄ et d'alcool benzylique.

La phase intermédiaire n'a pas été observée dans le cas d'un chauffage conventionnel. Néanmoins, il est possible qu'elle se forme tout de même dans les premiers temps de la réaction et que sa conversion soit suffisamment avancée pour qu'on de la décèle plus. Il faut également tenir compte de l'activation des cinétiques de réaction par le chauffage microonde, ainsi que des temps de réaction plus courts qui favorisent la stabilisation de phases intermédiaires métastables. Une étude plus approfondie de la structure de cette phase et de la manière dont elle évolue sera détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'effet d'autres alcools, à savoir le benzhydrol et le triphénylcarbinol. Leurs formules développées sont rappelées dans la Figure 46.

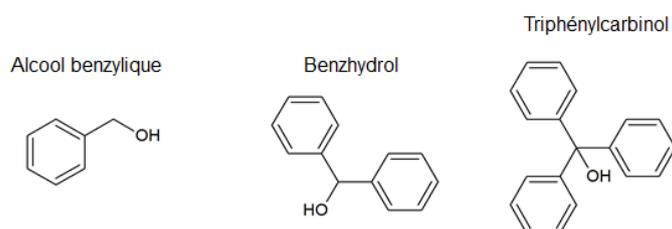


Figure 46 : Formules semi-développées de l'alcool benzylique, du benzhydrol et du triphénylcarbinol.

Le benzhydrol et le triphénylcarbinol sont des molécules beaucoup plus imposantes que l'alcool benzylique. Le changement de classe du carbone fonctionnel en α pourrait permettre d'accroître la stabilité potentielle du carbocation « ion carbonium » et faciliter la rupture de la liaison C α -OH. L'hydroxylation non-hydrolytique du cation métallique pourrait alors améliorer les cinétiques de condensation et permettre de minimiser le budget thermique en terme de durée et de température de traitement. Les expériences réalisées sont récapitulées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet de l'alcool sur la formation et la taille des nanocristaux de TiO₂ par alcoolyse du tétrachlorure de titane assistée par chauffage microonde.

Précurseur	Concentration	Donneur d'oxygène	Rapport (alcool:Ti)	Température	Durée
TiCl ₄ (1M dans le toluène)	0,5 M	Alcool benzylique	(3:1)	100°C	30 min
		Benzhydrol			
		Triphénylcarbinol			

Les différents mélanges réactionnels ont été préparés avec un rapport (alcool:Ti) de (3:1) et traités thermiquement par chauffage microonde à 100°C pour une durée de 30 min. Des poudres ont été obtenues dans chacun des cas et les diffractogrammes des échantillons correspondants sont présentés dans la Figure 47. Ces derniers sont tous caractéristiques

d'une phase unique de TiO₂ anatase et la largeur des pics suggère encore une fois la formation de nanocristaux de faible taille.

Les tailles estimées par affinement de type Rietveld sont données dans le Tableau 9. Un modèle de taille anisotrope est utilisé pour tous les affinements. La taille des particules diminue de 6,8 nm à 5,5 nm puis 4,2 nm lorsqu'elles sont synthétisées respectivement avec l'alcool benzylique, le benzhydrol puis le triphénylcarbinol dans un rapport par rapport au titane de (3:1). Cette diminution de la taille peut provenir de différents facteurs. Comme nous l'avons suggéré, le benzhydrol et le triphénylcarbinol peuvent subir plus facilement la rupture de la liaison C-O, libérant ainsi des ions hydroxyde susceptibles d'intervenir directement dans le processus sol-gel et de catalyser. Leur présence favoriserait la formation d'un grand nombre de précurseurs hydroxylés induisant une soudaine sursaturation du milieu. Le phénomène de nucléation explosive serait alors accentué conduisant à la formation de particules de taille plus faible. On observe également une diminution du degré d'anisotropie, qui passe de 1,8 à 1,3. L'argument de Jensen *et al.* [121] concernant l'adsorption préférentielle de BnOH sur certaines faces pourraient justifier que les alcools encombrés de cette étude ne puissent pas opérer de la même manière limitant de fait la croissance anisotrope mais nous pouvons également arguer du fait que le triphénylcarbinol résiduel génère un encombrement stérique homogène sur toute la surface de la particule.

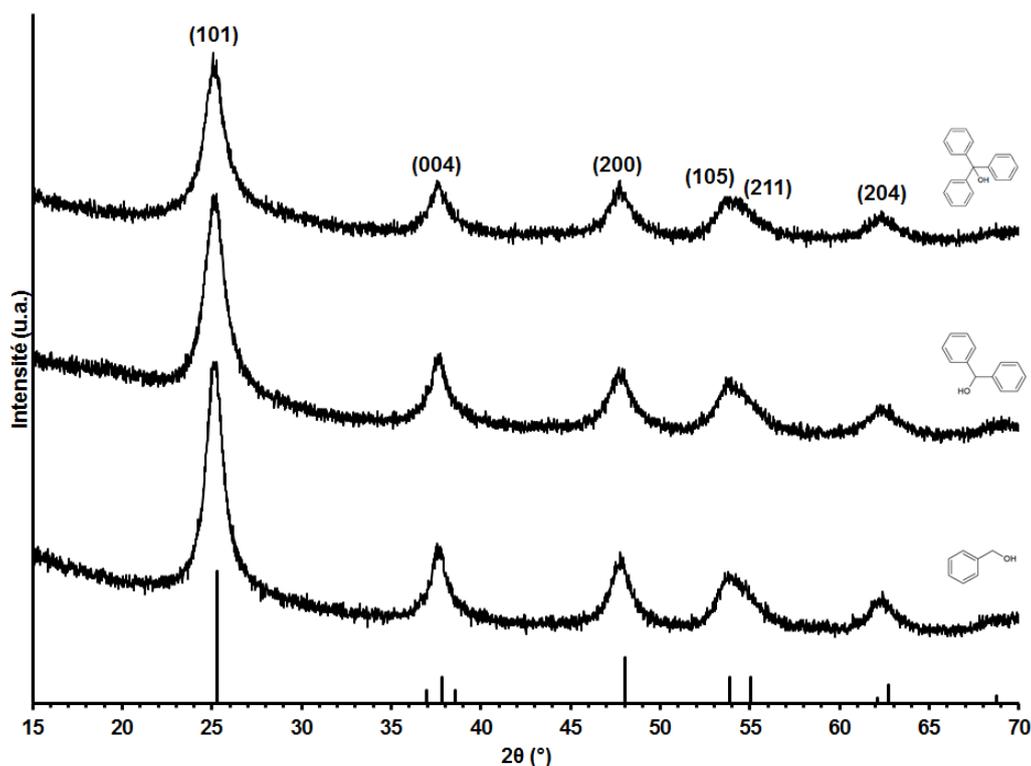


Figure 47 : Diffractogrammes des échantillons obtenus par chauffage microonde à 100°C pour une durée de 30 min à partir d'un mélange de TiCl₄, de toluène et d'alcool benzylique, de benzhydrol ou de triphénylcarbinol avec un rapport (alcool:Ti) de (3:1).

Tableau 9 : Evolution de la taille des nanocristaux en fonction de l'alcool utilisé à 100°C pour une durée de synthèse de 30 min (taille calculée à partir des affinements de Rietveld avec un modèle anisotrope).

Paramètres				Taille			
T	t	Alcool	Rapport (alcool:Ti)	Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille équivalente isotrope
100°C	30 min	Alcool benzylique	(3:1)	5,6 nm	10,0 nm	1,8	6,8 nm
		Benzhydrol		4,6 nm	7,8 nm	1,7	5,5 nm
		Triphénylcarbinol		3,8 nm	5,1 nm	1,3	4,2 nm

En résumé, cette méthode de synthèse nous a permis d'obtenir des nanocristaux de TiO₂ anatase d'environ 4-5 nm. Nous avons mis en évidence que le rapport (alcool:Ti) était particulièrement influant sur la formation et la taille des particules. Nous avons supposé qu'un rapport molaire de (3:1) favorisait la formation d'espèces intermédiaires actives vis-à-vis des réactions de condensation. Ces espèces catalysant efficacement la formation de TiO₂ permettent de réduire de façon drastique la durée de synthèse et la taille des particules. L'utilisation d'un réacteur microonde dans le cas d'un rapport limité en alcool (3:1) a permis de synthétiser des particules à 125°C en seulement une minute. En revanche, nous avons mis en évidence la formation d'une phase intermédiaire dans les premiers stades de la nucléation lorsque la température n'est plus que de 100°C. La stabilisation d'une telle phase pourrait provenir de l'activation chimique et de la formation de la phase solide sous contrôle cinétique. L'apparition de cette phase implique une étape de conversion qui ne nous a pas permis de réduire davantage la taille des particules d'anatase car sa conversion en anatase nécessite d'augmenter la température et/ou la durée de synthèse, ce qui favorise *de facto* la croissance particulaire. L'étude de la structure de cette phase intermédiaire est cruciale afin de comprendre finement le mécanisme de formation des nanocristaux. L'utilisation de différents alcools susceptibles d'influencer la formation des nanocristaux au travers de leur capacité à libérer HO⁻ semble prometteuse afin de réduire la taille des particules et mériterait d'être approfondie.

III.2.2. Synthèse par étherolyse du tétrachlorure de titane (IV)

Nous avons vu dans le préambule bibliographique de ce chapitre (III.1.2) qu'une alternative à l'utilisation d'un alcool couplé au tétrachlorure de titane (IV) résidait dans l'utilisation d'un éther, aprotique, mais donneur d'oxygène. Nous présentons ici, à notre connaissance, la première méthode de synthèse de nanocristaux de TiO₂ basée sur l'utilisation de l'éther dibenzylique comme donneur d'oxygène.

La synthèse que nous proposons s'inspire des travaux d'Aboulaich *et al.* [71]. Toutes les manipulations ont été réalisées dans une boîte à gants balayée sous air sec. Le protocole de

synthèse est représenté schématiquement dans la Figure 48. Il consiste à ajouter progressivement une solution de tétrachlorure de titane (IV) diluée dans le toluène à 1 mol.L⁻¹ (7,5 mL) dans un mélange d'éther benzylique et de toluène de 7,5 mL afin d'obtenir une concentration molaire en titane de 0,5 mol.L⁻¹. Ce mélange est préparé directement dans un réacteur en verre de 30 mL (vial G30). Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont présentées dans le Tableau 10.

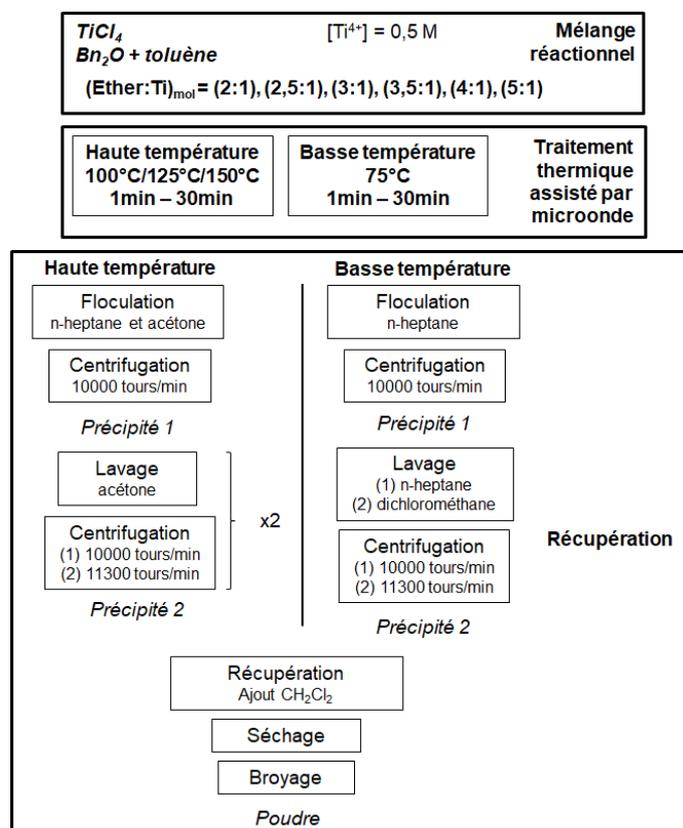


Figure 48 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de TiO₂ par étherolyse du tétrachlorure de titane (IV) (avec en gras les paramètres étudiés).

Tableau 10: Liste des produits chimiques utilisés dans la procédure de synthèse de nanocristaux de TiO₂ à partir de TiCl₄ et Bn₂O.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
Tétrachlorure de titane 1M dans le toluène	TiCl ₄	Alfa Aesar	98%
Solvant			
Ether dibenzylique	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O (Bn ₂ O)	Sigma Aldrich	99,9 %
Lavage, récupération, séchage			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher Scientific	-
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-

Le traitement thermique est assuré par un réacteur microonde Anton Paar Monowave 300. Différentes températures ont été testées, à savoir 75°C, 100°C, 125°C et 150°C, pour des durées variant de 1 min à 240 min. Différents rapports molaire (éther:Ti) ont également été testés : (2:1), (2,5:1), (3:1), (3,5:1), (4:1) et (5:1) en ajustant les quantités d'éther dibenzyle et de toluène. Le ratio (2:1) correspond à la quantité minimale de donneur d'oxygène à introduire pour assurer la formation de TiO₂ et le ratio de (5:1) à la valeur maximale atteignable dans les conditions de synthèse où la concentration en titane est fixée à 0,5 mol.L⁻¹.

La récupération du précipité blanc synthétisé se déroule en trois étapes :

- (i) la floculation par ajout de 30 mL (double du volume de mélange réactionnel) d'un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1).
- (ii) la centrifugation du mélange précédent et le lavage du précipité obtenu (15 mL d'acétone) avec 2 cycles de 5 minutes à la vitesse de 10000 tours/min puis un dernier de 5 minutes à 11300 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage à l'air pendant 12h.

Le précipité blanc obtenu à l'issue des étapes successives de lavage est alors collecté avec 15 mL de dichlorométhane et séché à l'air à température ambiante. Les poudres qui en résultent gardent une légère teinte orangée.

Dans le cas des synthèses effectuées à basse température, l'étape de lavage a dû être ajustée. Les diffractogrammes des échantillons synthétisés à 75°C à partir d'un mélange de Bn₂O et de TiCl₄ introduits dans un rapport molaire (éther:Ti) de (3:1) sans lavage ou lavé avec de l'heptane et lavé avec le mélange d'heptane/acétone ou avec du méthanol sont présentés dans la Figure 49. Le diffractogramme de l'échantillon sans lavage est caractéristique de la phase intermédiaire déjà observée dans la partie précédente (III.2.1) mais la présence d'un dôme large à $2\theta = 19^\circ$ suggère la présence d'impuretés organiques. Le diffractogramme de l'échantillon lavé avec l'heptane est caractéristique de la phase intermédiaire mais le dôme à $2\theta = 19^\circ$ n'est plus visible. Enfin, le diffractogramme typique d'un l'échantillon lavé avec le méthanol ou le mélange d'heptane et d'acétone présente à la fois les pics de l'anatase et les dômes larges de la phase intermédiaire. En revanche, la contribution à $2\theta = 19^\circ$ n'est plus visible. Ces résultats montrent que le lavage avec le méthanol ou le mélange d'antisolvant n'est pas envisageable dans le cas des échantillons « basse température » car les solvants oxygénés induisent la transformation partielle de la phase intermédiaire en anatase. Le lavage à l'heptane semble satisfaisant car il n'altère pas l'échantillon et permet de laver l'échantillon de façon efficace en éliminant les impuretés organiques. La procédure de récupération dans

le cas des échantillons synthétisés à 75°C a donc été effectuée au moyen de deux cycles de lavage/centrifugation avec de l'heptane.

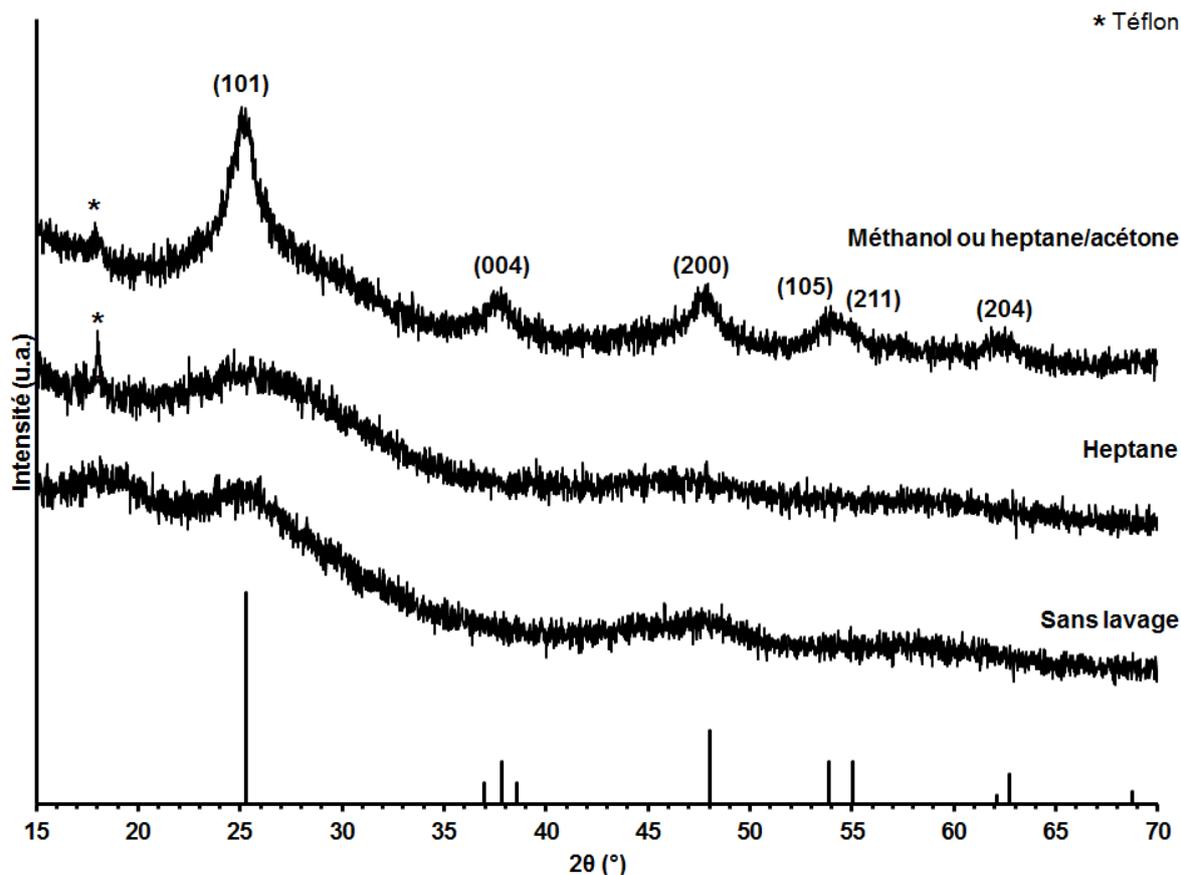


Figure 49 : Diagrammes de DRX des échantillons obtenus à basse température (75°C) à partir d'un mélange de $TiCl_4$ et d'éther dibenzyle dans avec un rapport (éther:Ti) de (3:1) et lavés avec différents solvants.

III.2.2.1. Synthèses « haute température »

Nous étudions particulièrement l'effet de la température, de la durée de synthèse ainsi que du rapport (éther:Ti) sur la conversion du précurseur et la taille des particules produites. Le Tableau 11 récapitule les différentes expériences réalisées. Des poudres ont été obtenues de façon systématique et les diffractogrammes des échantillons correspondants sont présentés dans la Figure 50.

Tableau 11 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet de la durée de synthèse, de la température et du rapport (éther:Ti) sur la formation et la taille des nanocristaux de TiO₂ par étherolyse du tétrachlorure de titane assistée par chauffage microonde.

Précurseur	Concentration	Donneur d'oxygène	Rapport (éther:Ti)	Température	Durée
TiCl ₄ (1M dans le toluène)	0,5 M	Bn ₂ O	(2:1)	150°C	1 min
			(2,5:1)	100°C	1 min
				125°C	
				150°C	
			(3:1)	150°C	1 min
			(3,5:1)	150°C	1 min
			(4:1)	150°C	1 min
			(5:1)	150°C	1 min
					2 min
					5 min
10 min					
			30 min		

Considérons tout d'abord les échantillons synthétisés à 150°C pour une durée d'une minute et pour des rapports d'éther s'échelonnant de (2:1) à (5:1) (Figure 50 a)). L'allure des diffractogrammes change considérablement en fonction du rapport (éther:Ti). Pour un rapport (2:1), les pics de l'anatase sont visibles et présentent des largeurs importantes. Néanmoins, le pic à $2\theta = 25^\circ$ est asymétrique, il « traîne » vers les grands angles, ce qui suggère la présence supplémentaire de dômes de diffusion pouvant correspondre à une phase intermédiaire déjà mise en évidence dans le cas l'alcoolyse du tétrachlorure de titane (IV) pour des temps de réaction courts à 100°C (Figure 44). Les diffractogrammes des échantillons préparés avec des rapports de (3,5:1), (4:1), et (5:1) ont des allures similaires suggérant également la présence d'une phase intermédiaire en plus de l'anatase. Il semble néanmoins que les pics de l'anatase soient de plus en plus larges à mesure que le rapport (éther:Ti) augmente. Pour des rapports de (2,5:1) et (3:1), les échantillons ne semblent pas biphasés et les pics de l'anatase sont plus intenses et plus fins. De façon similaire au système à base de tétrachlorure de titane (IV) et d'alcool, nous constatons que la formation des nanocristaux d'anatase passe également par la formation d'une phase intermédiaire.

Les micrographies MET des échantillons synthétisés avec un rapport de (2,5:1) et de (5:1) sont présentés dans la Figure 51. Pour un rapport de (2,5:1), la présence du réseau cristallin dans les particules atteste de la cristallinité de l'échantillon. Le diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire également présenté dans la Figure 51-a)-insert 1 présente des anneaux caractéristiques des distances inter-réticulaires de la structure anatase, ce qui corrobore les résultats de DRX. Des nanocristaux isolés ou des agrégats poly-cristallins sont observés, avec des tailles de cristaux relativement homogènes autour de 8 nm. Pour un rapport de (5:1), on observe des amas de plusieurs centaines de nanomètres semblant

contenir des particules de très faibles tailles ($\approx 1-3$ nm) (Figure 51-b)-insert 2). Il est difficile de mettre en évidence le réseau cristallin dans ces particules du fait de leur très faible taille. Le diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire (Figure 51-b)-insert 1) présente des anneaux très diffus qui pourraient correspondre aux distances interréticulaires des polymorphes de TiO_2 . Ceci nous indique que des nanoparticules de TiO_2 faiblement cristallisées pourraient se former et ensuite se structurer progressivement pour adopter la structure anatase. Cette phase étant peu stable sous le faisceau d'électron, il n'a pas été possible d'investiguer plus en détails cet échantillon par microscopie électronique en transmission.

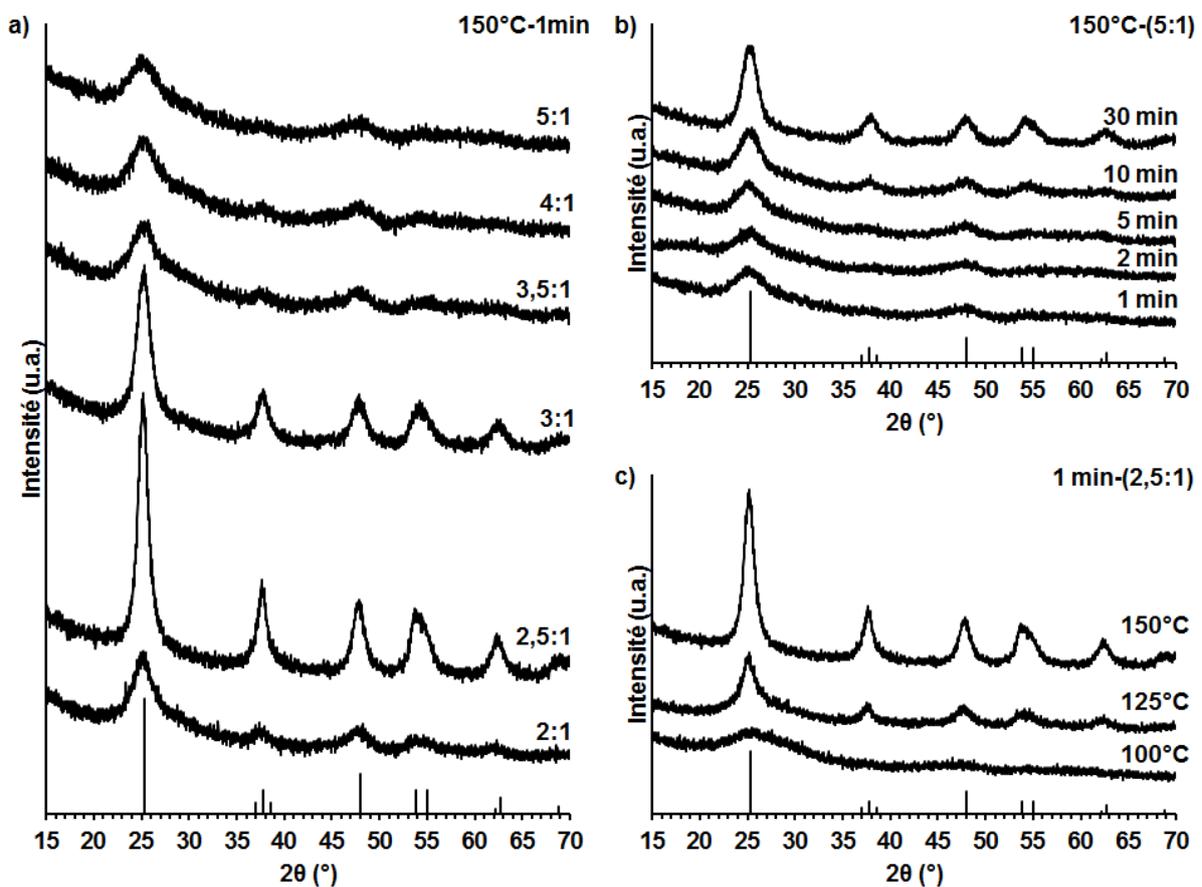


Figure 50 : Diffractogrammes des échantillons obtenus par chauffage microonde à partir d'un mélange de TiCl_4 et d'éther dibenzyle avec différents paramètres. a) Traitement thermique d'une minute à 150°C avec différents rapports (éther:Ti) variant de 2,0 à 5,0. b) Traitement thermique à 150°C pour différentes durées variant de 1 min à 30 min pour un rapport de (5:1). c) Traitement thermique d'1 min à 100°C , 125°C ou 150°C avec un rapport de (2,5:1).

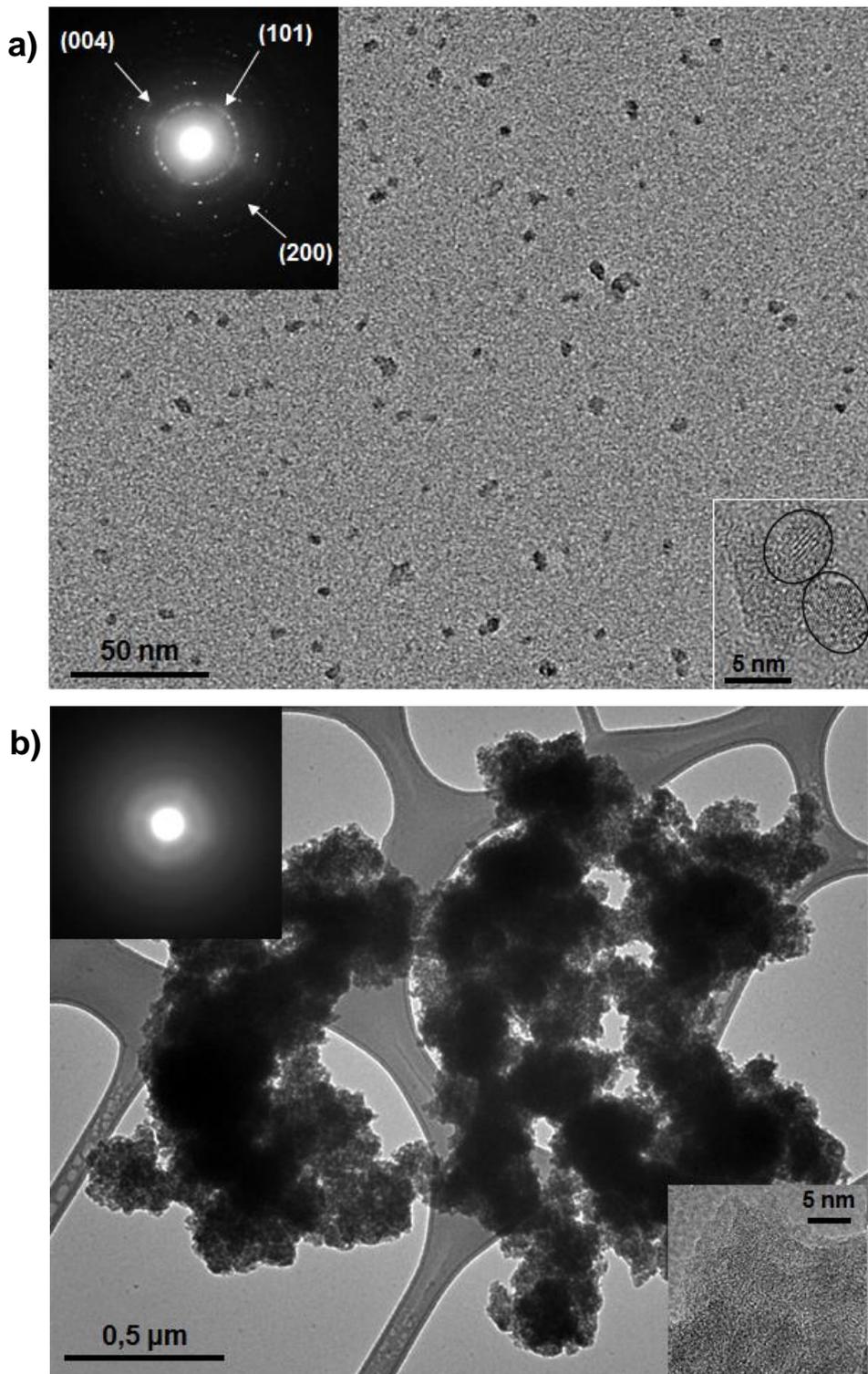


Figure 51 : Micrographies de microscopie électronique en transmission. a) Echantillon préparé par chauffage microonde à 150°C sur une durée de 1 minute d'un mélange de TiCl_4 et de Bn_2O avec un rapport (éter:Ti) de (2,5:1). Insert 1 : Diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire correspondant. Insert 2 : Micrographie haute résolution. b) Echantillon préparé par chauffage microonde à 150°C sur une durée de 1 minute d'un mélange de TiCl_4 et de Bn_2O avec un rapport (éter:Ti) de (5:1). Insert 1 : Diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire correspondant. Insert 2 : Micrographie haute résolution.

Les diffractogrammes des différents échantillons ont été traités par affinement global de type Rietveld afin d'obtenir les tailles et les proportions d'anatase pour les échantillons biphasés. Un modèle de taille anisotrope a également été utilisé pour les diffractogrammes des échantillons préparés dans les rapports molaires (éther:Ti) de (2,5:1) et (3:1). Les autres échantillons étant biphasés, les affinements ont été réalisés en prenant en compte deux phases : l'une pour simuler le profil de raie caractéristique de l'anatase avec un modèle de taille isotrope, l'autre pour simuler le profil diffus de la phase intermédiaire. La phase intermédiaire a été simulée à partir de la brookite avec des raies très larges. En effet, comme on va le voir dans la partie III.3, la structure de cette phase dérive de la structure brookite et non de l'anatase ni de la rutile. Les paramètres relatifs à cette phase sont fixés durant les affinements des échantillons biphasés, hormis le facteur d'échelle. Les résultats des affinements sont récapitulés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Evolution de la taille des nanocristaux synthétisés à 150°C en 1 minute en fonction du rapport (éther:Ti) (Tailles estimées par une méthode d'affinement de type Rietveld).

Paramètres				Taille des nanoparticules d'anatase				% Anatase/ Int.
T	t	Donneur d'oxygène	Rapport (éther:Ti)	Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille moyenne anatase	
150°C	1 min	Bn ₂ O	(2:1)	4,3 nm	4,3 nm	1,0	4,3 nm	23/77
			(2,5:1)	5,2 nm	8,5 nm	1,6	7,6 nm	100/0
			(3:1)	4,7 nm	5,6 nm	1,2	5,0 nm	100/0
			(3,5:1)	3,6 nm	3,6 nm	1,0	3,6 nm	20/80
			(4:1)	3,2 nm	3,2 nm	1,0	3,2 nm	15/85
			(5:1)	2,6 nm	2,6 nm	1,0	2,6 nm	10/90

L'évolution des tailles est présentée dans la Figure 52. On constate très clairement que la taille des échantillons préparés avec un rapport de (2,5:1) et (3:1) est plus importante que pour les autres échantillons et qu'elle diminue quand le rapport augmente. On observe également que la proportion d'anatase dans les échantillons diminue quand on augmente le rapport (éther:Ti). Nous notons que le rapport (2,5:1) est très actif chimiquement puisqu'au terme d'une minute de traitement à 150°C, un échantillon monophasé est obtenu tandis que l'échantillon préparé avec le rapport (5:1) est biphasé et majoritairement composé de la phase intermédiaire. Nous avons vu précédemment que la réactivité chimique du système et la durée de la période d'induction précédant la condensation résultaient du rapport (éther:Ti) en jouant sur la spéciation des précurseurs substitués dont certains sont chimiquement actifs. L'étherolyse du tétrachlorure de titane (IV) par l'éther dibenzyle conduit vraisemblablement à la formation d'espèces intermédiaires du type $TiCl_{4-x}(OBn)_x$ (avec $x = 1, 2$ ou 3). Le rapport (2,5:1) pourrait donc favoriser à la prédominance de $TiCl_3(OBn)$, un précurseur activant l'étape de condensation, contrairement aux espèces $TiCl_2(OBn)_2$ ou $TiCl(OBn)_3$ potentiellement formées avec le rapport (5:1) et chimiquement inerte.

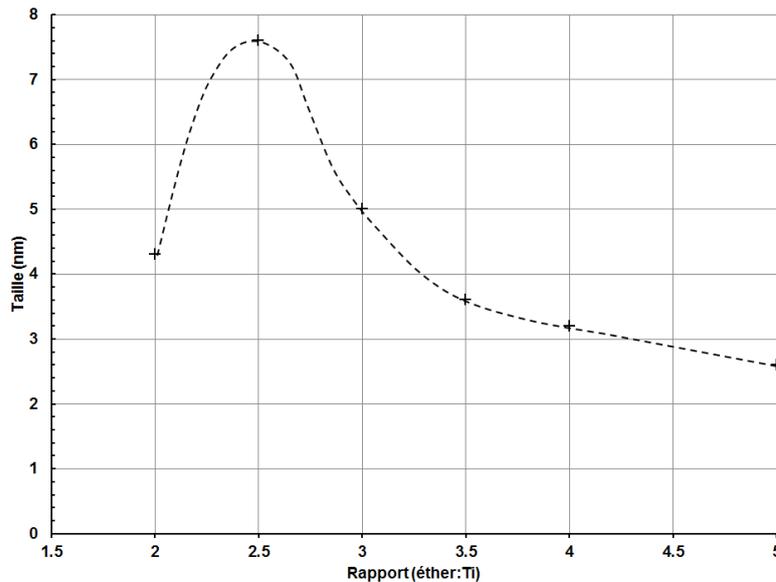


Figure 52 : Evolution de la taille moyenne apparente des nanocristaux synthétisés à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane et d'éther dibenzyle chauffé par microonde à 150°C pendant 1 minute en fonction du rapport (éther :Ti).

Nous nous heurtons à nouveau à la stabilisation d'une phase intermédiaire dont il est intéressant d'étudier la conversion structurale en allongeant la durée de traitement à 150°C d'un mélange avec un rapport (éther:Ti) de (5:1). Les diffractogrammes des échantillons sont respectivement présentés dans la Figure 50-b et la Figure 50-c.

A mesure que la durée de traitement s'allonge, les pics de l'anatase s'affinent et deviennent plus intenses suggérant que la proportion de cristaux d'anatase augmente au sein de l'échantillon. En effet, les résultats de l'affinement global des diffractogrammes en prenant en compte deux phases comme cela est mentionné plus tôt figurent dans le Tableau 13 et montrent que le taux de conversion de la phase intermédiaire augmente de 16 % ($\Delta t = 1$ min) à 44 % pour ($t = 30$ min). La conversion thermique *in situ* dans un milieu riche en éther est donc incomplète malgré l'emploi d'une température relativement élevée. Il est important de relever qu'au terme de ce traitement thermique, les cristaux d'anatase ont subi une croissance granulaire importante de 50%. L'exploitation de l'aspect thermique de la conversion structurale semble insuffisante et ne permet pas de produire un échantillon monophasé sans détériorer la taille des nanocristaux. Nous avons donc décidé de partir sur un autre axe d'investigation en choisissant le rapport (éther:Ti) permettant de générer le mélange le plus réactif à savoir un rapport de (2,5 :1) et de diminuer la température de traitement. Les diffractogrammes des échantillons obtenus après un traitement de 1 minute à 150°C, 125°C et 100°C et un rapport (éther:Ti) de (2,5 :1) sont rassemblés dans la figure 16 c. Si l'échantillon traité à 150°C est bien monophasé, celui obtenu à 125°C est déjà biphasé tandis que l'échantillon obtenu à 100°C est uniquement caractéristique de la phase intermédiaire. La conversion structurale de la phase intermédiaire est limitée par le facteur thermique malgré l'utilisation d'un mélange précurseur particulièrement réactif.

Tableau 13 : Evolution de la taille des nanocristaux d'anatase et de la composition d'échantillons préparés à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane (IV) et d'éther dibenzyle dans un rapport (éther:Ti) de 5,0 chauffés par microonde à 150°C préparés en fonction de la durée (calculée à partir des affinements de Rietveld avec un modèle isotrope ou anisotrope)

Paramètres				Taille des nanoparticules d'anatase				% Anatase/Int.
T	t	Donneur d'oxygène	Rapport (Bn ₂ O:Ti)	Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille moyenne anatase	
150°C	1 min	Bn ₂ O	(5:1)	2,8 nm	2,8 nm	1,0	2,8 nm	15/85
	2 min			2,8 nm	2,8 nm	1,0	2,8 nm	12/88
	5 min			3,3 nm	3,3 nm	1,0	3,3 nm	14/86
	10 min			3,9 nm	3,9 nm	1,0	3,9 nm	29/71
	30 min			3,6 nm	4,5 nm	1,25	4,2 nm	44/56

A l'instar de la synthèse par alcoolyse (en teneur en alcool limitée), nous avons proposé que le processus de formation des nanocristaux d'anatase à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane (IV) et d'éther dibenzyle se déroulait également en trois étapes représentées schématiquement dans la Figure 53. La première étape consiste en l'étherolyse du précurseur de titane qui entraîne la formation d'espèces dont certaines très réactives qui interviennent dans l'étape de condensation. Le type et la concentration de ces espèces dépendent essentiellement du rapport (éther:Ti) qui conditionnent la cinétique de la condensation aprotique. La condensation des espèces conduit ensuite à la précipitation et à la stabilisation d'une phase intermédiaire probablement constituée de nanoparticules oxyde faiblement cristallisées. La dernière étape du mécanisme consiste en la conversion de cette phase en anatase. Il est intéressant de noter que les procédures de synthèse que nous avons développées conduisent à terme uniquement à des nanocristaux d'anatase alors que de nombreuses autres procédures de synthèse qui passent par la formation d'une phase amorphe mènent à la formation d'un mélange d'anatase et de brookite [58].

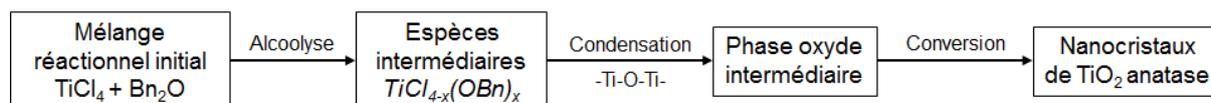


Figure 53 : Représentation schématique du processus de formation des nanocristaux d'anatase à partir d'un mélange de tétrachlorure de titane (IV) et d'éther dibenzyle.

III.2.2.2. Synthèse « basse température »

La formation d'une phase intermédiaire semble être une étape importante du processus de cristallisation de nanocristaux d'anatase. Nous avons donc décidé d'étudier sa stabilité relative en opérant à basse température. Les synthèses réalisées sont récapitulées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Paramètres des synthèses *via* étherolyse du tétrachlorure de titane assistée par chauffage microonde à « basse température » réalisées dans le cadre de l'étude de la conversion de la phase intermédiaire vers l'anatase.

Précurseur	Concentration	Donneur d'oxygène	Rapport (éther:Ti)	Température	Durée
TiCl ₄ (1M dans le toluène)	0,5 M	Bn ₂ O	(3:1)	75°C	10 min
					30 min
					60 min
					120 min
					240 min

Les diffractogrammes des échantillons correspondants sont présentés dans la Figure 54. Pour des courtes durées de synthèse de 10 min et 30 minutes à 75°C, aucun pic de diffraction n'est discernable. A partir d'une durée de synthèse de 60 min, les pics de l'anatase apparaissent et sont très larges suggérant une faible taille. Comme observé précédemment, ces pics coexistent avec les dômes de la phase intermédiaire et corroborent l'hypothèse que les nanocristaux d'anatase se transforment à partir de cette phase. Une augmentation de la durée de synthèse à 120 min puis 240 min à 75°C se traduit par une augmentation conjointe de l'intensité des pics, une diminution de leur largeur et la disparition progressive des dômes attribués à la phase intermédiaire. De la même manière que précédemment, les proportions de chaque phase et la taille des nanocristaux d'anatase ont été estimées à partir d'affinements de type Rietveld. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 15. La proportion d'anatase augmente de 0% à 43% lorsque la durée de synthèse augmente de 10 min à 240 min. Cette conversion est accompagnée du grossissement des nanocristaux d'anatase, dont la taille augmente de 4,5 nm à 5,6 nm lorsque la durée de synthèse passe de 60 min à 240 min. Une durée de 4 heures à 75°C n'est donc pas suffisante pour convertir toute la phase intermédiaire en cristaux d'anatase.

En résumé, nous avons pu synthétiser des nanocristaux de TiO₂ de faible taille comprise entre 4 nm et 8 nm en utilisant l'éther dibenzyle pour l'étherolyse du tétrachlorure de titane (IV) par l'éther dibenzyle. Néanmoins, leur présence s'accompagne systématiquement de la formation d'une phase intermédiaire. La formation de cette phase semble être fondamentale dans le processus de formation des nanocristaux de TiO₂. Nous avons montré que travailler avec un rapport (éther:Ti) de (2,5:1) couplé à une température de synthèse élevée favorisait fortement l'obtention d'échantillons monophasés de TiO₂ anatase mais avec des tailles relativement importante de l'ordre de 8 nm. Travailler à basse température nous a permis d'isoler un échantillon composé uniquement de la phase intermédiaire.

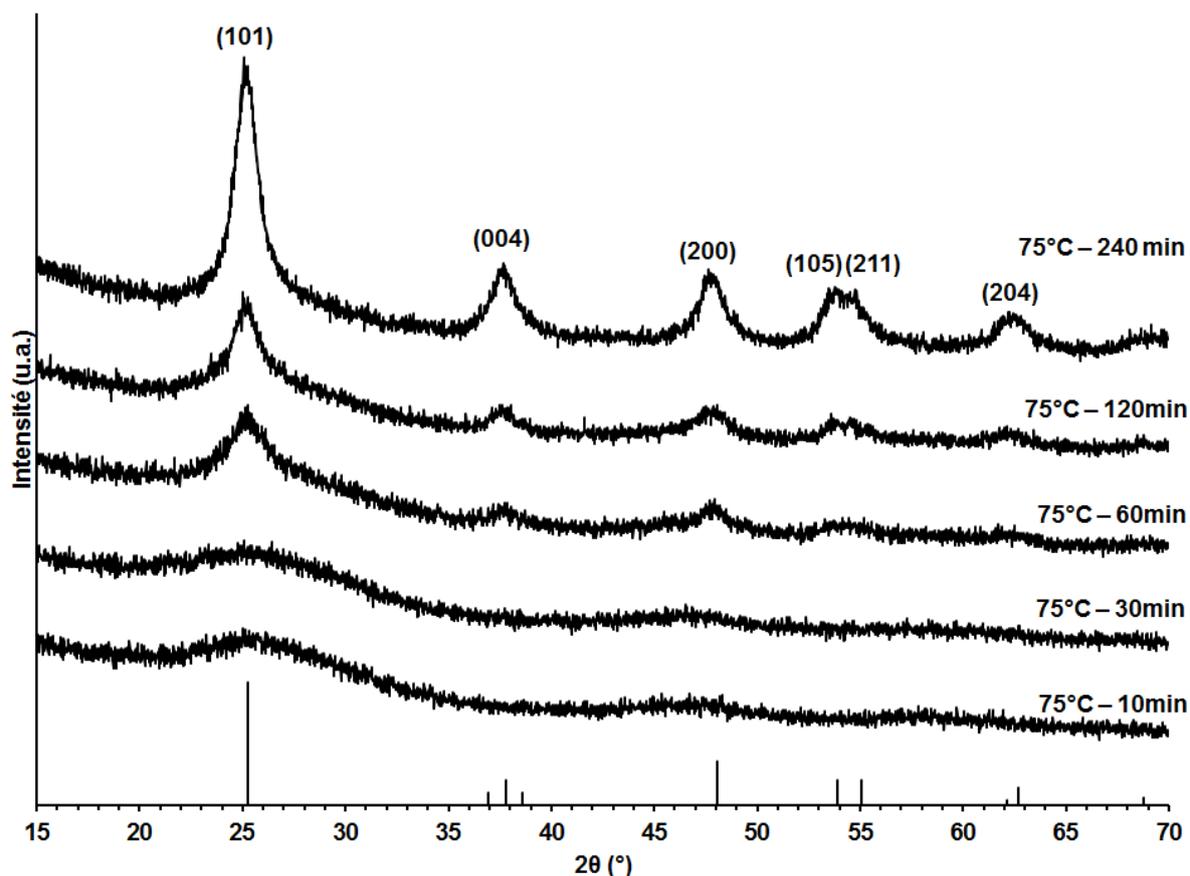


Figure 54 : Diffractogramme des échantillons obtenus par chauffage microonde à 75°C pour une durée de 10 min, 30 min, 60 min, 120 min et 240 min à partir d'un mélange de $TiCl_4$ et d'éther dibenzyle dans un rapport molaire (éther:Ti) de(3:1).

Tableau 15 : Evolution de la taille des nanocristaux d'anatase et de la composition d'échantillons préparés par étherolyse avec un rapport molaire (éther:Ti) de (3:1) et chauffés par microonde à 75°C pour différentes durées.

Paramètres				Taille				% Anatase/ Int. met.
T	t	Donneur d'oxygène	Rapport (Bn ₂ O:Ti)	Selon [100]	Selon [001]	Degré d'anisotropie	Taille équivalente isotrope	
75°C	10 min	Bn ₂ O	(3:1)	/				0/100
	30 min			/				0/100
	60 min			4,5 nm*	4,5 nm*	1,0*	4,5 nm	11/89
	120 min			4,8 nm*	4,8 nm*	1,0*	4,8 nm	18/82
	240 min			5,2 nm	6,5 nm	1,25	5,6 nm	53/47

* Les affinements des échantillons préparés à 75°C sur des durées de 60 min et 120 min ont été réalisés avec un modèle de taille isotrope.

III.3. Etude structurale de la phase intermédiaire synthétisée à partir de la réaction de l'éther dibenzyle sur le tétrachlorure de titane (IV) à basse température

Dans cette partie nous présentons l'analyse structurale par affinement de Rietveld et par la méthode de la PDF d'un échantillon caractéristique de la phase intermédiaire obtenue à basse température (75°C) par réaction de l'éther dibenzyle sur le tétrachlorure de titane. L'étude structurale de cette phase nous semble en effet cruciale afin d'améliorer la compréhension de la formation et de la transformation des nanocristaux au cours de la synthèse.

Nous présentons tout d'abord les structures et les PDF des variétés TiO_2 rutile, brookite et anatase.

III.3.1. Les structures de TiO_2 rutile, brookite et anatase et leur PDF

Dans les structures rutile, anatase et brookite, les atomes de titane sont entourés de 6 oxygènes sous la forme d'octaèdres TiO_6 . Chaque variété est caractérisée par un enchaînement des octaèdres qui lui est propre.

La variété rutile est tétragonale et cristallise avec le groupe d'espace $P4_2/mn$ (n°136). La structure peut être décrite comme un enchaînement d'octaèdres TiO_6 liés par arêtes dans la direction $[001]$ pour former des rubans. Ces derniers sont liés entre eux par les sommets des octaèdres dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, en alternant leur orientation de 90° , comme illustré dans la Figure 55. Au sein de la structure rutile, les octaèdres sont légèrement déformés, avec 4 liaisons plus courtes à 1,95 Å et 2 plus longues à 1,98 Å, et partagent 2 arêtes communes. La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles sont présentées dans la Figure 56.

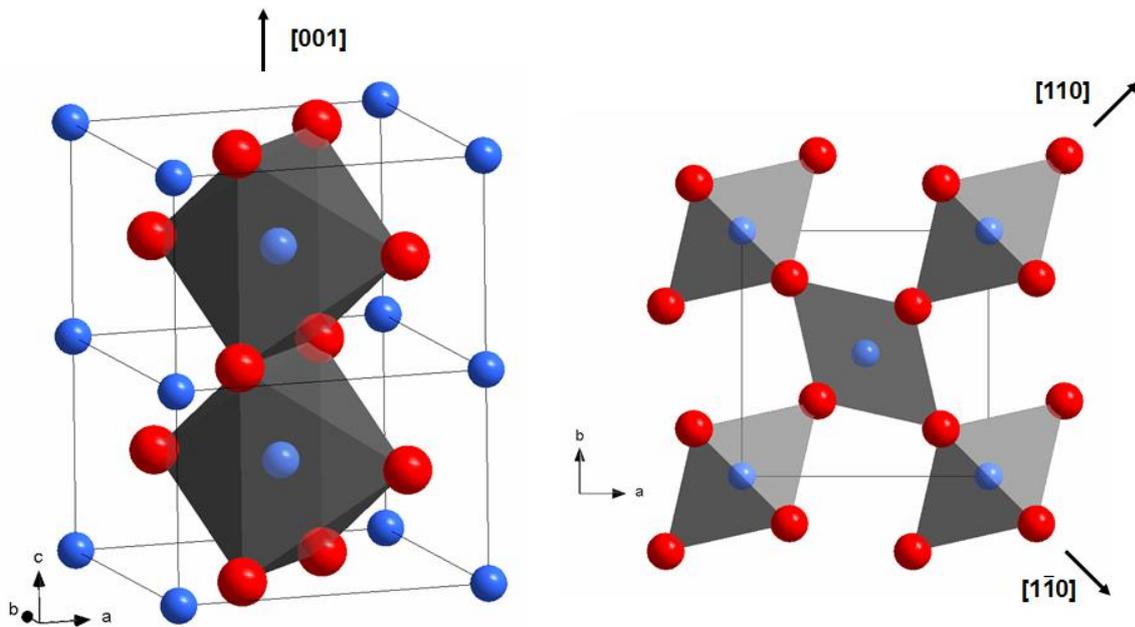


Figure 55 : Enchaînement des octaèdres au sein de la structure de TiO_2 rutile dans les directions $[001]$, $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ avec en bleu les cations Ti^{4+} et en rouge les anions O^{2-} .

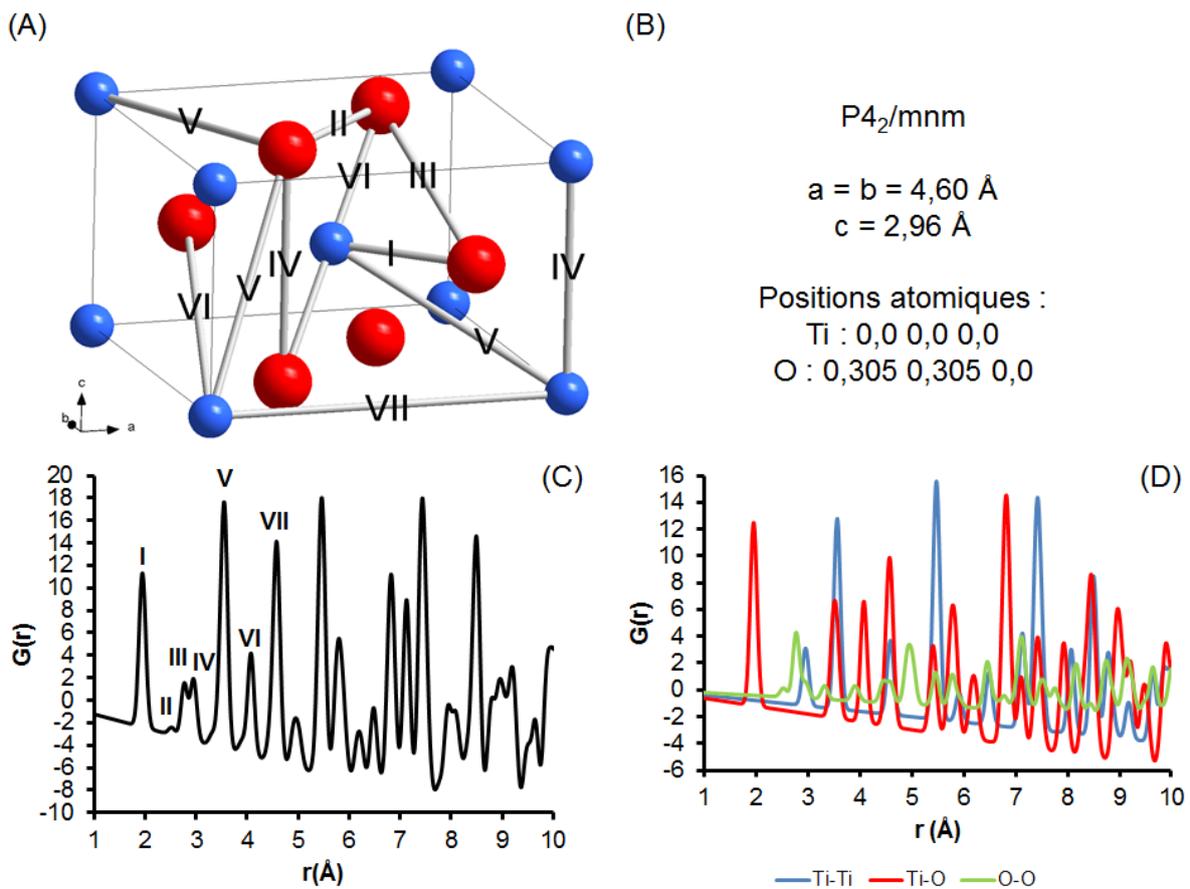


Figure 56 : (A) Représentation de la maille tétragonale de TiO_2 rutile et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF théorique totale et (D) PDF théoriques partielles.

Le premier pic observé sur la PDF à 1,95 Å correspond à la longueur de la liaison chimique Ti-O constituant les octaèdres TiO_6 . Les pics II et III à respectivement à 2,52 Å et 2,79 Å correspondent aux longueurs des arêtes O-O des octaèdres TiO_6 déformés. On trouve ensuite à 2,96 Å le pic IV caractéristique des distances Ti-Ti égales au paramètre de maille c et d'une distance O-O au sein des octaèdres. Le pic V à 3,56 Å rassemble plusieurs contributions : deux distances impliquant les atomes d'oxygène constituant les sommets des octaèdres et les atomes Ti délimitant la maille, et une distance Ti-Ti caractéristique du réseau liant un atome de titane au coin de la maille avec l'atome de titane central. On observe ensuite un pic VI à 4,08 Å correspondant à la distance O-O liant les sommets opposés des octaèdres, soit le double de la longueur de la liaison chimique Ti-O, et à une distance Ti-O entre un coin de la maille et le sommet d'un octaèdre. Les distances Ti-Ti égales aux paramètres de maille a et b correspondent au pic VII à 4,60 Å. D'autres pics correspondants aux distances Ti-Ti caractéristiques du réseau sont visibles à 5,48 Å, 6,51 Å et 7,15 Å, respectivement les diagonales des faces (100) ou (010), (001), et du parallélépipède rectangle formé par la maille.

La variété brookite est orthorhombique et cristallise avec le groupe d'espace $Pbca$ (n°61). La structure peut être décrite comme un enchaînement d'octaèdres TiO_6 liés par arêtes qui « zigzaguent » dans la direction [001] pour former des rubans qui sont liés entre eux à la fois par sommets et par arêtes dans les directions [110] et $[\bar{1}10]$, comme illustré dans la Figure 57. Les octaèdres sont très déformés, avec 6 longueurs différentes pour la liaison chimique Ti-O comprises entre 1,87 Å et 2,04 Å, et ils partagent 3 arêtes communes. La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles sont présentées dans la Figure 58.

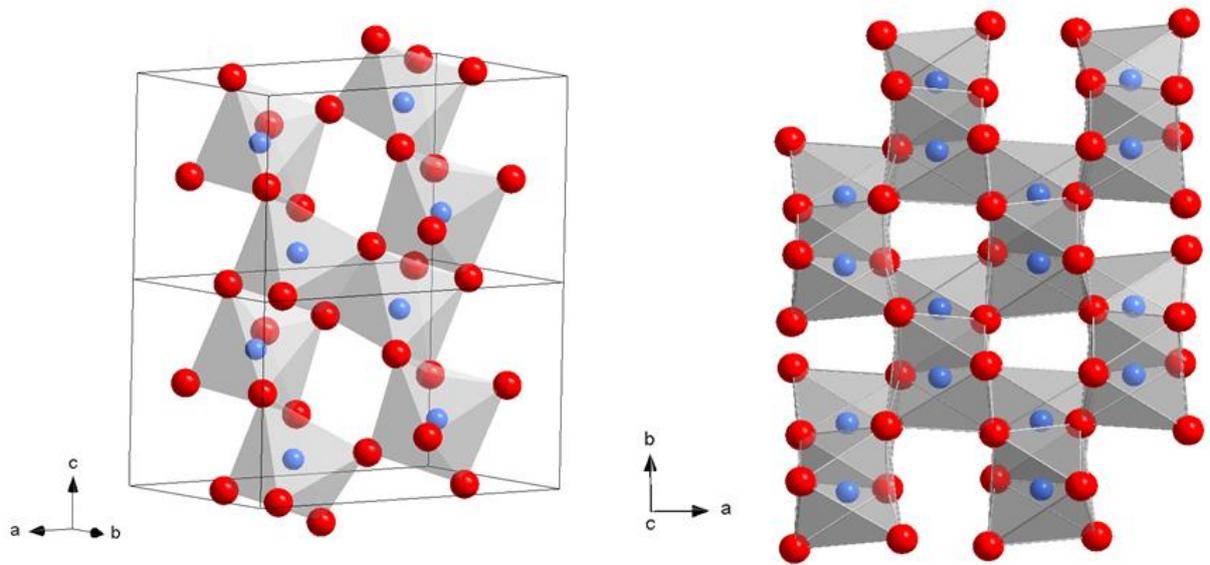


Figure 57 : Enchaînements des octaèdres au sein de la structure de TiO_2 brookite avec en bleu les cations Ti^{4+} et en rouge les anions O^{2-} .

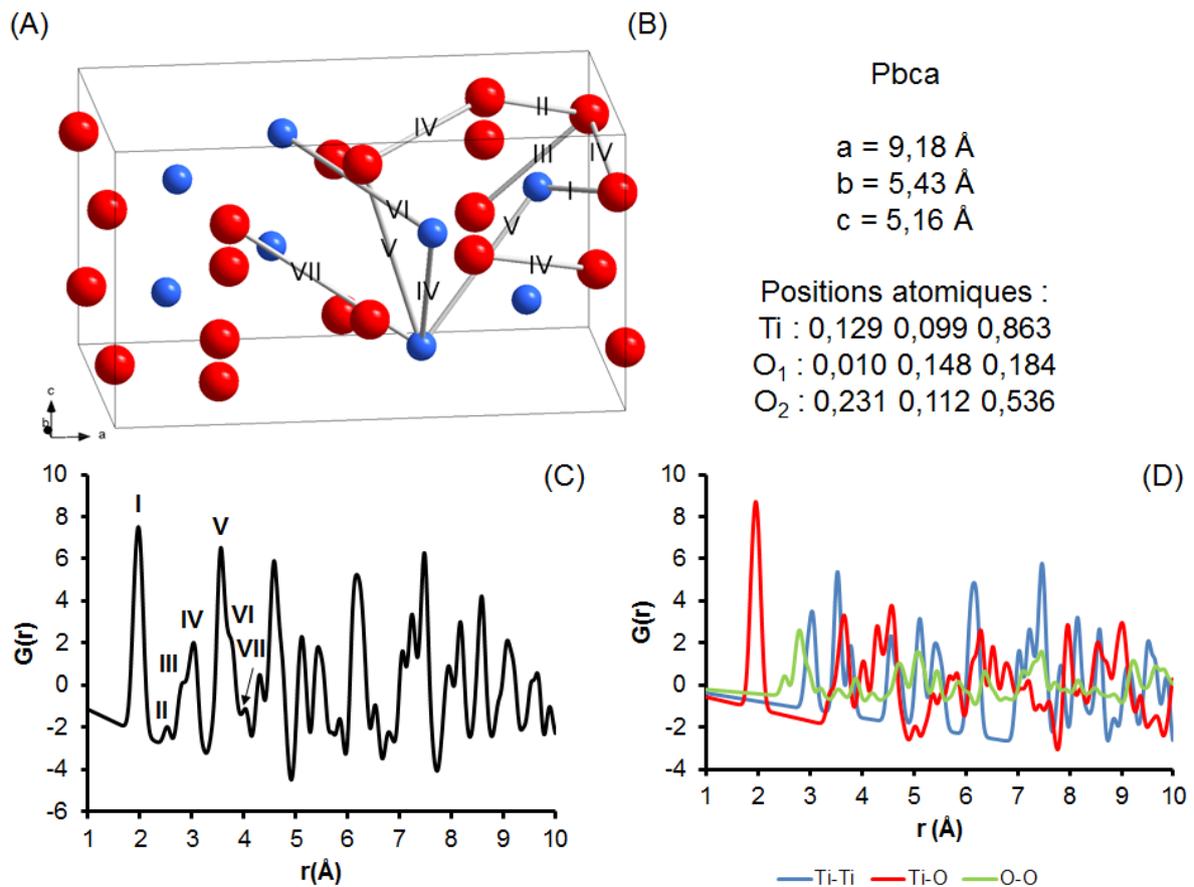


Figure 58 : (A) Représentation de la maille orthorhombique de TiO_2 brookite et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF théorique totale et (D) PDF théoriques partielles.

Le premier pic observé sur la PDF totale à 1,95 Å correspond aux longueurs des liaisons Ti-O constituant les octaèdres TiO_6 déformés. Les pics notés II et III respectivement à 2,52 Å et 2,83 Å correspondent aux longueurs des arêtes O-O des octaèdres TiO_6 . On trouve ensuite à 3,02 Å un pic (IV) caractéristique de la première distance Ti-Ti entre deux centres d'octaèdres liés par arêtes et de distances O-O entre et au sein des octaèdres. Le pic V à 3,56 Å regroupe plusieurs contributions : une distance Ti-O impliquant les atomes d'oxygène constituant les sommets des octaèdres et les atomes de titane au centre des octaèdres, et une distance Ti-Ti entre deux centres d'octaèdres liés par sommets (contribution majoritaire). Les pics notés VI et VII positionnés à 3,74 Å et 4,03 Å correspondent respectivement aux distances Ti-Ti entre les deux octaèdres liés par sommet au centre de la maille et à une distance Ti-O entre deux octaèdres qui ne sont plus liés directement. Pour les valeurs de r plus importantes, il devient difficile d'identifier toutes les distances à cause du grand nombre de contribution pour chaque pic de la PDF comme l'atteste la complexité des PDF partielles.

Enfin, la variété anatase est tétragonale et cristallise avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ (n°141). La structure de l'anatase peut être décrite par des enchaînements d'octaèdres uniquement liés par arêtes. On distingue alors des rubans d'octaèdres qui zigzaguent de façon complexe le long de la direction [111] et qui sont liés entre eux par les arêtes des octaèdres, comme illustré dans la Figure 59. Il est à noter que les arêtes partagées par les octaèdres ne sont pas opposées comme dans le cas du rutile, ce qui explique que les octaèdres « zigzaguent ». Au sein de la structure, les octaèdres sont très déformés mais les liaisons Ti-O sont de longueurs très proches. L'anatase peut être considéré comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres partageant 4 arêtes entre eux. Il est intéressant de noter que la brookite est structuralement très proche de l'anatase. En effet, les deux structures sont constituées de couches d'octaèdres identiques mais qui s'empilent de façon différentes [105][125]. La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles sont présentées dans la Figure 60.

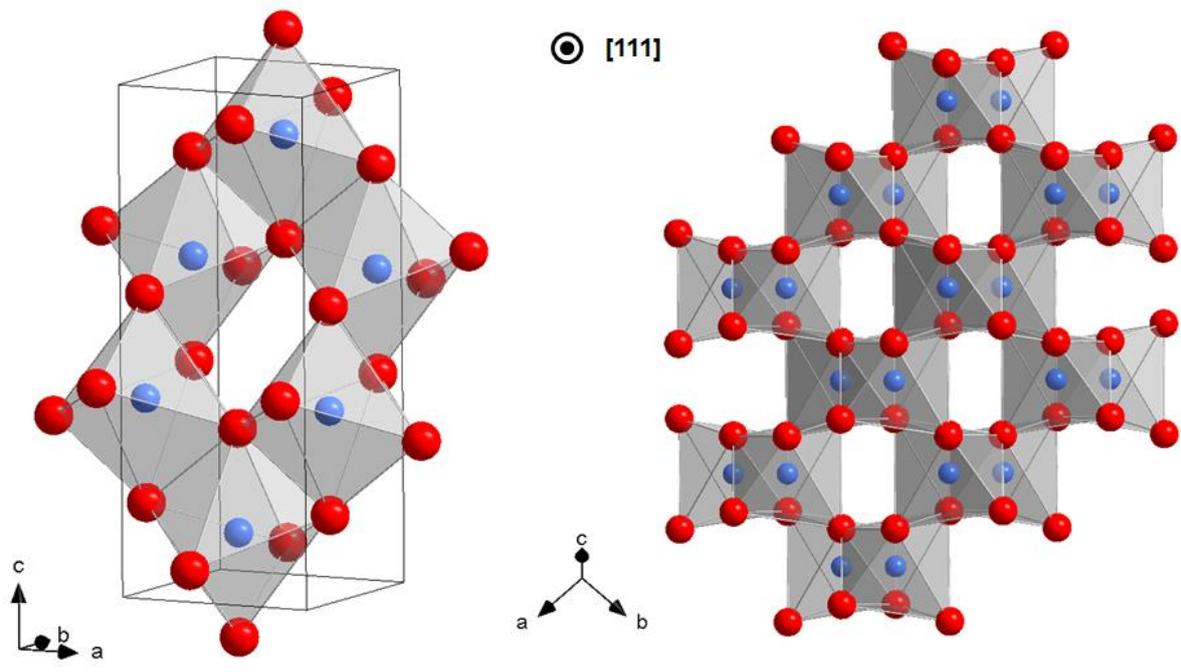


Figure 59 : Enchaînements des octaèdres au sein de la structure de TiO_2 anatase dans les directions [001], [110] et $[\bar{1}10]$ avec en bleu les cations Ti^{4+} et en rouge les anions O^{2-} .

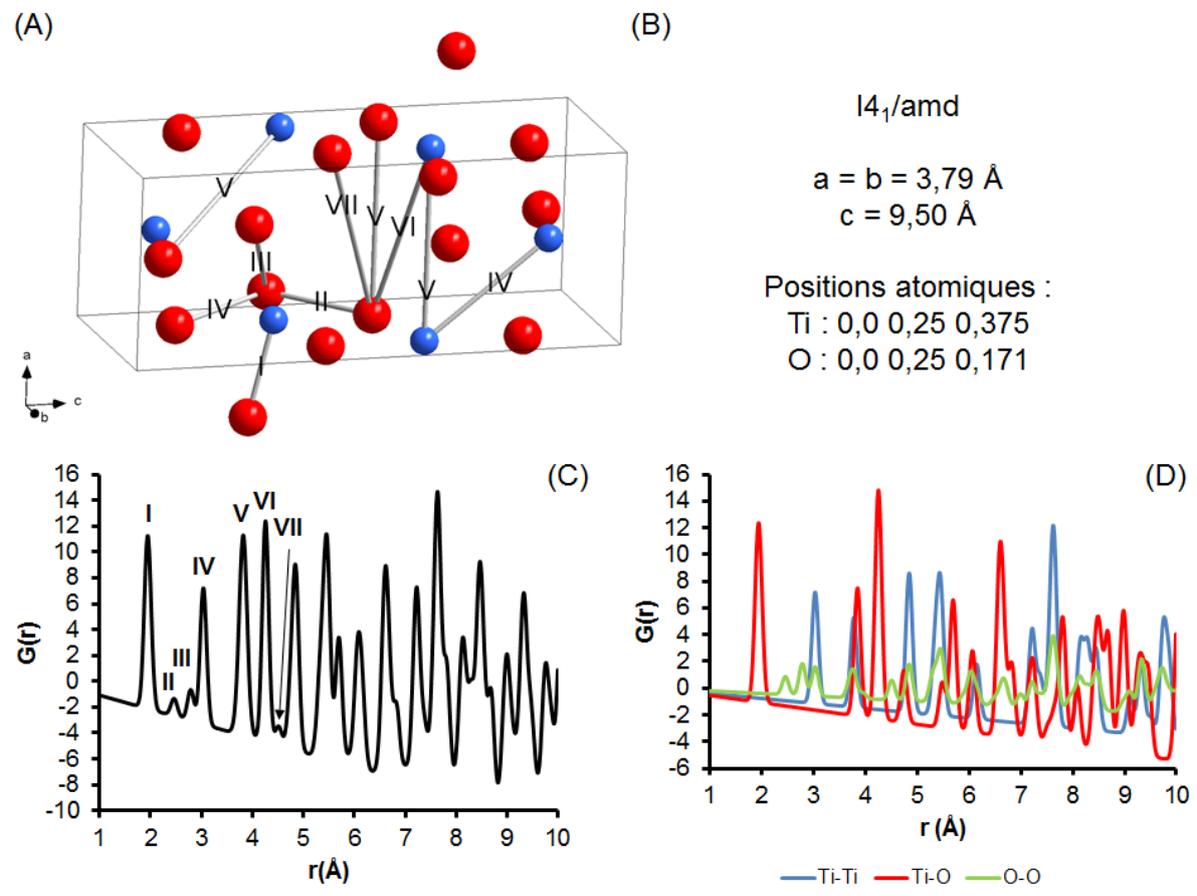


Figure 60 : A) Représentation de la maille tétragonale de TiO_2 anatase et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF théorique totale et (D) PDF théoriques partielles.

Le premier pic observé sur la PDF à 1,95 Å correspond aux longueurs des liaisons chimiques Ti-O constituant les octaèdres TiO_6 . Les pics II, III et IV respectivement à 2,47 Å, 2,80 Å et 3,04 Å correspondent aux longueurs des arêtes O-O constituant les octaèdres TiO_6 déformés. Le pic IV correspond également aux distances Ti-Ti entre deux centres d'octaèdres liés par arêtes. On remarque dans la Figure 59 que les octaèdres forment une couronne déformée. Les pics V, VI et VII respectivement à 3,83 Å, 4,26 Å et 4,54 Å sont attribuées aux distances Ti-Ti, Ti-O et O-O reliant les octaèdres opposés dans cette couronne. Le pic V correspond aussi à une contribution d'une distance Ti-O entre deux octaèdres liés par arêtes. La description de la PDF devient ensuite plus complexe.

III.3.2. Résultats

La Figure 61 présente le diffractogramme de l'échantillon ainsi que la PDF expérimentale obtenue à partir des données de diffusion totale des rayons X.

Le diagramme de DRX présente uniquement de très larges dômes typiques d'un échantillon amorphe. Concernant la PDF, les oscillations de faibles intensités observées aux très faibles r sont majoritairement dues à des petites imperfections dans la correction des données et à la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max} = 17,2 \text{ \AA}$. Elles sont habituellement observées sur les PDF expérimentales. On observe ensuite un premier intense positionné à environ 1,90 Å, ce qui est typique des longueurs de liaison Ti-O observées dans tous les polymorphes. Elle présente un amortissement très rapide correspondant à une perte de cohérence structurale estimée à environ 12 Å. Cette faible longueur de corrélation pourrait également être compatible avec un réseau amorphe. Cependant, contrairement au cas du verre, les pics de la PDF sont relativement fins notamment dans la région de 3 à 9 Å ce qui suggère un ordre à moyenne distance relativement bien défini et donc des particules plutôt cristallisées mais de dimension extrêmement faible.

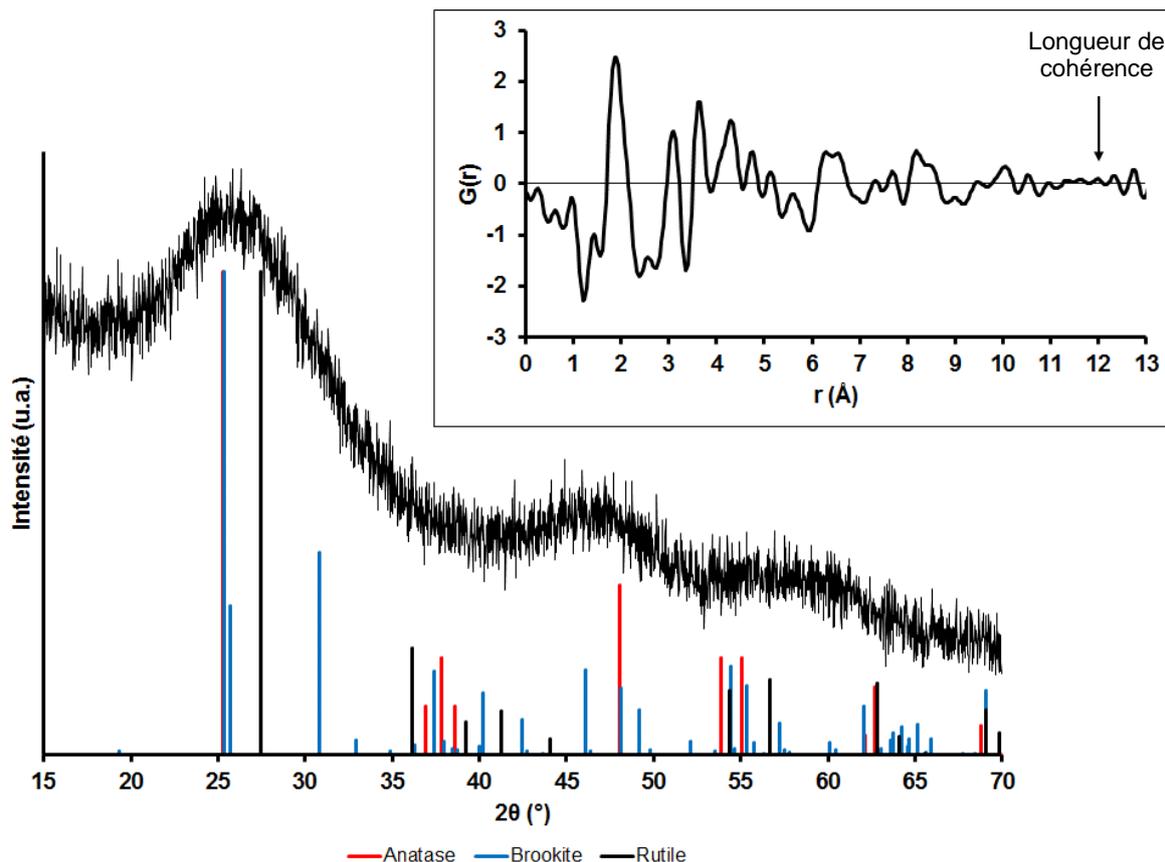


Figure 61 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu par chauffage microonde à 75°C pour une durée de 30 min à partir d'un mélange de TiCl_4 et d'éther dibenzyle avec un rapport (éther :Ti) de (3:1). Insert : PDF expérimentale.

III.3.2.1. Analyse structurale par affinement de Rietveld

Le diffractogramme présente des dômes très larges rendant impossible l'identification de phase de façon classique. Nous avons donc réalisé dans un premier temps des affinements de Rietveld en partant des trois polymorphes de TiO_2 et en fixant les positions atomiques et les paramètres de maille afin de vérifier si le diagramme pourrait être expliqué par l'un ou l'autre des polymorphes en jouant uniquement sur l'effet de taille et sur la présence de micro-déformations. Les Figure 62 a), b) et c) présentent les résultats des affinements obtenus. Pour chacun des affinements réalisés, l'accord entre les données calculées et expérimentales n'est pas bon. Cependant, nous observons que dans le cas de la brookite la forme et la position du premier dôme à $2\theta = 26^\circ$ sont plutôt bien décrites. L'enveloppe globale est également mieux décrite avec la brookite qu'avec les autres polymorphes.

Nous avons donc cherché à déterminer si une structure de type brookite déformée pouvait mieux expliquer les données expérimentales. Pour cela, nous avons réalisé un affinement de Rietveld en affinant cette fois-ci également les paramètres de mailles, les positions atomiques

restant fixées. Le résultat de l'affinement est présenté sur la Figure 62 d) et les paramètres affinés sont donnés dans le Tableau 16 . On observe que l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé est meilleur et raisonnable ($\chi^2 = 1,30$). Le taux de micro-déformation est très important (6%) et la taille est très faible (1,4 nm). On observe un allongement relativement important de la maille selon l'axe a (+17,9 %) et une contraction plus faible selon les axes b (-4,4%) et c (-2,1%). Nous avons réalisé le même type d'affinement avec les modèles anatase et rutile mais ceux-ci ont conduit à des paramètres de maille irréalistes sans pour autant mieux décrire le diagramme expérimental. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la structure de la phase intermédiaire est plus proche de la brookite que des autres polymorphes. Les paramètres donnés dans le Tableau 16 sont ceux qui ont été utilisés lors des affinements des échantillons biphasés présentés dans la partie précédente (III.2.2).

On voit bien ici les limites de la méthode de Rietveld pour l'étude structurale d'un échantillon constitué de nanocristaux si petits. La méthode de la PDF est ici clairement plus appropriée.

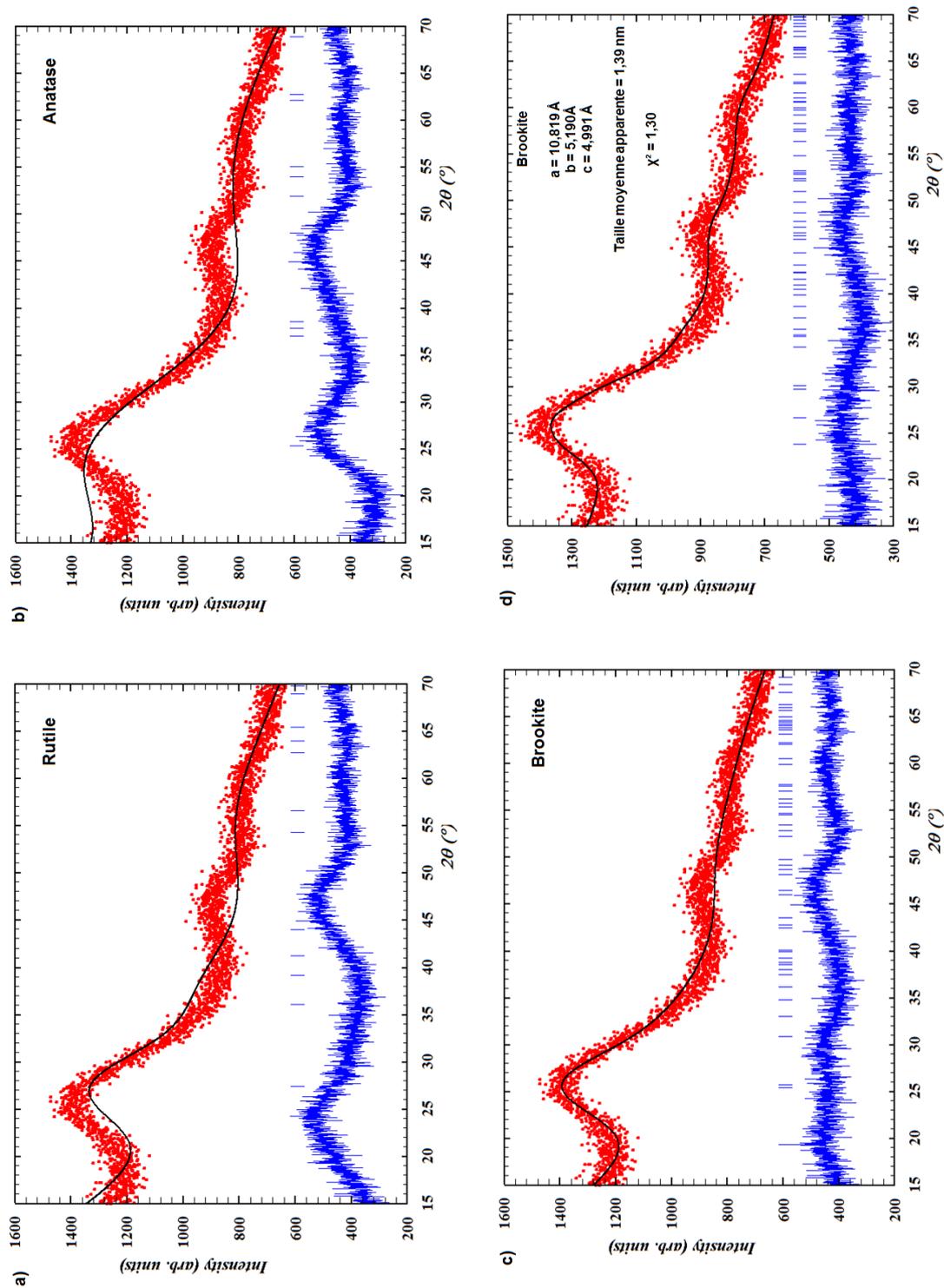


Figure 62 : Affinements de Rietveld de l'échantillon de TiO₂ préparé à 75°C sur une durée de 30 min à partir d'un mélange de TiCl₄ et de Bn₂O dans un rapport molaire de (3:1) calculés avec un modèle structural rutile a), anatase b) et brookite c) en fixant les paramètres de maille ou d) avec un modèle structural brookite déformé.

Tableau 16 : Résultats de l'affinement de type Rietveld réalisé avec le modèle brookite déformé.

Paramètres	Affinés	Brookite	Ecart
Paramètre de maille a	10,819 Å	9,18 Å	+17,9 %
Paramètre de maille b	5,190 Å	5,43 Å	-4,4%
Paramètre de maille c	4,991 Å	5,10 Å	-2,1%
Micro-déformation	6,0%	/	/
Taille	1,39 nm	/	/
Qualité (χ ²)	1,30	/	/

III.3.2.2. Analyse structurale par la méthode de la PDF

La PDF expérimentale a été affinée avec les modèles structuraux du rutile, de l'anatase et de la brookite à l'aide de PDFfit [99]. La taille des particules a été fixée à 15 Å dans chacun des cas. Les paramètres affinés sont les paramètres de maille, les positions atomiques, les facteurs de déplacement atomique et le facteur d'échelle. Les résultats des affinements sont présentés dans la Figure 63 et regroupés dans le Tableau 17. Les différents affinements simulent relativement bien les deux premiers pics de la PDF expérimentale en termes de position, néanmoins pour les distances supérieures à 3,2 Å l'accord entre la PDF expérimentale et les PDF calculées se dégrade fortement. Cette observation indique alors que cette phase contient certainement des unités octaédriques TiO_6 mais probablement très déformées. Seul le modèle basé sur la brookite semble ne pas trop s'écarter des données expérimentales et pouvoir décrire approximativement le massif de pics observé entre 3,4 Å et 6 Å. Cette observation suggère que l'enchaînement des premiers octaèdres pourrait s'approcher de celui présent dans la brookite. Les pics visibles entre 6,0 Å et 7,0 Å sont relativement bien décrits par les modèles anatase et brookite. Au-delà de 9 Å, l'accord est mauvais pour tous les modèles. Les paramètres structuraux affinés en partant du rutile et de l'anatase restent relativement proches des valeurs des systèmes périodiques (au maximum 5 % de différence). En partant de la brookite, de façon similaire aux résultats de l'affinement de Rietveld du paragraphe précédent, on observe un allongement relativement important de la maille selon l'axe a (+10,6 %) et légère une contraction selon les axes b (-0,5%) et c (-2,2%). L'affinement réalisé avec le modèle structural de la brookite déformé permet d'obtenir le meilleur résultat ($R_w = 0,36$), bien qu'encore trop éloigné de la structure réelle des nanoparticules composant la phase intermédiaire. Il est néanmoins une base de départ intéressante pour construire le modèle structural dans le paragraphe suivant (III.3.3). Notons également que ces résultats supportent le fait d'avoir utilisé le modèle de type brookite pour simuler la phase intermédiaire présente dans les échantillons biphasés au cours des affinements dans la partie précédente (III.2.2).

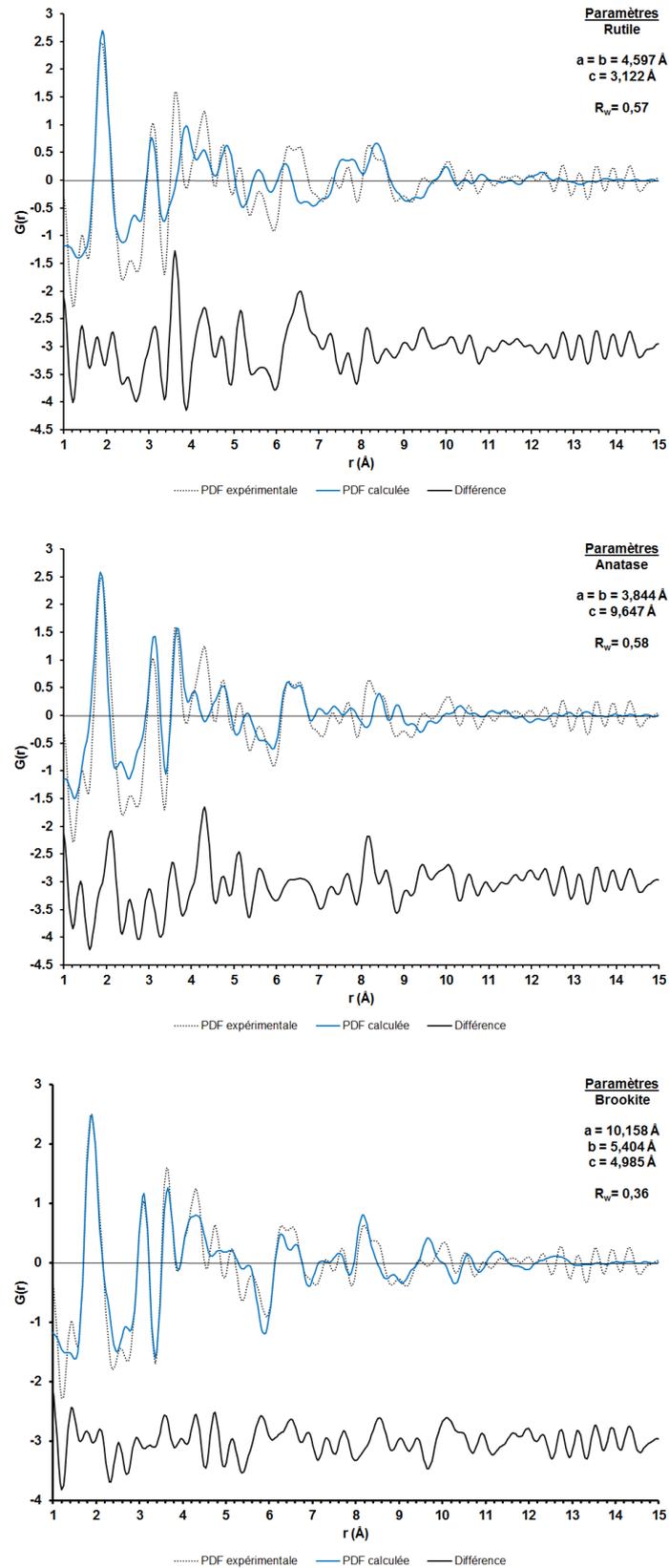


Figure 63 : Affinement de de la PDF expérimentale de l'échantillon de TiO_2 préparé à 75°C avec une durée de 30 min à partir d'un mélange de TiCl_4 et de B_2O_3 dans un rapport molaire (éther:Ti) de (3:1) avec un modèle structural rutile, anatase et brookite.

Tableau 17 : Résultats des affinements de la PDF en fonctions du modèle structural utilisé. *La taille des particules est fixée à 15 Å.

Paramètres	Modèle 1			Modèle 2			Modèle 3		
	Affinés	Rutile	Ecart	Affinés	Anatase	Ecart	Affinés	Brookite	Ecart
Paramètre de maille a	4,597 Å	4,60 Å	<0,1%	3,844 Å	3,79 Å	+1,4%	10,158 Å	9,18 Å	+10,6%
Paramètre de maille b	4,597 Å	4,60 Å	<0,1%	3,844 Å	3,79 Å	+1,4%	5,404 Å	5,43 Å	-0,5%
Paramètre de maille c	3,122 Å	2,96 Å	+5,5%	9,467 Å	9,50 Å	-0,3%	4,985 Å	5,10 Å	-2,2%
Taille	15,0 Å*	/	/	15,0 Å*	/	/	15,0 Å*	/	/
Qualité (Rw)	0,57	/	/	0,58	/	/	0,36	/	/

III.3.3. Modélisation

Enfin, intéressons-nous maintenant à la construction de modèles structuraux de la phase intermédiaire de TiO₂.

Nous avons montré précédemment que la structure de la phase intermédiaire présentait plus de ressemblances avec la variété brookite qu'avec les autres polymorphes de TiO₂. Nous nous sommes donc basés sur un modèle initial avec une structure brookite de nanoparticule sphérique de 7,5 Å de rayon. Comme précisé dans le chapitre Matériel et méthodes, nous avons fixé une contrainte sur la valence du titane pour l'optimisation. Nous avons donc décoré les cations Ti⁴⁺ avec des oxygènes afin que la contrainte de leur valence puisse être satisfaite sans induire de trop fortes distorsions structurales de surface. A partir de ce modèle, les positions atomiques ont été optimisées à l'aide du programme NanoPDF [103] pour ajuster la PDF du modèle à la PDF expérimentale en pénalisant les écarts de valence du titane par rapport à la valence idéale de (+4).

Les comparaisons entre les PDF calculées à partir des modèles initial et optimisé et la PDF expérimentale sont présentées dans la Figure 64. On observe tout d'abord que l'accord entre la PDF calculée à partir du modèle initial et la PDF expérimentale n'est pas bon, confirmant que le modèle initial construit à partir de la structure du système périodique n'est pas compatible avec les données expérimentales. En revanche, la PDF calculée à partir du modèle optimisé présente un bon accord avec la PDF expérimentale, le modèle obtenu est donc compatible avec les données expérimentales. Le modèle que nous avons construit permet donc d'expliquer la PDF expérimentale caractéristique de la phase intermédiaire. Il présente des octaèdres TiO₆ qui semblent néanmoins très déformés et les réseaux anioniques et cationiques semblent présenter du désordre de position. Les rubans d'octaèdres caractéristiques de la brookite sont tout de même maintenus. Des essais similaires ont été réalisés à partir de modèles construits à partir de l'anatase et du rutile et ont conduit à l'obtention de structures irréalistes.

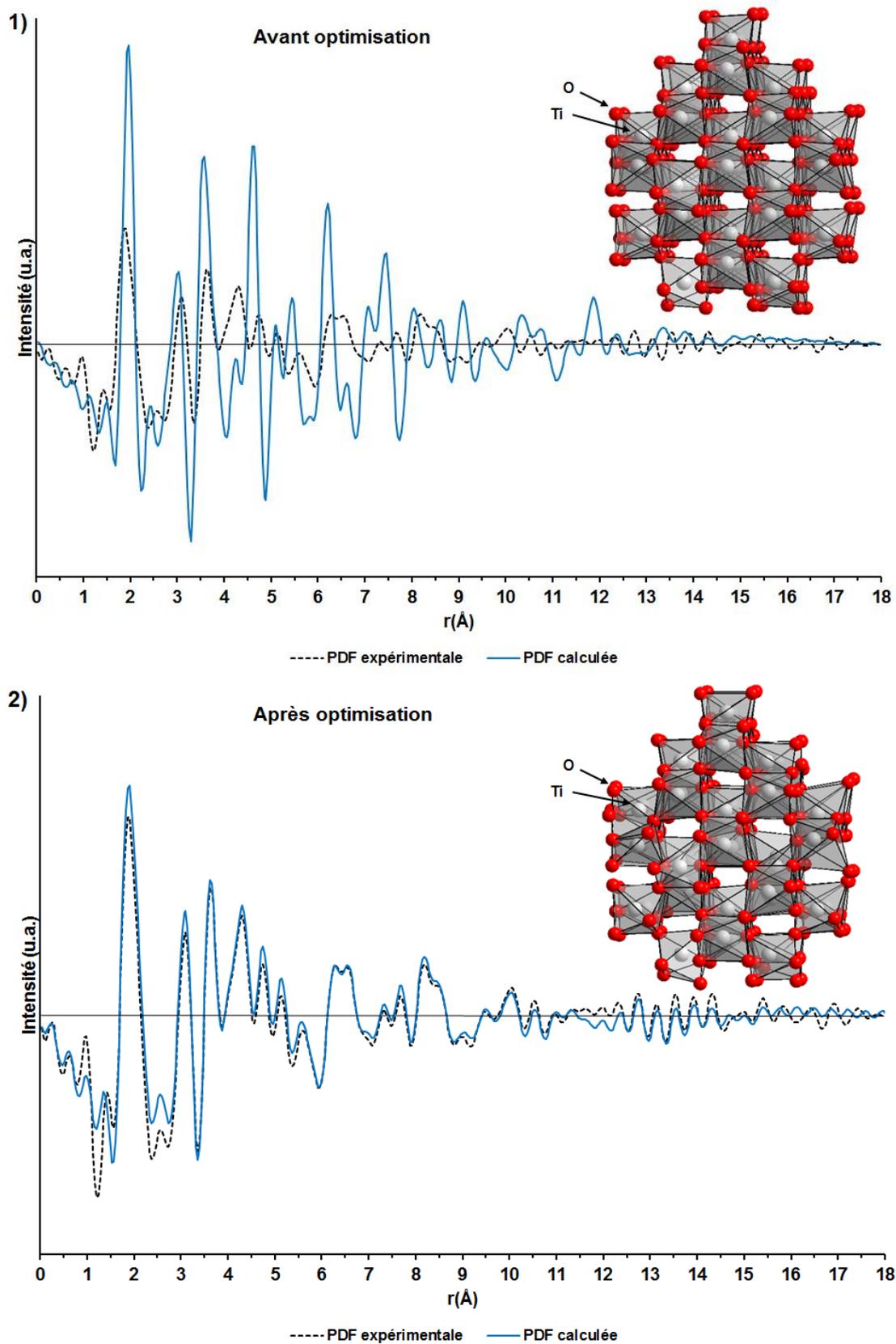


Figure 64 : Comparaison de la PDF expérimentale de l'échantillon de TiO_2 brookite avec la PDF calculée avant optimisation (1) et après optimisation (2). Modèle de nanoparticules sphérique de 14 Å correspondant à la PDF calculée avant (1) et après optimisation (2). Modèles : En blanc les atomes de titane et en rouge les oxygènes.

Afin d'investiguer plus en détails les modifications structurales, nous nous sommes intéressés à l'évolution des PDF partielles avant et après optimisation. Elles sont représentées sur La Figure 65.

La PDF partielle Ti-Ti présente des pics larges mais conserve globalement la même enveloppe. On note que les pics à 3,5 Å et 3,8 Å se sont splittés en trois pics à 3,6 Å, 4,0 Å et 4,3 Å. Le sous-réseau cationique présente donc un certain désordre de position. La PDF partielle Ti-O présente des pics larges et conserve la même enveloppe également. L'évolution du premier pic à 1,97 Å correspondant aux longueurs des liaisons Ti-O est intéressante. Il se splitte en deux pics à une distance plus courte (1,87 Å) et plus longue (2,08 Å) (Figure 65-3) indiquant une déformation importante des octaèdres. A partir de de la mesure des aires intégrées de chaque pic (Figure 66-1), nous avons obtenu ($Aire_{pic2}/Aire_{pic1} = 0,54$, c'est-à-dire un rapport d'environ (2/3):(1/3). Cette information suggère alors que les octaèdres TiO_6 pourraient être allongés, comme illustré dans la Figure 66-2, correspondant ainsi à 2 liaisons Ti-O plus longues (2.08 Å) et quatre liaisons Ti-O plus courtes (1,87 Å). La PDF partielle O-O présente des pics très larges attestant d'un désordre de position plus important du sous-réseau anionique.

La structure des nanoparticules de la phase intermédiaire pourrait donc être expliquée par une structure de type brookite très désordonnée avec des octaèdres TiO_6 allongés.

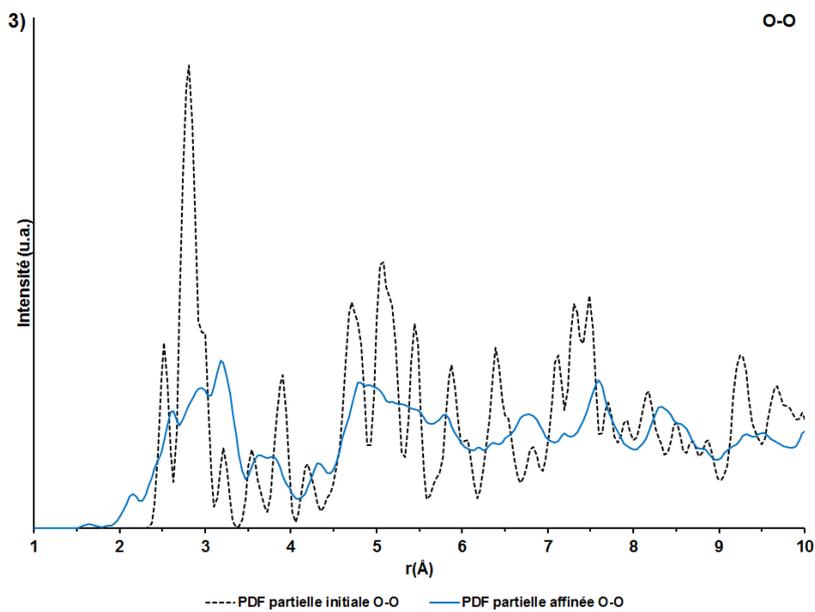
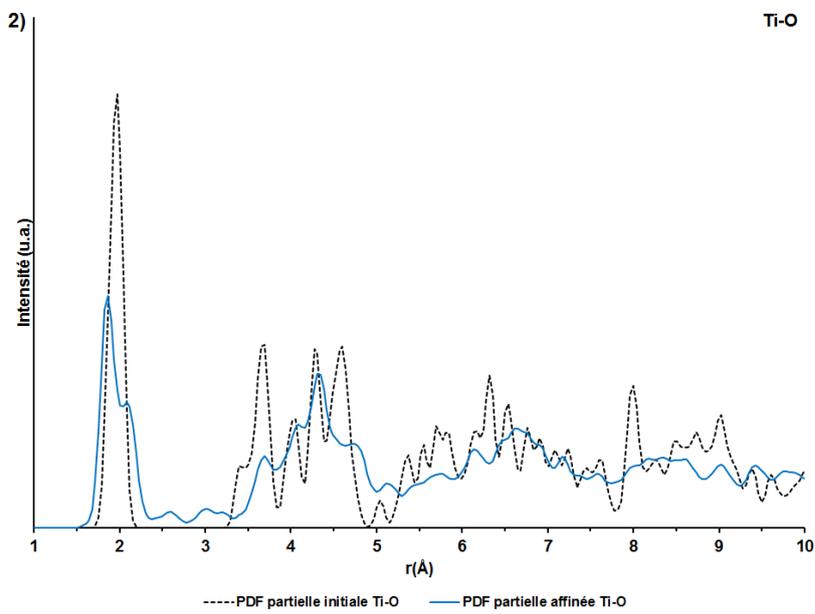
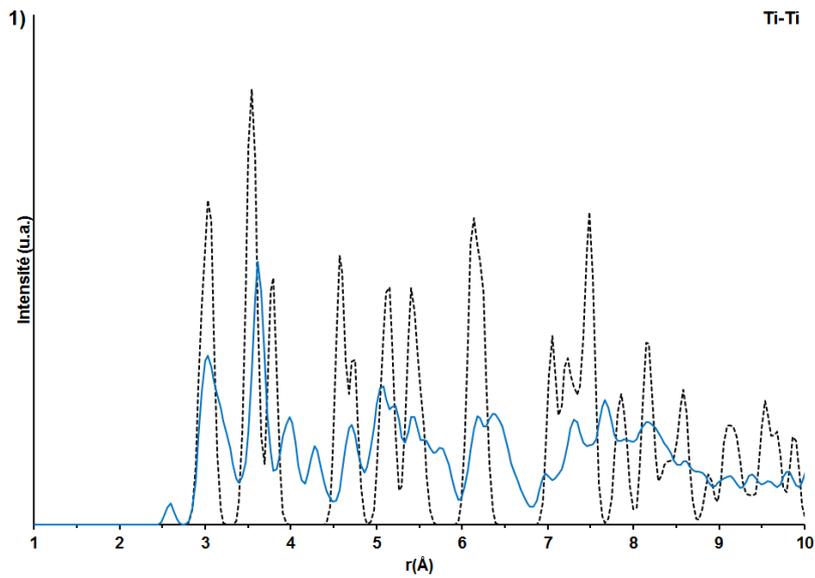


Figure 65 : PDF partielles Ti-Ti (1) Ti-O (2) et O-O (3) calculées à partir du modèle optimisé pour la phase intermédiaire.

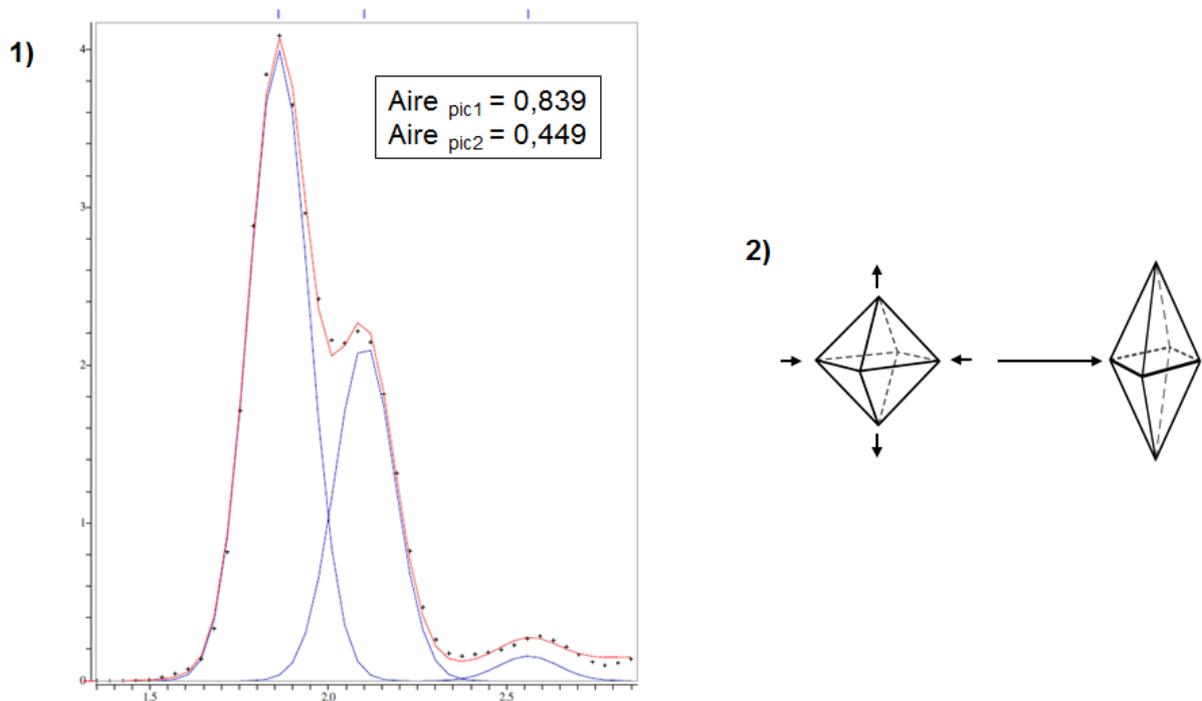


Figure 66 : 1) Mesure des aires intégrées du pic correspondant aux liaisons Ti-O. 2) Déformation potentielle des octaèdres dans la structure.

III.4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons revisité la synthèse de nanoparticules de TiO_2 à partir de la réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane (IV) et nous avons développé une méthode originale basée sur l'étherolyse du tétrachlorure de titane (IV) par l'éther dibenzylique. Des nanocristaux d'anatase de faible taille (4 nm - 8 nm) ont été synthétisés dans chacun des cas.

Les deux systèmes chimiques présentent des similitudes. Nous avons montré que le rapport molaire du solvant donneur d'oxygène et du titane était un paramètre important pour contrôler la taille et la morphologie des particules. En effet, de faibles rapports molaires d'alcool ou d'éther favorisent la formation de chloroalcoxydes intermédiaires, typiquement $\text{TiCl}_3(\text{OBn})$, qui sont très actifs par rapport aux réactions de condensation conduisant à la formation efficace de TiO_2 anatase. Néanmoins, nous avons mis en évidence que la formation des nanocristaux s'accompagnait systématiquement de la formation sous régime cinétique d'une phase intermédiaire caractérisée par des nanoparticules faiblement cristallisées de très faible taille. Sa conversion en anatase nécessitant des températures élevées ou des temps de traitement longs, un grossissement des particules est inévitable. En travaillant à basse température, il nous a été possible d'isoler cette phase intermédiaire et d'étudier finement sa structure par DRX et par la méthode de la PDF.

L'étude par affinement de Rietveld et l'analyse des fonctions de distribution de paires atomiques nous ont permis de montrer que la structure de cette phase était plus proche de la structure brookite que des structures rutilite ou anatase. Enfin, grâce à une approche par modélisation, nous avons montré que la structure des nanoparticules de la phase intermédiaire pourrait être expliquée par une structure de type brookite très désordonnée avec des octaédres TiO_6 allongés.

Chapitre IV. Synthèse et étude structurale de nanocristaux de dioxyde d'étain

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nanocristaux de dioxyde d'étain de faible taille, au mécanisme de formation des nanocristaux dans le mélange réactionnel et enfin à leur étude structurale.

Le dioxyde d'étain (IV), ou oxyde stannique, est un semi-conducteur de type-n à large gap (3,6 eV à 300 K) présentant des caractéristiques uniques [126]. Il possède des propriétés électriques, optiques et électrochimiques très intéressantes qui ont conduit à son utilisation en tant que capteur à gaz [127], catalyseur de réaction d'oxydation [128] ou encore conducteur électrique transparent [129].

La forme minérale de SnO₂ est la cassitérite, qui cristallise selon une structure de type rutile. C'est la seule variété stable à pression atmosphérique. En revanche, un polymorphisme étendu de SnO₂ est observé avec la pression à température ambiante [130]. A partir de 11,8 GPa la phase rutile se transforme en phase de type CaCl₂ (système orthorhombique, groupe d'espace Pnnm). Une autre transition est ensuite observée uniquement sous des conditions non hydrostatiques à partir de 12 GPa vers une phase de type α-PbO₂ (système orthorhombique, groupe d'espace Pbcn). Néanmoins, cette transition n'est pas complète à 21 GPa, pression à partir de laquelle les deux phases subissent une dernière transformation pour finalement adopter une structure cubique (groupe d'espace Pa $\bar{3}$).

Les méthodes de synthèse de nanoparticules de SnO₂ sont nombreuses dans la littérature [131]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à différentes méthodes sol-gel. Les deux premières que nous avons testées sont basées sur des méthodes de synthèse de nanoparticules de ZrO₂ développées au laboratoire que nous avons essayées de transposer au cas de SnO₂. Il s'agit de la réaction de l'alcool benzylique en présence ou non d'anisole et d'hydroxyde de sodium sur l'adduit d'isopropoxyde d'étain (IV) et d'isopropanol, et de la synthèse à l'interface d'une phase aqueuse alcaline et d'une phase organique, ou « dual-phase », basée sur l'utilisation d'une phase organique contenant d'un adduit d'isopropoxyde d'étain (IV) et d'isopropanol stabilisé par l'acide oléique dissous dans le toluène et d'une phase aqueuse alcaline. Dans les deux cas, il n'a pas été possible de produire de nanocristaux de SnO₂. La première méthode a conduit à l'obtention d'un mélange biphasé de SnO et de SnO₂ micrométrique en l'absence de soude, et uniquement de SnO micrométrique en présence de soude. La seconde méthode n'a pas permis de récupérer de particules. Nous ne présenterons donc pas ces méthodes dans ce manuscrit.

Les trois méthodes suivantes sont basées sur des résultats récents décrivant l'obtention de nanoparticules de SnO₂ à partir de la réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV) couplée à un traitement solvothermal, décrite par Pinna *et al.* [63], de la réaction de

l'alcool benzylique ou de sur le tétrachlorure d'étain (IV) à température modérée proposée par Ba *et al.* [68] et de la réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure d'étain (IV) également, proposée par Aboulaich *et al.* [72]. Nous rappelons dans la première partie de ce chapitre les résultats principaux de ces différents travaux afin de positionner notre démarche.

IV.1. Rappels bibliographiques

IV.1.1. Réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV)

Dans leurs travaux, Pinna *et al.* proposent une méthode par voie sol-gel non-aqueuse basée sur la réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV) couplée à un traitement solvothermal [63]. A partir d'un mélange à 0,061 mol.L⁻¹ en étain, chauffé à 220°C pour une durée de 48 h, ils sont parvenus à synthétiser des nanocristaux de SnO₂ de taille avoisinant 2 nm. Nous reproduisons sur la Figure 14 leurs principaux résultats de DRX et de MET.

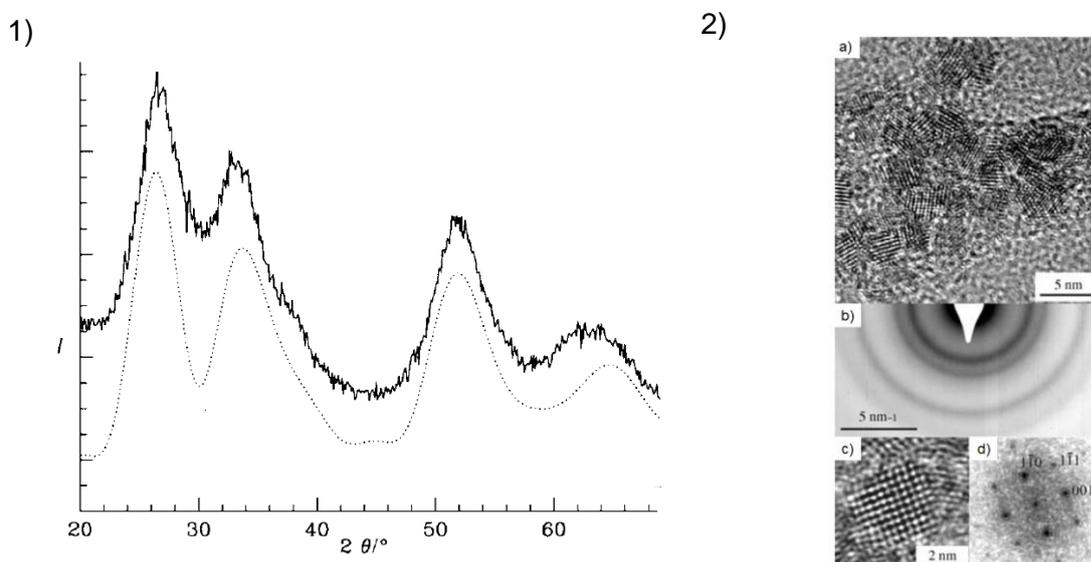
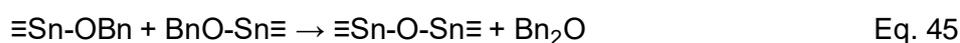


Figure 67 : 1) Diagramme de DRX de l'échantillon obtenu par traitement solvothermal d'un mélange d'alcool benzylique et de *tert*-butoxyde d'étain (IV) 2) a) Micrographie de MET haute résolution de nanocristaux de SnO₂ b) Cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire, c) Micrographie MET haute résolution d'un nanocristal isolé, d) Transformée de Fourier ou spectre de puissance correspondante. Reproduction de [63].

Selon eux, la formation du réseau oxyde s'opère *via* un mécanisme classique d'élimination d'éther :



Bien que très coûteuse, cette procédure est relativement simple à mettre en place et permet d'obtenir des nanoparticules de très faible taille et bien cristallisées. Elle requiert néanmoins des températures de synthèse élevées et des durées de traitement longues afin d'activer les réactions sol-gel par élimination d'éther. L'utilisation d'un système chimique très dilué semble également nécessaire pour obtenir des particules de faible taille.

IV.1.2. Réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV)

Cette procédure de synthèse est décrite en détail par Ba *et al.* [68] [84]. Elle consiste à faire réagir un large excès d'alcool benzylique BnOH sur du tétrachlorure d'étain SnCl₄. A partir d'un mélange à 0,425 mol.L⁻¹ en étain chauffé à 100°C pendant 24 h puis à 110°C pendant 6 h, les auteurs obtiennent des nanocristaux de SnO₂ de tailles comprises entre 3 et 6 nm. Les principaux résultats de DRX et MET sont reproduits dans la Figure 68.

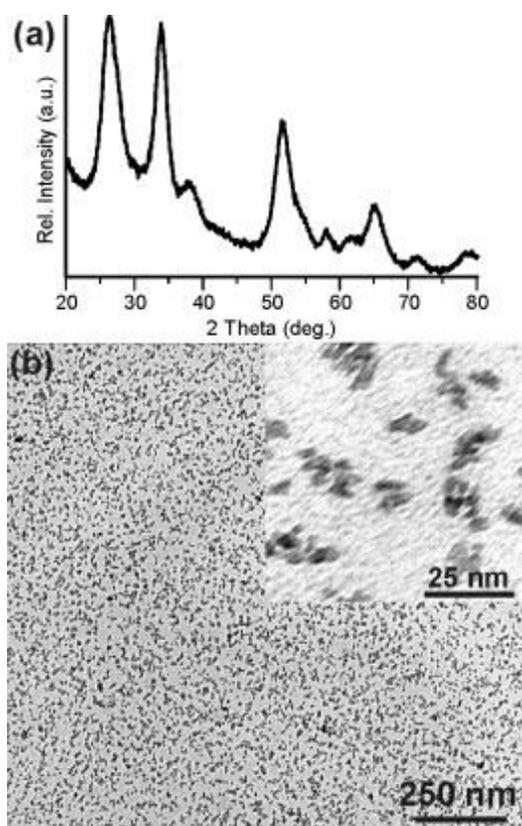
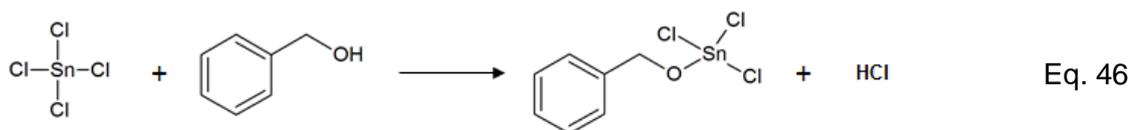


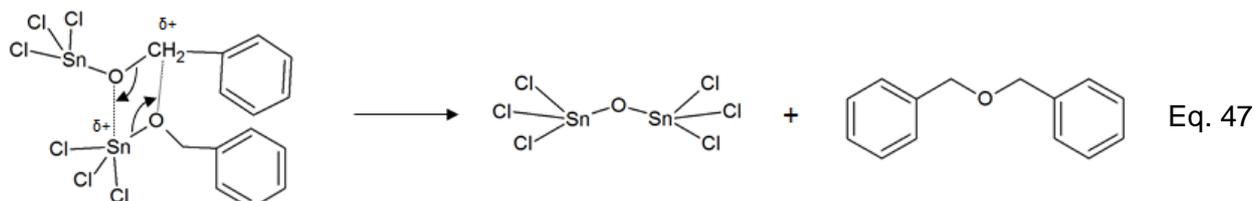
Figure 68 : (a) Diagramme de DRX et (b) Micrographie de MET (insert : Zoom sur quelques nanocristaux) des nanocristaux de SnO₂ synthétisés à partir d'un mélange de SnCl₄ et d'alcool benzylique. Reproduction de [68].

Les auteurs proposent le mécanisme réactionnel suivant [84] :

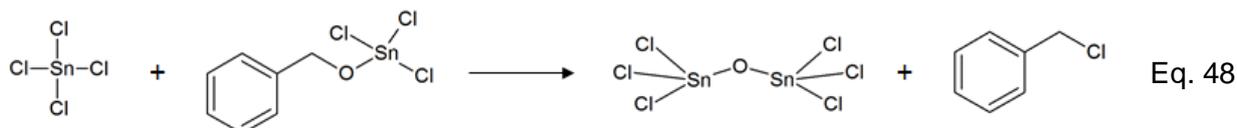
- En premier lieu, les ligands chlorure Cl⁻ sont partiellement échangés par des ligands benzylate ou benzoxyde BnO⁻, ce qui conduit à la formation d'un chloroalcoxyde d'étain et à la production d'acide chlorhydrique HCl (Eq. 46).



- Dans un deuxième temps, le pont Sn-O-Sn est formé par la condensation de deux molécules de chloroalcoxyde d'étain et l'élimination d'une molécule d'éther dibenzyle Bn₂O (Eq. 47).



La liaison Sn-O-Sn peut également être formée par la réaction entre le chloroalcoxyde d'étain et le précurseur de départ SnCl₄ avec élimination de chlorure de benzyle BnCl (Eq. 48).



Un fait remarquable a été relevé par les auteurs à savoir que la quasi-totalité de l'alcool benzylique est transformée en éther dibenzyle alors que celui-ci est présent en large excès et que seulement une petite partie est en théorie nécessaire pour la formation du réseau oxyde. Les auteurs proposent donc que la source secondaire mais majoritaire de consommation de l'alcool benzylique est la conversion des molécules d'alcool benzylique en éther dibenzyle sous l'action catalytique du tétrachlorure d'étain et/ou des nanocristaux de SnO₂. Makowski *et al.* [132] proposent que la conversion de BnOH en Bn₂O puisse être assurée par l'intermédiaire des ligands chlorure présents en surface des nanocristaux de SnO₂ (Figure 69).

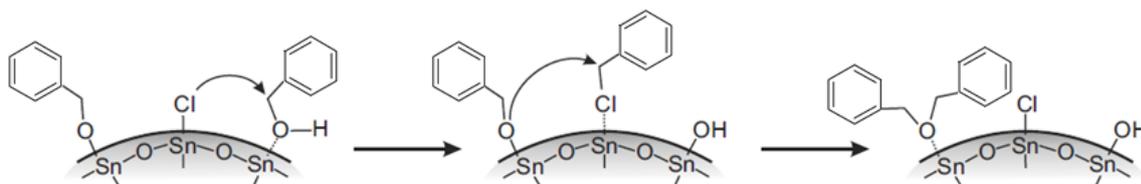


Figure 69 : Mécanisme proposé pour la formation d'éther dibenzyle *via* les ligands chlorure à la surface des cristaux de SnO₂, d'après [132].

Même si les auteurs ne l'évoquent pas, on peut légitimement penser que ce mécanisme, qui induit l'hydroxylation de la surface du catalyseur, peut amener à la libération d'eau dans le milieu. L'eau formée *in situ* serait ainsi susceptible de rendre le procédé sol-gel partiellement hydrolytique.

La consommation inattendue de l'excès d'alcool benzylique a également été reportée dans plusieurs autres cas de synthèses de nanocristaux d'oxyde métallique obtenus par la « voie benzylique » comme par exemple TiO_2 [133], InNbO_4 [134] ou HfO_2 [135] [136] [137], systèmes au sein desquels la formation d'eau a également été mise en évidence. La consommation de l'alcool benzylique et la formation d'eau sont attribuées dans tous les cas à la condensation directe de l'alcool benzylique en éther dibenzylique, catalysée à la fois par les centres métalliques et d'éventuels produits secondaires de réaction (HCl notamment dans le cas des synthèses basées sur l'utilisation de chlorures métalliques). Même s'il n'est à ce jour pas reporté dans la littérature, un phénomène similaire est donc tout à fait envisageable dans le cas de la synthèse de nanocristaux de SnO_2 décrite par Ba *et al.* [68].

IV.1.3. Réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure d'étain (IV)

Cette méthode de synthèse par voie sol-gel non-hydrolytique, décrite par Aboulaich *et al.* [72], est basée sur la réaction de l'éther diisopropylique sur le tétrachlorure d'étain (IV). Les auteurs utilisent un mélange stœchiométrique d'éther diisopropylique et de tétrachlorure d'étain (IV), dilué dans le dichlorométhane en vue d'obtenir une concentration en étain de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Après un traitement solvothérmal de 60 h à 110°C , des nanocristaux de SnO_2 de 4 nm en moyenne sont obtenus avec un très bon rendement. Nous reportons dans la Figure 70-A et -B les principaux résultats de DRX et TEM obtenus dans ces travaux. Il est à noter que la méthode de synthèse utilisée implique que la surface des particules soit décorée de groupements isopropoxyde et chlorure, conférant aux particules une bonne dispersibilité en milieu organique et une forte réactivité (Figure 70 C). Les auteurs précisent que les particules obtenues à l'issue du traitement sont cependant mal cristallisées. Le diffractogramme correspondant (Figure 70-B 110-SnO_2) présente une allure surprenante avec un large dôme à $2\theta = 27^\circ$, que les auteurs attribuent à l'adsorption potentielle de composés organiques, et un pic plutôt fin à $2\theta = 34^\circ$. Une étape de calcination à plus haute température d'au moins 300°C permet de finaliser la cristallisation des particules et de faire disparaître le composé amorphe (Figure 70 B).

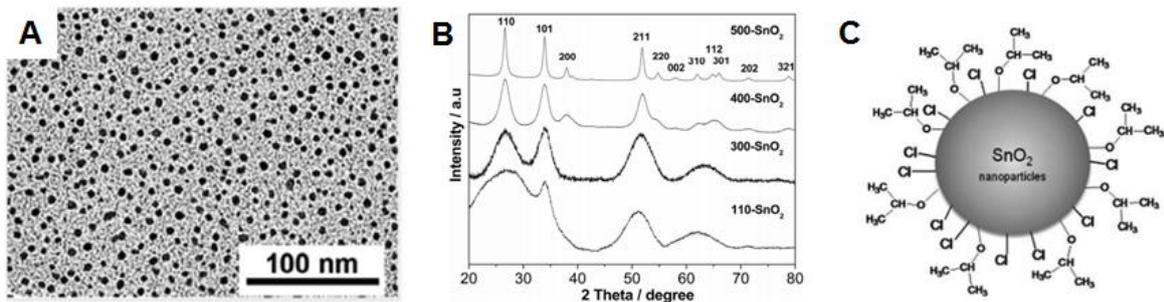


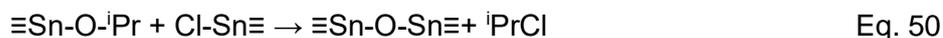
Figure 70 : A - Micrographie de MET de l'échantillon 110-SnO₂ après dispersion et dilution dans le tétrahydrofurane. B - Diagrammes de DRX des poudres sèches obtenues sans calcination (110-SnO₂) et après calcination à 300°C (300-SnO₂), 400°C (400-SnO₂) et 500°C (500-SnO₂), C - Représentation schématique d'une nanoparticule caractéristique de l'échantillon 110-SnO₂, Reproduction de [72].

Le mécanisme de synthèse proposé par les auteurs se déroule en deux étapes, qui consistent en :

- l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) conduisant à la formation de groupement d'isopropoxyde d'étain selon l'équation Eq. 49 :



- la condensation des groupements isopropoxyde et chlorure conduisant à la formation du réseau oxyde conjointement à l'élimination de chlorure d'isopropyle selon l'équation Eq. 50:



Les auteurs suggèrent également que le précurseur d'étain et/ou les nanocristaux catalysent la décomposition thermique du chlorure d'isopropyle en propylène et en acide chlorhydrique, puis la polymérisation du propylène. Les composés organiques évoqués par les auteurs pour expliquer l'allure du diffractogramme de l'échantillon 110-SnO₂ pourraient donc être des produits de la polymérisation du propylène.

IV.2. Synthèse de nanocristaux de dioxyde d'étain

Dans ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement au mécanisme de formation des nanocristaux lors de la synthèse. Nous avons vu précédemment que la formation d'eau lors du processus était envisageable. Afin de pouvoir discuter sans ambiguïté de sa production ou non, nous devons nous assurer au préalable que les solvants que nous utilisons sont bien anhydres. C'est ainsi que la teneur en eau des solvants utilisés pour la préparation des différents mélanges réactionnels a été déterminée par analyse Karl Fisher coulométrique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18. Les solvants utilisés contiennent tous une

quantité négligeable d'eau inférieure à 1 ppm. Nous pouvons donc les considérer comme rigoureusement anhydres.

Tableau 18 : Teneur en eau des différents solvants organiques utilisés lors de la préparation des mélanges réactionnels, déterminée par la méthode Karl Fisher coulométrique.

Solvant	Fournisseur	Teneur en eau
Alcool benzylique anhydre	Sigma Aldrich	0,05 ppm
Ether diisopropylique	Sigma Aldrich	0,07 ppm
Ether dibenzylique	Sigma Aldrich	0,14 ppm
Toluène anhydre	Alfa Aesar	0,21 ppm

IV.2.1. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV)

La procédure que nous proposons ici est adaptée des travaux de Pinna *et al.* [63]. Le protocole de synthèse global est résumé schématiquement dans la Figure 71. Dans une boîte à gants balayée sous air sec, 2,16 g (5,25 mmol) de *tert*-butoxyde d'étain (IV) sont ajoutés dans 15 mL d'alcool benzylique afin d'obtenir une concentration en étain de 0,35 mol.L⁻¹. Le volume limité du système autoclavé et la nécessité d'obtenir suffisamment de poudre pour effectuer l'analyse structurale nous ont contraint de travailler avec une concentration 5 fois plus grande que celle utilisée par Pinna *et al.*[63]. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanocristaux de SnO₂ par réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV).

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
Tert-butoxyde d'étain (IV)	Sn(OC(CH ₃) ₃) ₄ (Sn(O ^t Bu) ₄)	Sigma Aldrich	99,99%
Solvant			
alcool benzylique anhydre	C ₆ H ₅ CH ₂ OH (BnOH)	Sigma Aldrich	99,9%
Lavage, séchage, récupération			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher	-
acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-

Le mélange est ensuite scellé dans un autoclave puis chauffé à 220°C pendant 48h. La récupération du précipité synthétisé se déroule alors en trois étapes :

- (i) la centrifugation du mélange réactionnel à 10000 tours/min,
- (ii) le lavage du précipité isolé avec 15 mL d'éthanol anhydre suivi d'une nouvelle étape de centrifugation à 10 000 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage à l'air pendant 12h.

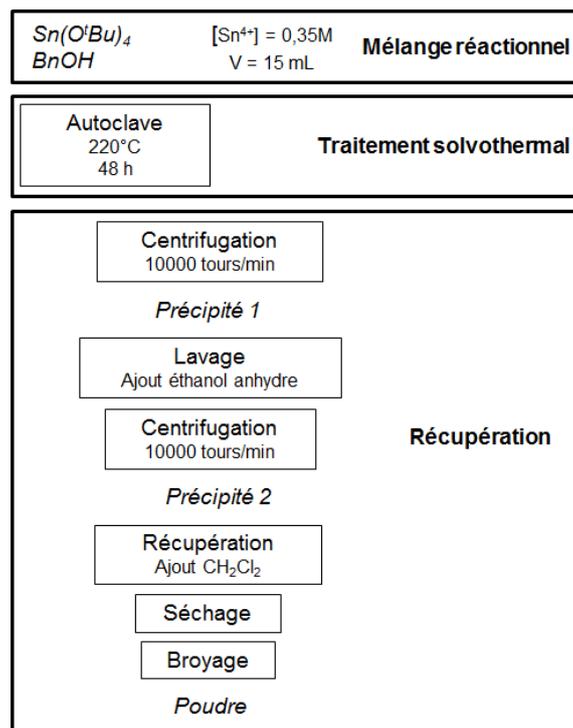


Figure 71 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de SnO_2 à partir du traitement solvothermal d'un mélange d'alcool benzylique et de *tert*-butoxyde d'étain (IV).

Le diffractogramme de l'échantillon obtenu, présenté dans la Figure 72, est caractéristique d'une phase cristalline de SnO_2 rutile, indexé avec la fiche JCPDS 04-003-0649. Les pics de diffraction présentent une largeur relativement faible suggérant une taille de particule relativement importante. C'est attesté par la taille moyenne estimée à 16,6 nm au moyen d'un affinement de type Rietveld. La taille que nous obtenons est largement supérieure à celle obtenue par les auteurs (2 nm) dans le cas d'un système très dilué ($[\text{Sn}^{4+}] = 0,061 \text{ mol.L}^{-1}$). La concentration du milieu en étain a donc eu un effet non négligeable sur le grossissement des particules et leur taille finale.

Le mécanisme réactionnel de formation du réseau oxyde étant basé sur l'élimination d'éther qui nécessite des températures relativement élevées et un temps de traitement plutôt long, on peut donc s'attendre à ce que le contrôle de la taille des cristaux soit difficile. Un paramètre intéressant permettant de réduire la taille des particules est de travailler en système très dilué. Mais réduire la concentration en étain est peu avantageux dans notre cas car avec un volume de réacteur autoclavé limité à 20 mL, la quantité de produit final est fortement impactée. Enfin, le coût du *tert*-butoxyde d'étain (IV) (168 €/5 grammes) est également un facteur limitant si l'on souhaite étudier l'impact des paramètres de synthèse sur la taille et la structure des nanoparticules.

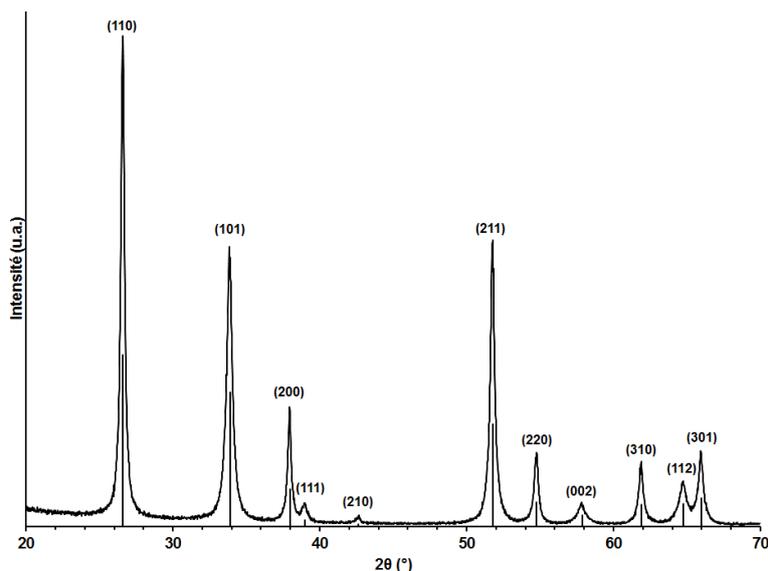


Figure 72 : Diffractogramme de l'échantillon synthétisé à partir d'un mélange de *tert*-butoxyde d'étain (IV) et d'alcool benzylique traité thermiquement à 220°C pendant 48h.

Nous avons par conséquent privilégié dans ce travail les deux autres méthodes de synthèse présentées en début de ce chapitre. En particulier, l'utilisation du tétrachlorure d'étain (IV), précurseur métallique d'un coût plus abordable, permet de travailler à plus basse température, avec des durées de synthèse réduites et donc d'avoir une fenêtre d'action plus large sur les paramètres de synthèse.

IV.2.2. Synthèse par réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV)

Le protocole détaillé ci-dessous est inspiré des travaux de Ba *et al.* [68] présentés dans la première partie de ce chapitre (IV.1.2). Le protocole de synthèse est résumé schématiquement dans la Figure 73. Dans une boîte à gants balayée sous air sec, 10 mmol de tétrachlorure d'étain sont ajoutés à 20 mL d'un mélange d'alcool benzylique anhydre et de toluène dans un réacteur en verre de 30 mL de volume total scellé par un clip et un bouchon en téflon, de telle sorte à obtenir une concentration molaire d'étain dans le milieu de 0,5 mol.L⁻¹. Nous avons choisi de travailler à une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ afin de limiter les quantités de solvant et maîtriser l'impact écologique de la synthèse tout en maintenant la production d'une quantité de poudre suffisante pour la caractérisation. Le tétrachlorure d'étain a été testé sous sa forme anhydre (liquide) et sous sa forme pentahydratée (solide). Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont présentées dans le Tableau 20.

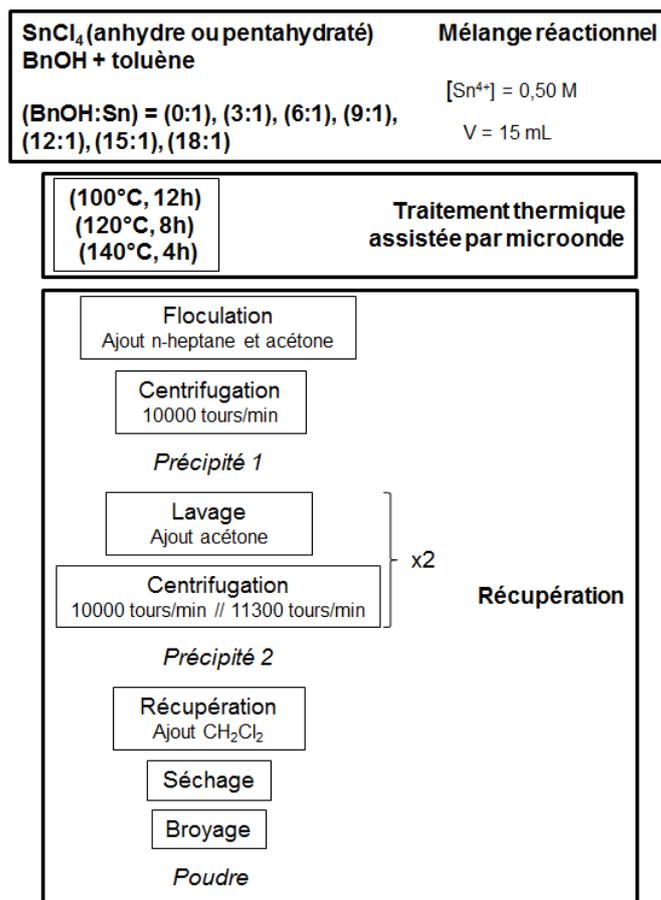


Figure 73 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de SnO₂ à partir d'un mélange d'alcool benzylique et de tétrachlorure d'étain (IV).

Tableau 20 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanocristaux de SnO₂ par réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV).

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseurs métalliques			
Tétrachlorure d'étain anhydre	SnCl ₄	Strem Chemicals	98%
Tétrachlorure d'étain pentahydraté	SnCl ₄ ·5H ₂ O	Acros Organics	98+%
Solvants			
alcool benzylique anhydre	C ₆ H ₅ CH ₂ OH (BnOH)	Sigma Aldrich	99,9 %
Toluène anhydre	C ₆ H ₅ CH ₃	Alfa Aesar	99,8 %
Lavages, récupération, séchage			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher	-
acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-

Différents rapports molaires (BnOH:Sn) ont été testés en jouant sur les proportions d'alcool benzylique et de toluène de manière à maintenir une concentration constante en étain : (3:1), (6:1), (9:1), (12:1), (15:1) et (18:1). Le mélange préparé dans un rapport de (18:1) est

uniquement constitué d'alcool benzylique et de tétrachlorure d'étain. Une synthèse sans alcool benzylique a été réalisée mais uniquement dans le cas du précurseur hydraté. Le mélange réactionnel est transféré dans la chambre du microonde (Monowave 300, Anton Paar) pour être chauffé le plus rapidement possible à la température cible. Trois températures ont été testées : 100°C, 120°C ou 140°C. Comme on le verra plus loin, une période d'induction est observée avant l'apparition d'un précipité dans le milieu. Cette durée est fonction de la température. Les durées de traitement ont donc été ajustées pour chaque température en tenant compte de cette période d'induction afin d'assurer un rendement convenable. Pour une température de 100°C, la durée de synthèse est de 12h, pour 120°C de 8 heures et pour 140°C de 4h. La récupération du précipité blanc synthétisé se déroule en trois étapes :

- (i) la floculation par ajout de 40 mL (double du volume de mélange réactionnel) d'un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1).
- (ii) la centrifugation du mélange précédent et le lavage du précipité obtenu (15 mL d'acétone) avec 2 cycles de 5 minutes à la vitesse de 10000 tours/min puis un dernier de 5 minutes à 11300 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage à l'air pendant 12h.

Le précipité blanc obtenu à l'issue des étapes successives de lavage et de centrifugation est alors collecté avec 15 mL de dichlorométhane et séché à l'air à température ambiante.

IV.2.2.1. Utilisation d'un précurseur d'étain anhydre

Lors de la réaction, on observe que le mélange initial est légèrement jaune et translucide avec un précipité filandreux rouge apparaissant au moment de l'ajout du précurseur d'étain mais disparaissant rapidement avec l'agitation et le chauffage du mélange. Nous n'observons aucun changement du mélange pendant la période d'induction. Au terme de cette période, plus ou moins longue en fonction de la température cible (10 h à 100°C), le mélange se trouble peu à peu et une phase secondaire apparaît sous la forme de gouttes translucides non miscibles qui blanchissent consécutivement à la formation d'un précipité blanc. Le mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape de chauffage et avant centrifugation (sans ajout du mélange antisolvant) est illustré par la photo de la Figure 74 (gauche). Ce dernier est polyphasé avec une phase supérieure organique, jaune et transparente, et une seconde phase liquide inférieure sous la forme d'une suspension aqueuse blanche et enfin une troisième phase solide et blanche qui décante sur le fond du bécher.

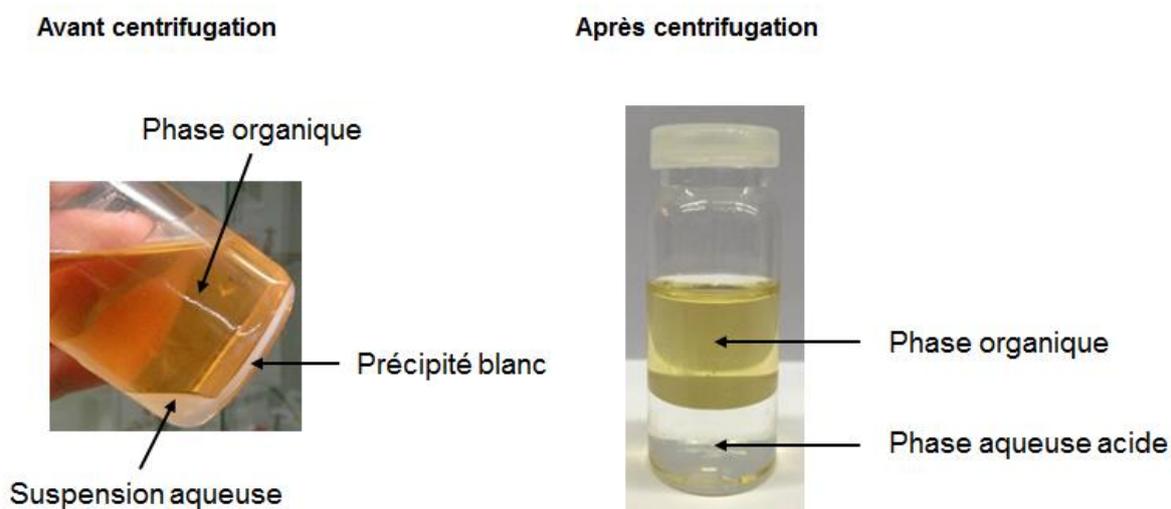


Figure 74 : Mélange réactionnel avant (gauche) et après centrifugation (droite).

Le premier surnageant récupéré après la première étape du lavage (floculation et 1^{ère} centrifugation) est biphasé (Figure 74 (droite)) : on observe une phase supérieure jaune et translucide ainsi qu'une phase inférieure incolore et transparente. Afin de caractériser le surnageant, une goutte de chaque phase présente dans le surnageant est déposée au contact de sulfate de cuivre anhydre. Le test au sulfate de cuivre anhydre est efficace pour détecter la présence d'eau : il est blanc sous sa forme anhydre et vire au bleu au contact de l'eau. Après quelques minutes, on observe que pour la phase supérieure le sulfate de cuivre prend une très légère teinte verte, alors que pour la phase inférieure le sulfate de cuivre prend une couleur bleue/verte très prononcée. Nous mettons ainsi en évidence que la phase la plus dense est bien aqueuse. La couleur bleue/verte intense est caractéristique de la formation de complexes chlorocuprates hydratés. La concentration en ions chlorure de la phase aqueuse est donc élevée et peut s'expliquer par le fait que l'acide chlorhydrique, produit en quantité importante lors de la réaction, se dissout préférentiellement dans la phase aqueuse. Des mesures de pH sont venues confirmer son caractère très acide. La densité plus importante de la phase aqueuse par rapport à la phase organique est également expliquée par la forte teneur en acide chlorhydrique qu'elle contient. Il est important d'indiquer que la très légère teinte verte observée dans le cas de la phase organique est probablement due à la formation de complexes chlorocuprates induit par la faible présence d'ions chlorure Cl^- . De plus, la phase organique contient également une faible proportion d'eau due à la solubilité non-négligeable de l'eau dans cette phase.

Nous nous proposons d'étudier dans la partie suivante l'effet de la température, de la durée de synthèse et du rapport (BnOH:Sn). Le Tableau 21 présente les différentes expériences réalisées dans cette optique.

Tableau 21 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet de la température et de la durée de synthèse et de la profusion d'alcool sur la formation et la taille des nanocristaux de SnO₂ par alcoolyse du tétrachlorure d'étain.

Précurseur	Concentration	Rapport (BnOH:Sn)	Température	Durée
SnCl ₄	0,5 mol.L ⁻¹	(18:1)	140°C	4 h
		(15:1)		
		(12:1)		
		(9:1)		
		(6:1)		
		(3:1)		
		(18:1)	120°C	8 h
		(9:1)		
		(18:1)	100°C	12 h
		(15:1)		
		(12:1)		
		(9:1)		
		(6:1)		
		(3:1)		

Quelles que soient la température et la durée de traitement, aucun précipité n'a été récupéré pour des rapports (BnOH:Sn) de (3:1) et (6:1). Un retraitement de ces mélanges à plus haute température sur des durées plus longues n'a pas permis non plus de récupérer un précipité. Pour des rapports supérieurs, un précipité a en revanche été systématiquement récupéré. Les diffractogrammes des échantillons correspondants sont présentés dans la Figure 75. Ces derniers sont caractéristiques d'une phase cristalline unique de SnO₂ rutile. La largeur importante des pics suggère quant à elle la formation de nanoparticules de petite taille.

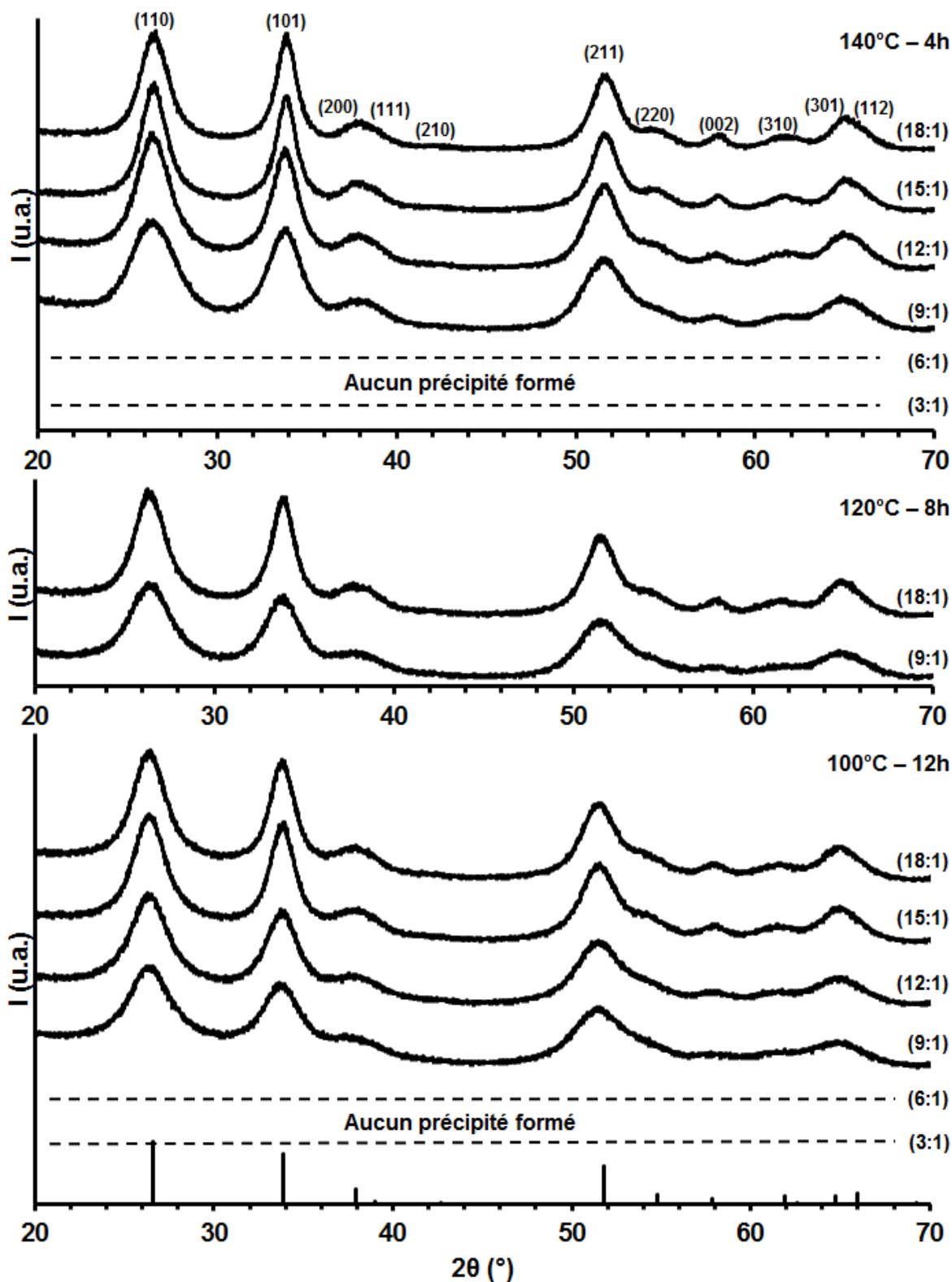


Figure 75 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir d'un mélange de SnCl_4 et de BnOH par chauffage microonde à 140°C/4h, 120°C/8h et 100°C/12h pour des rapports molaires (BnOH:Sn), variant de (3:1) à (18:1).

Les micrographies MET des échantillons synthétisés à 100°C pour une durée de synthèse de 12 h avec des rapports de (18:1) et (9:1) sont présentées respectivement dans la Figure 76 a) et la Figure 76 b). L'observation d'un réseau cristallin dans les particules confirme l'obtention d'un échantillon bien cristallisé. Dans le cas de l'échantillon préparé avec un rapport de (18:1), les nanoparticules sont visibles de façon isolée ou sous forme d'agglomérats et présentent une taille faible, inférieure à 5 nm. On observe également sur les clichés qu'elles sont oblongues suggérant une forme ellipsoïdale. Le diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire présente des anneaux relativement diffus caractéristiques d'un échantillon polycristallin composé de nanocristaux de structure rutile. Sur les micrographies de MET de l'échantillon obtenu pour un rapport de (9:1), des cristaux de faible taille inférieure à 3 nm avec une forme quasi-sphérique sont observés soit de façon isolée soit sous forme d'agrégat de taille plus importante, de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'observation de particules anisotropes n'est pas surprenante car la maille rutile est elle-même anisotrope avec un rapport c/a de 0,67.

Suite à l'observation de particules anisotropes, les diagrammes de diffraction des différents échantillons ont été traités par affinement global de type Rietveld avec la même méthode que dans le cas de TiO_2 , à savoir en utilisant un modèle de taille anisotrope basée sur la décomposition de la forme à l'aide d'harmoniques sphériques permettant de modéliser un allongement de particules selon l'axe c de la maille [94]. Le type de résultat obtenu est présenté sur la Figure 77 dans le cas de l'échantillon préparé à 100°C pour une durée de 12 h avec un rapport (BnOH:Sn) de (18:1). L'affinement est de bonne qualité comme en atteste le χ^2 de 2,59 et confirme la formation de cristaux de SnO_2 rutile. Les résultats donnent une taille de 5,7 nm selon l'axe c et une taille de 3,3 nm selon les axes a et b , confirmant l'allongement des particules selon l'axe c . Cette estimation de taille est en bon accord avec les observations réalisées en microscopie. Les résultats des affinements *i.e.* les tailles selon les directions [100] et [001], les tailles moyennes apparentes équivalentes isotropes, données par la formule $(\text{taille}_{[100]}^2 \text{taille}_{[001]})^{1/3}$, et le facteur d'allongement des particules selon l'axe c $(\text{taille}_{[001]}/\text{taille}_{[100]})$, sont récapitulés dans la Figure 78.

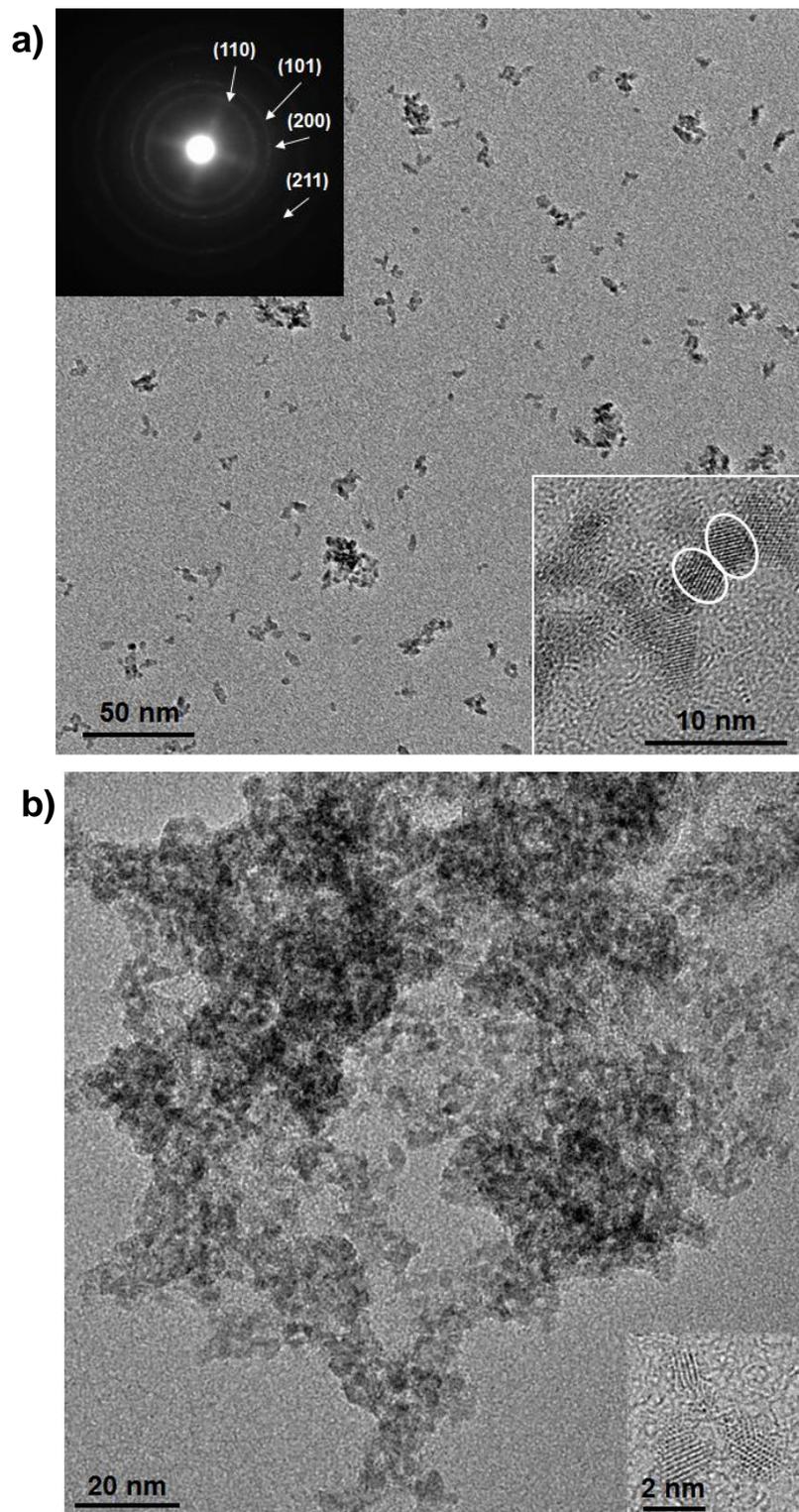


Figure 76 : a) Micrographie MET de l'échantillon synthétisé à partir d'un mélange de SnCl_4 et de BnOH avec un rapport ($\text{BnOH}:\text{Sn}$) de (18:1) chauffé par microonde à 100°C pendant 12h. Insert 1 (en haut à gauche) : Diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire correspondant. Insert 2 (en bas à droite) : Micrographie haute résolution d'un agglomérat de nanocristaux. b) Micrographie MET de l'échantillon préparé par chauffage microonde à partir d'un mélange de SnCl_4 et de BnOH avec un rapport ($\text{BnOH}:\text{Sn}$) de (9:1) à 100°C pendant 12h. Insert 1 : Micrographie haute résolution.

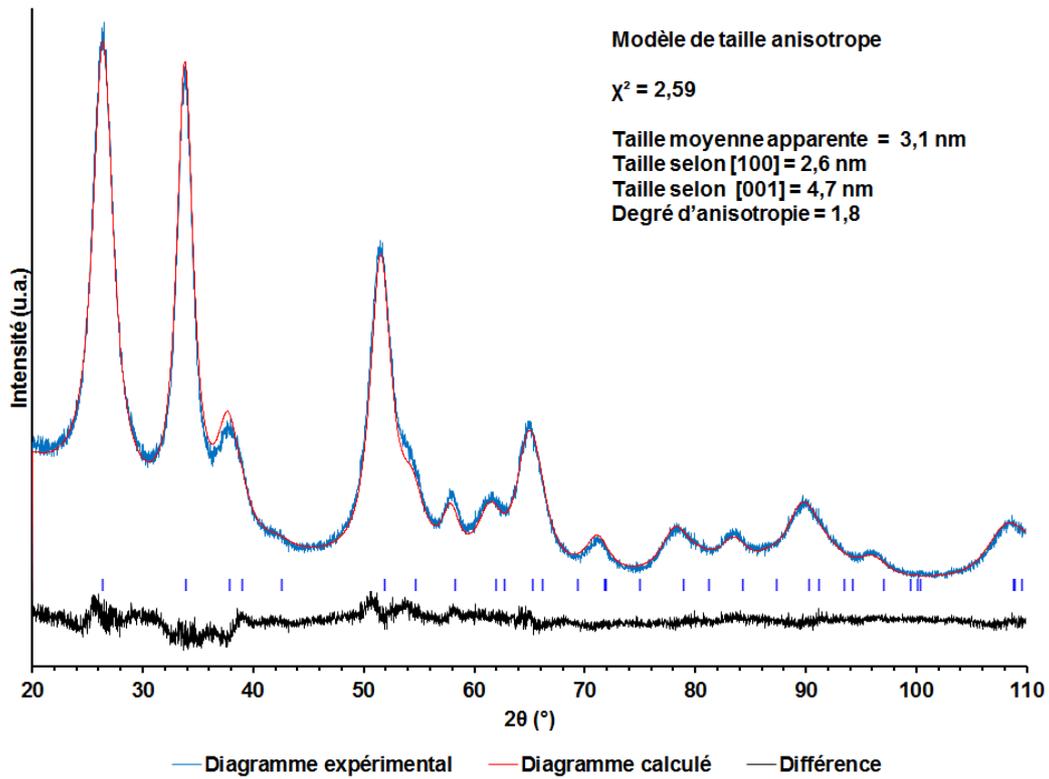
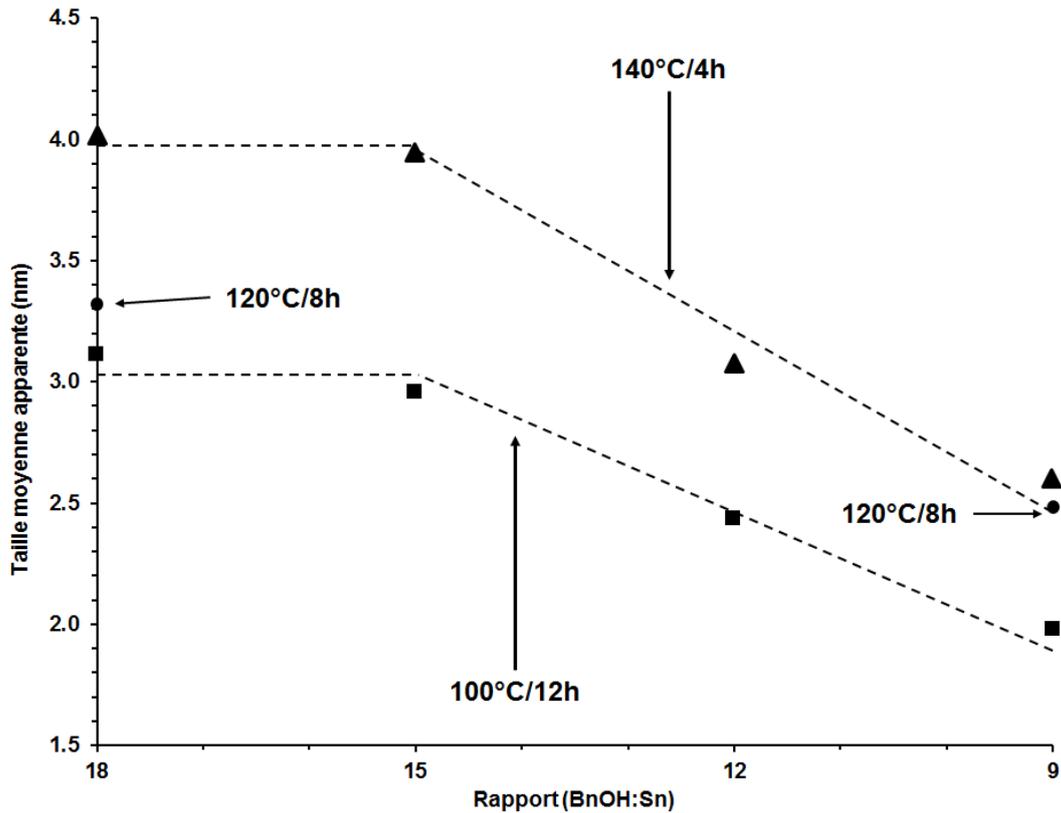


Figure 77 : Résultat de l'affinement de type Rietveld utilisant un modèle de taille anisotrope réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon préparé par chauffage microonde à 100°C pendant 12h avec un rapport (BnOH:Sn) de (18:1).



T/t	Rapport (BnOH:Sn)	Taille			Degré d'allongement
		Selon [100]	Selon [001]	Taille équivalente isotrope	
140°C/4h	18,0	3,3 nm	5,7 nm	4,0 nm	1,8
	15,0	3,4 nm	5,3 nm	3,9 nm	1,5
	12,0	2,7 nm	4,0 nm	3,1 nm	1,5
	9,0	2,2 nm	3,6 nm	2,6 nm	1,6
	6,0 3,0	Aucun précipité récupéré			
120°C/8h	18,0	2,8 nm	4,5 nm	3,3 nm	1,6
	9,0	1,8 nm	3,9 nm	2,5 nm	1,4
100°C/12h	18,0	2,6 nm	4,7 nm	3,2 nm	1,8
	15,0	2,6 nm	4,3 nm	3,0 nm	1,7
	12,0	2,2 nm	3,1 nm	2,4 nm	1,4
	9,0	1,9 nm	2,3 nm	2,0 nm	1,2
	6,0 3,0	Aucun précipité récupéré			

Figure 78 : Evolution de la taille moyenne apparente des nanocristaux de SnO₂ en fonction du rapport (BnOH:Sn) pour les traitements thermiques 100°C/12h, 120°C/8h et 140°C/4h. Tableau récapitulatif des tailles moyennes apparentes, des degrés d'anisotropie en fonction du rapport (BnOH:Sn), de la température et de la durée de synthèse.

Pour un rapport (BnOH:Sn) de (18:1), les tailles passent respectivement de 3,1 nm à 3,9 nm lorsque la température augmente de 100°C à 140°C, ce qui indique que la croissance des particules est thermoactivée.

Pour des rapports de (18:1) et (15:1), les tailles sont respectivement de 3,2 nm et 3,0 nm à 100°C, et de 3,9 nm et 4,0 nm à 140°C. Lorsque le rapport diminue de (15:1) à (9:1), les tailles diminuent de 3,0 nm à 2,0 nm à 100°C, et de 4,0 nm à 2,6 nm à 140°C. Deux tendances sont donc observables : pour les rapports les plus forts de (18:1) et (15:1), la taille des particules reste quasiment constante et lorsque le rapport diminue de (15:1) et (9:1), une décroissance régulière de la taille est observée. Il semble que le rapport de (15:1) soit une valeur critique au-delà de laquelle la présence d'alcool benzylique en plus grand quantité n'influence donc plus ou très peu la taille des cristaux. Nous proposerons une explication à cette tendance dans la suite de ce chapitre en nous appuyant sur le mécanisme réactionnel de formation des nanoparticules.

Lorsque le rapport (BnOH:Sn) augmente, le facteur d'allongement des particules le long de l'axe c passe de 1,2 à 1,8 pour les échantillons préparés à 100°C, de 1,4 à 1,6 pour ceux préparés à 120°C et de 1,6 à 1,8 pour ceux préparés à 140°C. On observe donc une augmentation globale du facteur d'allongement lorsque le rapport (BnOH:Sn) augmente. Nous avons alors cherché à vérifier par MET l'éventuelle signature d'attachement orienté entre les particules pour expliquer cette tendance. Ce type de mécanisme a déjà été mis en évidence dans des procédures de synthèse de nanoparticules de SnO₂ aussi bien aqueuses que non-aqueuses et pourraient en effet favoriser une croissance anisotrope des cristaux [138][139]. Néanmoins, aucun phénomène de ce type n'a été mis en évidence dans notre cas. Nous travaillons à des températures plus basses que celles décrites dans les procédures où de l'attachement orienté a été observé, ce qui ne favorise probablement pas ce type de mécanisme. L'anisotropie des particules est donc certainement induite d'une part par l'anisotropie de la maille et d'autre part, lorsque la taille des particules devient plus importante, par l'adsorption préférentielle de ligands sur certaines faces.

En résumé, cette procédure de synthèse par alcoololyse nous a permis de synthétiser des nanocristaux de SnO₂ rutile de très faible taille avec un bon rendement. Nous avons mis en évidence qu'il était possible de réduire leur taille en diminuant le rapport molaire (BnOH:Sn). Avec un rapport de (9:1), à 100°C pour une durée de 12h, des nanoparticules de 2 nm ont été ainsi obtenues. Nous n'avons pas pu réduire davantage la taille en diminuant le rapport (BnOH:Sn) car pour des rapports molaires inférieures à (9:1), la conversion du précurseur est bloquée.

IV.2.2.2. Utilisation d'un précurseur d'étain hydraté

Intéressons-nous maintenant à l'effet de l'utilisation d'un précurseur hydraté. Différents mélanges ont été préparés avec le tétrachlorure d'étain pentahydraté et des rapports (BnOH:Sn) variables. Le Tableau 23 présente les différentes expériences réalisées. Nous cherchons à mettre en évidence un potentiel effet bénéfique de l'eau sur la croissance des cristaux et si l'utilisation d'un tel précurseur permet la formation des nanocristaux même lorsque l'alcool est raréfié dans le milieu. Le mélange préparé en l'absence d'alcool benzylique est justement intéressant car il va mettre en évidence s'il est possible de former des nanocristaux de SnO₂ uniquement à partir des molécules d'eau apportées par le précurseur d'étain hydraté.

Tableau 22 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de la profusion d'alcool sur la formation et la taille des nanocristaux de SnO₂ à partir du tétrachlorure d'étain pentahydraté.

Précurseur	Concentration	Rapport (BnOH:Sn)	Température	Temps
SnCl ₄ •5H ₂ O	0,5 mol.L ⁻¹	(18:1)	100°C	12 h
		(15:1)		
		(12:1)		
		(9:1)		
		(6:1)		
		(3:1)		
		(0:1)		

Des poudres blanches ont été obtenues avec un bon rendement dans chaque cas excepté en l'absence d'alcool benzylique. Dans ce dernier cas, il précipite un autre composé solide, probablement une structure moléculaire ou un oligomère instable formée par thermohydrolyse et condensation. Ce dernier s'est dissout quasi-instantanément suite à l'ajout de l'acétone de lavage. Nous pouvons donc conclure que la quantité d'eau apportée par le précurseur d'étain ne semble pas être suffisante pour former SnO₂ avec les paramètres de synthèse choisis. La solubilité très faible du précurseur d'étain dans le toluène peut également être un frein à la réaction. Les diffractogrammes des échantillons obtenus dans les autres cas sont présentés dans la Figure 79.

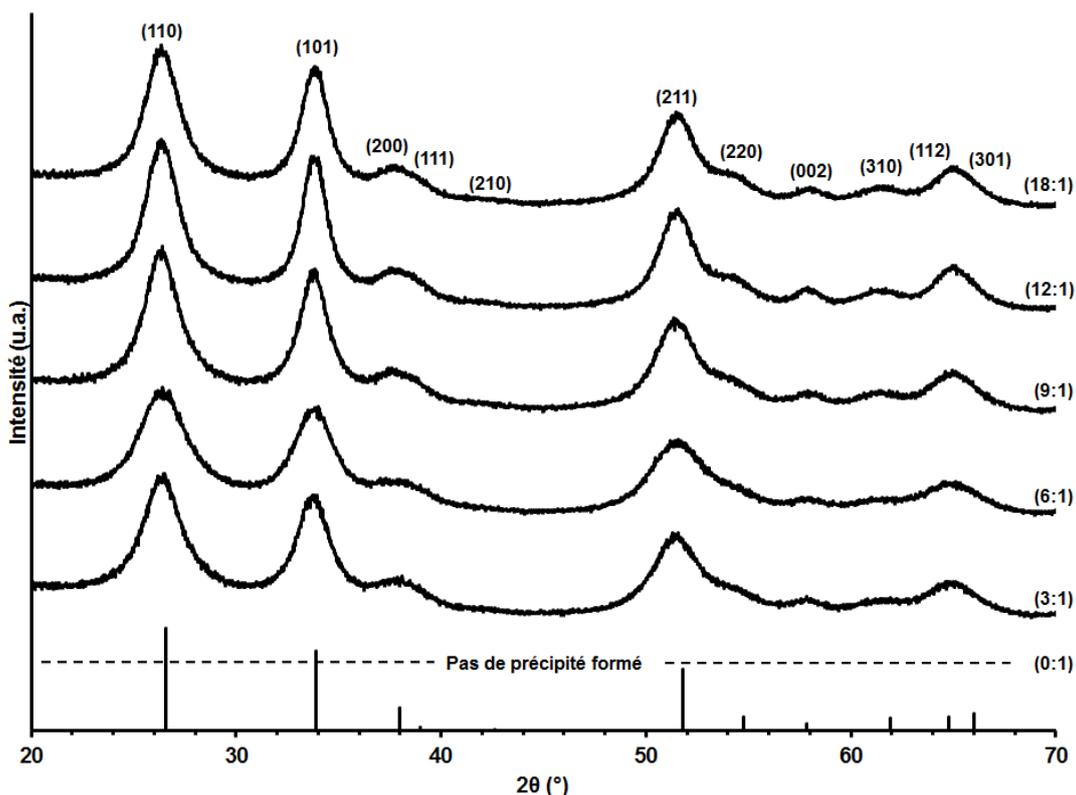


Figure 79 : Diagrammes de DRX des échantillons synthétisés à partir d'un mélange de SnCl₄ pentahydraté et de BnOH par chauffage microonde à 100°C/12h pour des rapports (BnOH:Sn) variant de (18:1) à (0:1).

Tous les diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase cristalline unique de SnO₂ rutile et la largeur importante des pics suggère une faible taille de particules. Les tailles et les facteurs d'allongement des particules le long de l'axe c des différents échantillons ont été estimés à partir d'affinements de type Rietveld et sont donnés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Tailles moyennes apparentes et degré d'anisotropie des nanocristaux de SnO₂ en fonction du rapport molaire initial entre BnOH et SnCl₄·2H₂O pour une température et une durée de synthèse de respectivement de 100°C et 12h.

T(°C)/durée	Rapport (BnOH:Sn)	Taille			Degré d'allongement
		Selon [100]	Selon [001]	Taille équivalente isotrope	
100°C/12h	(18:1)	2,5 nm	4,4 nm	3,0 nm	1,8
	(12:1)	2,6 nm	5,7 nm	3,3 nm	2,2
	(9:1)	2,7 nm	4,5 nm	3,2 nm	1,7
	(6:1)	1,8 nm	3,8 nm	2,3 nm	2,1
	(3:1)	2,0 nm	4,1 nm	2,6 nm	2,0
	(0:1)	Pas de poudre			

Les tailles obtenues pour des rapports de (18:1), (12:1), (9:1), sont proches de 3 nm et relativement constantes. Pour les rapports de (6:1) et (3:1), la taille apparente est

respectivement de 2,3 nm et 2,6 nm. Cette évolution est plus complexe à décrire que dans le cas de l'utilisation du réactif anhydre, probablement à cause des perturbations engendrées par la présence initiale d'eau. Il est également difficile de trouver une corrélation entre le degré d'allongement des particules le long de l'axe c et le rapport (BnOH:Sn). De façon globale, on peut tout de même dire que les tailles obtenues avec le précurseur hydraté sont plus élevées que celles obtenues avec le précurseur anhydre pour des températures et durées de synthèse identiques. Les degrés d'allongement sont eux aussi globalement plus élevés. L'eau présente initialement dans le mélange réactionnel ne semble pas promouvoir pour autant une croissance incontrôlée des nanocristaux puisque les tailles moyennes sont proches de 3 nm sans doute du fait de la présence de ligands de surface qui limite sûrement l'étape d'hydrolyse.

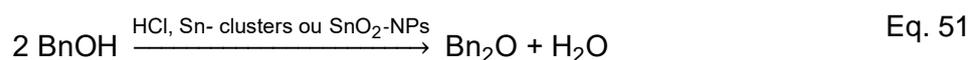
En résumé, nous avons montré qu'il était possible de réduire de façon importante la quantité d'alcool benzylique dans le mélange initial avec l'utilisation d'un précurseur hydraté, tout en maintenant la production de nanocristaux de SnO₂ rutile de faible taille avec un rendement satisfaisant. L'introduction d'une quantité d'eau contrôlée et modérée dans le mélange réactionnel initial *via* le précurseur initial est un paramètre intéressant pour activer les réactions chimiques et réduire la quantité d'alcool à incorporer sans pourtant que l'eau ne provoque un grossissement exacerbé des nanocristaux. De plus, le tétrachlorure d'étain (IV) pentahydraté est moins coûteux et beaucoup plus facile d'utilisation que le tétrachlorure d'étain (IV) anhydre car il existe sous forme solide à température ambiante. Son utilisation permet de réduire le coût global du protocole. L'utilisation d'un solvant non anhydre est également envisageable car nous avons mis en évidence la production d'eau dans le système, réduisant encore le coût de la procédure. L'utilisation d'une boîte à gants peut ainsi être évitée facilitant la réalisation de la synthèse et la rendant plus accessible.

IV.2.2.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel

Nous avons mis en évidence que la quantité d'alcool benzylique était un facteur influençant fortement la taille finale des nanocristaux et qu'il était en effet possible de limiter leur taille en diminuant le rapport (BnOH:Sn). Afin d'expliquer ce phénomène, il nous faut discuter et éclairer certains points du mécanisme de formation des nanocristaux, en tenant compte notamment de la formation d'une phase aqueuse acidifiée au cours de la synthèse. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, la formation d'une phase aqueuse a déjà été mise en évidence conjointement à la formation de nanocristaux d'oxydes métalliques dans certains des systèmes chimiques basés sur l'utilisation de l'alcool benzylique [133] [134] [135] [136] [137]. Cependant, à notre connaissance, la formation d'une phase aqueuse n'a jamais été reportée dans le cadre d'une procédure de synthèse de nanocristaux de SnO₂ basée sur l'utilisation du tétrachlorure d'étain (IV) et de l'alcool benzylique. Nous nous proposons donc

de compléter le mécanisme réactionnel proposé par Ba *et al.*, qui considère uniquement des réactions sol-gel non aqueuses [68].

Tout d'abord, nous supposons que la première étape du mécanisme à savoir l'alcoolyse (Eq. 46) conduit à la formation d'une grande quantité d'acide chlorhydrique dans le milieu. La quantité produite est d'autant plus grande que la concentration de tétrachlorure d'étain dans le mélange de départ est élevée. L'acide chlorhydrique est alors susceptible de promouvoir la condensation des molécules d'alcool benzylique en éther dibenzylique selon l'équation Eq. 51 [135] pour former de l'eau :

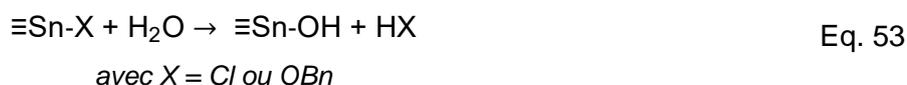


Cette réaction de condensation peut également être catalysée par l'étain présent dans le système [140]. D'après M'hiri *et al.*, l'activité catalytique du précurseur métallique d'étain n'est pas à négliger, car il est en effet connu pour catalyser des réactions de condensation/polymérisation, notamment dans le cas de composé possédant un groupement benzyle [141]. La formation d'eau peut également être assurée par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool benzylique (selon une réaction de type S_N1) (Eq. 52) [137] :



Lorsque la quantité d'eau formée dépasse sa limite de solubilité dans l'alcool benzylique, elle se démêle et forme la phase secondaire que nous avons mise en évidence précédemment au cours du traitement thermique au sein de laquelle l'acide chlorhydrique peut facilement se dissoudre.

L'eau est susceptible d'intervenir sur le mécanisme réactionnel en hydrolysant le précurseur d'étain ou les clusters en formation (Eq. 53) :



Elle est ensuite régénérée par condensation des groupements hydroxyde (Eq. 54) :



La Figure 80 illustre les étapes du mécanisme que nous proposons et au sein duquel l'apparition subite d'eau déstabilise le système et provoque l'apparition de nanocristaux de SnO₂.

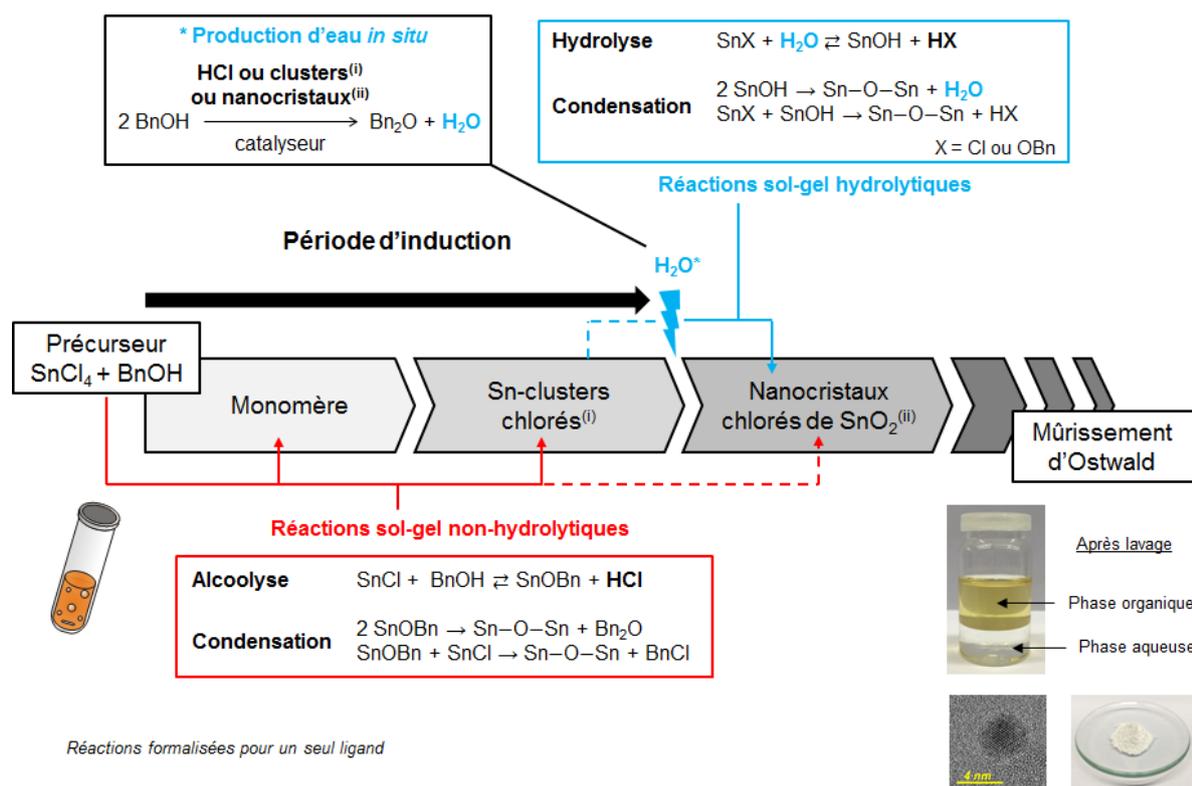


Figure 80 : Proposition des étapes conduisant à la formation des nanocristaux de SnO_2 à partir de tétrachlorure d'étain (IV) et d'alcool benzylique.

La première étape du mécanisme est supposée totalement non-hydrolytique comme décrite par les équations Eq. 46, Eq. 47 et Eq. 48, et conduit à la formation de monomères puis de clusters chlorés et d'acide chlorhydrique. Cette première étape correspondrait alors à la période d'induction que nous avons mise en évidence lors de la préparation des échantillons. Nous supposons ensuite que la formation d'acide chlorhydrique en quantité suffisante induirait et catalyserait, avec l'étain, la formation d'eau *in situ* comme indiqué dans les équations Eq. 51 et Eq. 52. La présence d'eau dans le milieu en quantité suffisante rendrait alors le procédé partiellement hydrolytique (Eq. 53) et provoquerait alors la formation des nanocristaux. L'interface des phases organique et aqueuse serait alors une zone préférentielle pour le grossissement de cristaux dont la surface serait en partie hydrolysée. Une quantité importante d'alcool benzylique favorise donc la croissance des cristaux, au travers d'une plus large production d'eau *in situ*. En revanche, nous avons mis en évidence qu'il n'était pas possible de produire de nanocristaux pour de faibles quantités d'alcool benzylique avec un précurseur anhydre. L'utilisation d'un précurseur hydraté a permis de réduire davantage la quantité minimale d'alcool benzylique à introduire pour garantir la formation des nanoparticules mais les molécules d'eau de structure, seules, n'ont pas permis non plus de former des nanocristaux de SnO_2 . Nous mettons ainsi en évidence que, dans ces conditions, une certaine quantité de donneur d'oxygène (alcool ou eau) est nécessaire à la formation des nanocristaux et que l'on

peut suppléer dans une certaine mesure au manque d'alcool par l'apport d'un complément d'eau dans le mélange réactionnel de départ. Il est à noter que nous travaillons avec un système relativement concentré (0,5 M) qui induit la formation de certaines espèces (HCl, Bn_2O , etc.) en grande quantité pouvant catalyser à leur tour d'autres réactions secondaires comme la production d'eau notamment.

Nous proposons ainsi une explication sur la possibilité de réduire la taille des particules en diminuant la quantité d'alcool benzylique dans le mélange réactionnel initial. En effet, limiter la quantité d'alcool benzylique revient à réduire directement la quantité d'eau *in situ* potentiellement libérable et permet donc de réduire la taille des nanocristaux jusqu'à 2 nm. Il est intéressant de noter que le grossissement des cristaux reste limité malgré la présence d'eau dans le milieu de synthèse. Le milieu essentiellement organique et la décoration de surface des nanocristaux, composée de groupements chlorure, hydroxyde et benzoxyde, préviennent donc probablement les réactions de surface et la croissance des nanocristaux.

IV.2.3. Synthèse par réaction d'un éther sur le tétrachlorure d'étain (IV)

Nous avons mis en évidence la formation d'une phase aqueuse durant la synthèse de nanocristaux de SnO_2 à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) et d'alcool benzylique. Même si l'eau libérée n'a pas semblé provoquer un grossissement exacerbé des nanocristaux formés, nous avons envisagé l'utilisation d'une autre procédure de synthèse basée sur solvant donneur d'oxygène aprotique qui permet d'éviter la formation d'eau. En effet, il n'a pas été possible de synthétiser des nanocristaux de taille inférieure à 2 nm par la voie de synthèse précédente, probablement à cause de l'action de l'eau sur le système, même si cette dernière n'apparaît qu'en quantité limitée.

IV.2.3.1. Utilisation de l'éther diisopropylique

Dans un premier temps, nous avons revisité et adapté à nos contraintes la procédure de synthèse proposée par Aboulaich *et al.* [72], basée sur l'utilisation de l'éther diisopropylique comme donneur d'oxygène. Le cœur de cette étude concerne l'évolution du mélange réactionnel en fin de synthèse en fonction des paramètres du traitement solvothérmal appliqué. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont données dans le Tableau 24 et le protocole de synthèse est représenté schématiquement dans la Figure 81. Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants sous air sec. La procédure de synthèse consiste à ajouter 0,60 mL de tétrachlorure d'étain (IV) (5 mmol) et 2,1 mL d'éther diisopropylique (15 mmol) dilué dans 7,3 mL de dichlorométhane de sorte à obtenir une concentration en étain de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume du réacteur étant limité à 20 mL, nous avons ajusté la concentration à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ comme préconisé par Aboulaich *et*

al. [72] afin de garantir l'obtention d'une quantité suffisante de poudre. Cela permet également de limiter les quantités de solvants à ajouter lors de l'étape de récupération et de lavage et de limiter ainsi l'impact écologique de la synthèse. Le rapport molaire d'éther par rapport à l'étain a été ajusté à (3:1) pour s'assurer que l'éther soit introduit en quantité suffisante pour garantir la formation du réseau oxyde. Nous avons vérifié que la modification du rapport (éther:Sn) par rapport à la procédure de référence ne perturbait pas la nature du produit final et il semble bien qu'il n'influence que les cinétiques de réaction. Le mélange est transféré dans un réacteur en Téflon® de 25 mL et scellé dans un autoclave en acier. Afin d'étudier l'effet de la température et de la durée de synthèse, différents traitements thermiques ont été appliqués dans des gammes de températures comprises entre 95°C et 140°C et des durées allant de 12 h à 140 h. Toutes ces synthèses sont effectuées sous pression autogénérée. Une suspension brune est obtenue systématiquement.

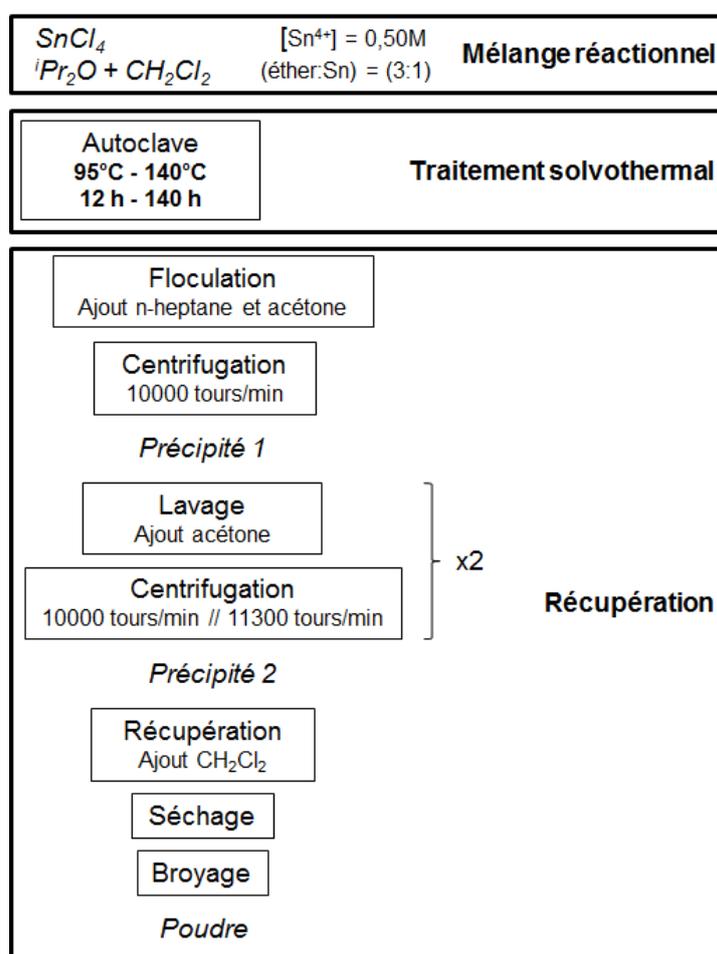


Figure 81 : Représentation schématique du protocole adopté pour la synthèse de nanocristaux de SnO_2 à partir du traitement solvothermal d'un mélange d'éther diisopropylique et de tétrachlorure d'étain (IV) dilué dans le dichlorométhane.

La récupération du précipité synthétisé se déroule alors en trois étapes :

- (i) la floculation par ajout de 20 mL (double du volume de mélange réactionnel) d'un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1).
- (ii) la centrifugation du mélange précédent et le lavage du précipité obtenu (15 mL d'acétone) avec 2 cycles de 5 minutes à la vitesse de 10000 tours/min puis un dernier de 5 minutes à 11300 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivi d'un séchage à l'air pendant 12 h. Les poudres obtenues à l'issue de la procédure de lavage gardent une couleur crème avec une légère teinte brune.

Tableau 24 : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanocristaux de SnO₂ par étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther diisopropylique.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
Tétrachlorure d'étain anhydre	SnCl ₄	Strem Chemicals	98%
Solvants			
Ether diisopropylique anhydre	((CH ₃) ₂ CH) ₂ O (iPr ₂ O)	Sigma Aldrich	99%
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	99+ %
Lavages, récupération, séchage			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher	-
acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-

Les diffractogrammes des échantillons préparés avec l'éther diisopropylique pour une concentration en étain de 0,5 mol.L⁻¹ et un rapport molaire (éther:Sn) de (3:1) à 95°C, 110°C, 125°C et 140°C pour des durées allant de 12 h à 140 h sont présentés dans la Figure 82.

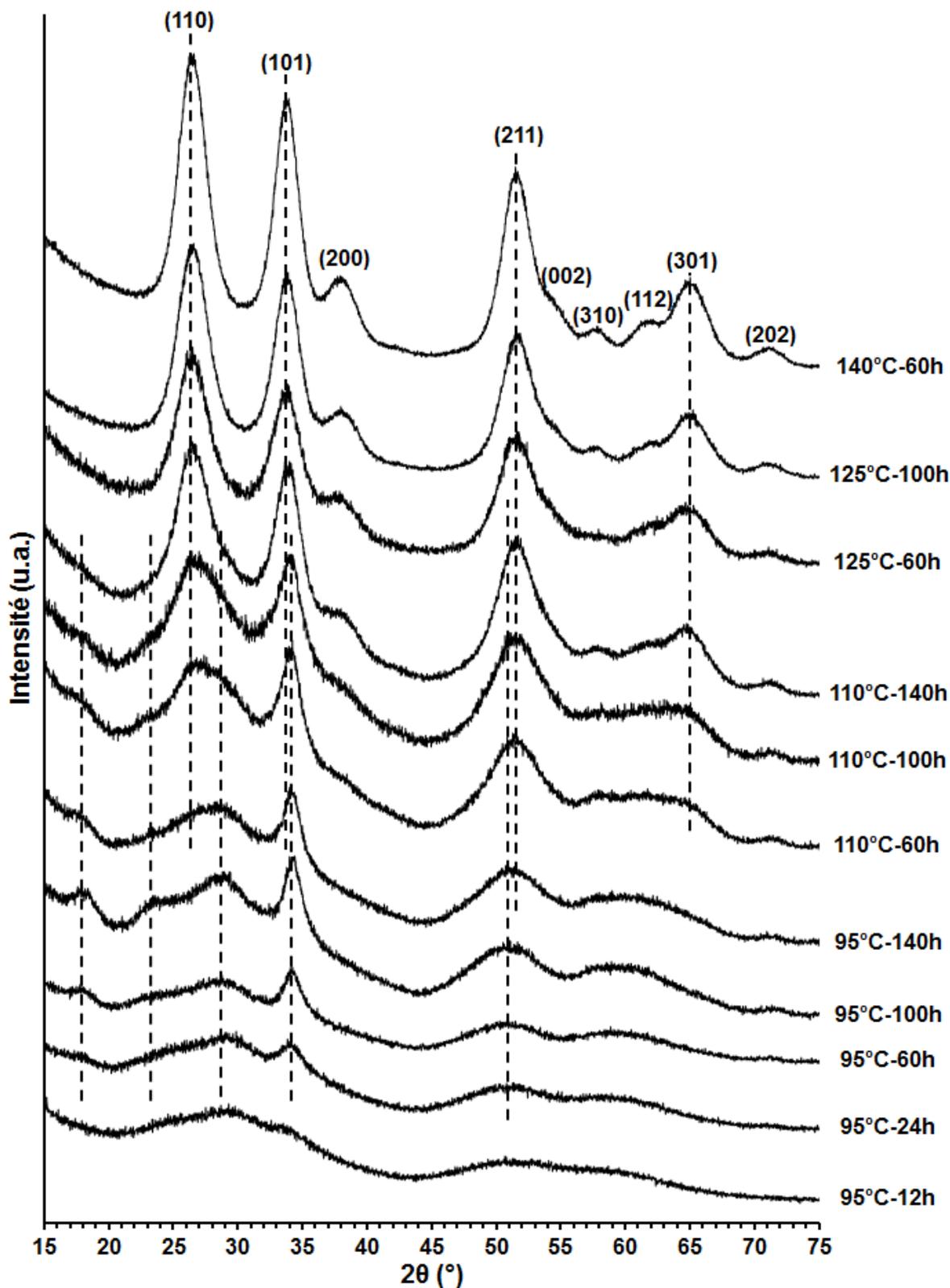


Figure 82 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés pour une concentration en étain de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport (éter:Sn) de (3:1) à différentes températures comprises entre 95°C et 140°C pour des durées de synthèses allant de 12h à 140h. Le diagramme de l'échantillon (140°C -60h) est indexé selon la structure cassitérite de type rutile et les traits en pointillés représentent simplement une aide visuelle alignée sur les principaux pics du diagramme.

Pour une température de 125°C ou 140°C, les diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase cristalline unique de SnO₂ rutile. Des affinements de type Rietveld ont été réalisés sur ces échantillons avec un modèle de taille anisotrope. Les affinements obtenus pour les échantillons traités à (140°C, 60 h) et (125°C, 100 h) sont présentés dans la Figure 83. Ils sont de bonne qualité et confirment l'obtention d'échantillon monophasé adoptant la structure de type rutile. Ils ne prennent en compte qu'une faible quantité de micro-déformations et donnent des tailles moyennes apparentes respectivement de 2,8 nm et 2,5 nm, pour les traitements suivants (140°C,60 h) et (125°C,100 h). Ces deux échantillons nous serviront de référence pour la suite de ce chapitre.

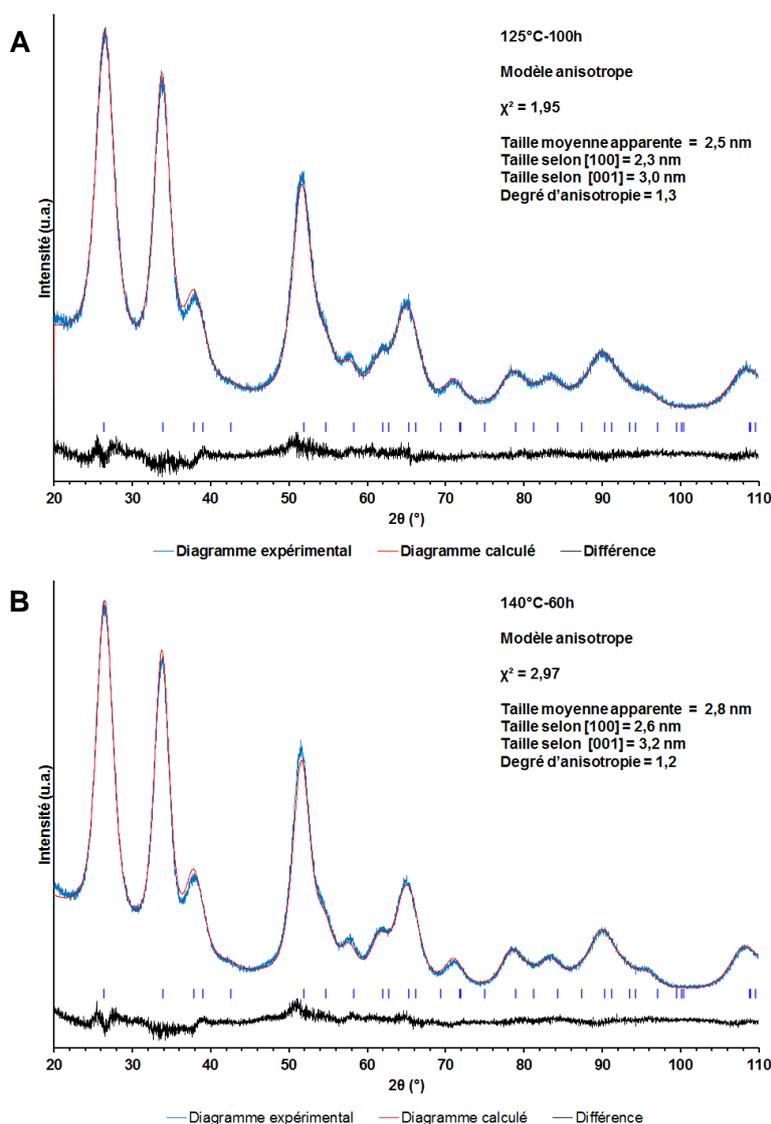


Figure 83 : Affinements de Rietveld des échantillons de nanocristaux de SnO₂ préparés à (125°C-100h) (A) et à (140°C-100h) (B) pour une concentration en étain de 0,5 mol.L⁻¹ et un rapport (éter:Sn) de (3:1) utilisant un modèle anisotrope pour la forme des cristaux.

Pour des températures plus faibles, typiquement 110°C et 95°C, l'évolution des diffractogrammes montre que les produits de synthèse ne sont plus comparables et que des différences structurales flagrantes apparaissent. Ces dernières ne sont cependant pas imputables à la simple diminution de la taille des nanocristaux. En particulier, à 110°C, quand la durée de synthèse est réduite de 140 h à 60 h, le pic 110 de la structure de type rutile subit un élargissement asymétrique et un déplacement de son maximum d'intensité de la position $2\theta = 26,5^\circ$ à $2\theta = 27,5^\circ$ tandis que le pic 101 demeure inchangé en termes de largeur et de position. De plus, deux pics apparaissent aux positions $2\theta = 18,0^\circ$ et $23,5^\circ$. Les pics restant subissent tous un élargissement progressif à l'exception du pic 301 qui disparaît progressivement. La modification des diagrammes se poursuit identiquement à une température de 95°C pour des durées de synthèses de 140 h et 100 h. Finalement, pour l'échantillon synthétisé à 95°C et pour une durée de 100h, le pic 110 est maintenant localisé à $2\theta = 29,0^\circ$ et les pics situés aux positions $2\theta = 18,0^\circ$ et $23,5^\circ$ sont maintenant clairement visibles. Lorsque la durée de synthèse est encore réduite en deçà de 60 h pour une température de 95°C, un fort élargissement global de chaque diffractogramme est observé. Malgré des modifications importantes, tous les diagrammes présentent néanmoins la même enveloppe globale. En effet, tous les diagrammes présentés dans la Figure 82 mettent en évidence des pics communs aux positions $2\theta = 34^\circ$, 51° et 71° qui peuvent être assimilés aux pics 101, 211 et 202 de la structure de type rutile. La corrélation structurale ainsi mise en évidence entre tous les échantillons permet de rejeter l'hypothèse de la production d'échantillons biphasés, comme par exemple le mélange d'une population de nanocristaux présentant une structure de type rutile et d'une autre population de nanocristaux présentant une structure métastable. Ce que nous observons peut être néanmoins interprété comme l'évolution structurale continue des échantillons partant d'une phase intermédiaire cristalline jusqu'à l'obtention de la structure rutile de SnO₂.

Les micrographies de microscopie électronique en transmission d'échantillons sélectionnés pour illustrer différents stades de la structuration sont présentées dans la Figure 84. Pour l'échantillon synthétisé à 125°C et une durée de 100 h (Figure 84 a,b), des nanocristaux isolés ou légèrement agglomérés sont visibles. Les nanocristaux ont une forme sphérique ou légèrement ellipsoïdale et présentent des tailles comprises entre 2,6 nm et 4,8 nm avec une moyenne estimée à $3,6 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, ce qui est cohérent avec la valeur calculée à partir des données de diffraction. De plus, le diagramme de diffraction des électrons présente bien des anneaux larges et continus typiques de nanocristaux et un profil d'intensité caractéristique de la structure rutile propre à SnO₂. Sur les micrographies des échantillons synthétisés à 95°C,

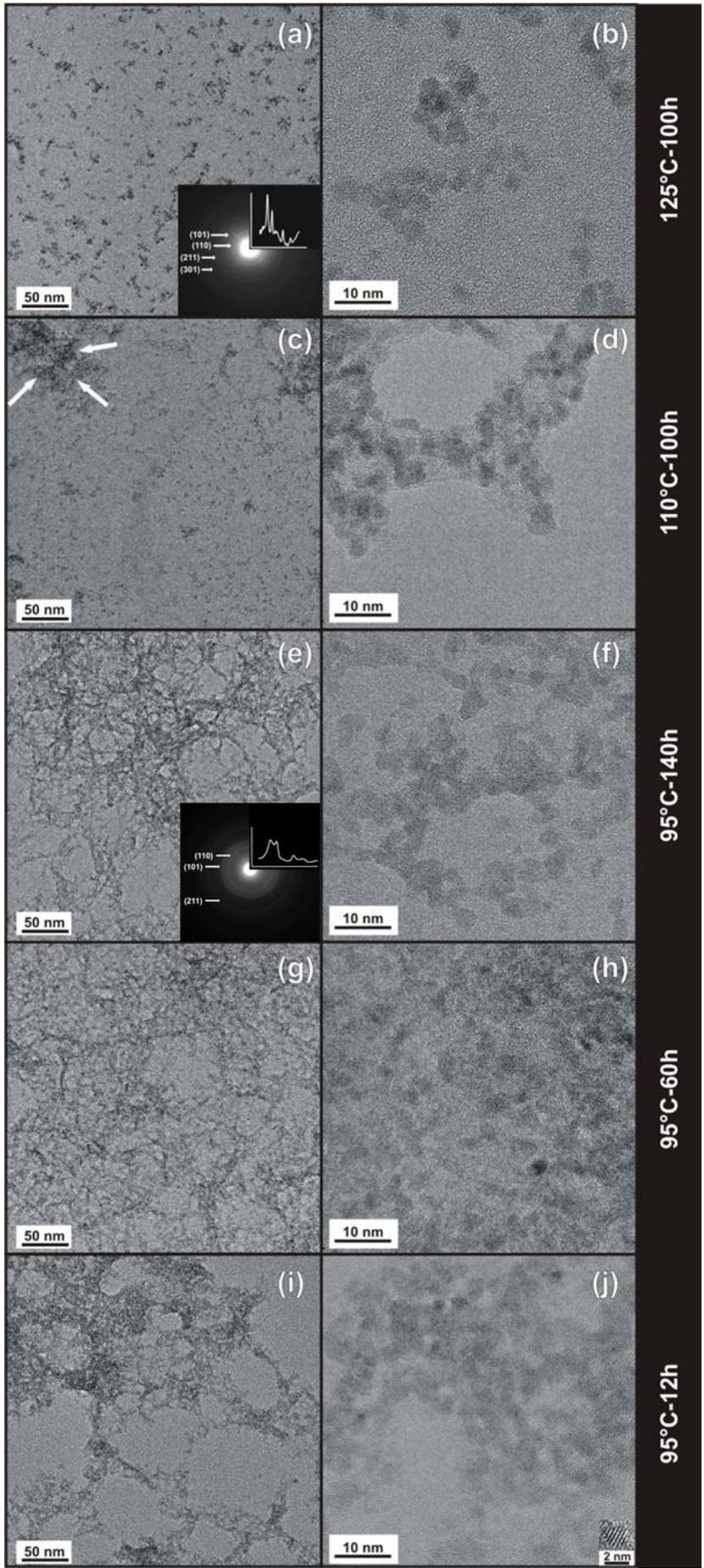


Figure 84 : Micrographies de microscopie électronique en transmission conventionnelles, haute résolution et clichés de diffraction des électrons de a,b) (125°C-100h) c,d) (110°C-100h) e,f) (95°C-140h) g,h) (95°C-60h) i,j) (95°C-12h)

une organisation surprenante, que l'on pourrait décrire comme un réseau de nanocristaux connectés entre eux et entourés par une matrice amorphe, est observée. Le contraste chimique important entre les deux phases suggère que la phase amorphe est composée d'éléments chimiques légers et pourrait être alors de nature organique. Pour l'échantillon synthétisé à 95°C pour la durée la plus courte (95°C-12h) (Figure 84 i,j), les nanocristaux présentent des tailles comprises entre 2,2 et 3,2 nm avec une taille moyenne estimée à $2,8 \pm 0,2$ nm. La forme des particules est difficile à définir à cause de la phase organique qui les entoure mais il est tout de même possible d'établir qu'à l'intérieur de la matrice organique les nanocristaux sont connectés les uns aux autres sans orientation préférentielle. Pour l'échantillon synthétisé à 95°C pour une durée plus longue de 60h (Figure 84 g,h), l'assemblage complexe précédemment décrit est présent et aucun changement drastique n'est observé. Lorsque la durée de synthèse passe à 140 h à la même température (Figure 84 e,f), la résille formée par le mélange des nanocristaux et de la phase organique apparaît moins dense et semble se déliter à la périphérie des larges assemblages visibles sur la micrographie. Elle est alors constituée de nanocristaux collés les uns aux autres et très peu de matière organique. Pour ces deux échantillons les taille de nanocristaux restent constantes à $2,8 \pm 0,2$ nm. Sur les micrographies de l'échantillon préparé à 110°C pour une durée de 100h (Figure 84 c,d), les deux caractéristiques exposées précédemment sont observables : des nanocristaux isolés ou partiellement agglomérés et l'assemblage organo-inorganique. En effet, des nanocristaux toujours inclus dans la matrice organique présentent une taille moyenne évaluée à $2,9 \pm 0,2$ nm, tandis que des nanocristaux ont été libérés de la matrice et ont subi un grossissement modéré pour atteindre une taille moyenne mesurée de $3,3 \pm 0,2$ nm. Des nanoparticules cristallisées sont observées sur toutes les micrographies indépendamment des paramètres du traitement solvothérmal. Cependant, les diffractogrammes correspondants (DRX) présentent des pics très larges correspondants à des longueurs de corrélation très faibles proches de l'amorphe (Figure 82), ce qui pourrait laisser penser que le faisceau d'électrons du microscope induit la cristallisation des particules. Le profil d'intensité du cliché de diffraction des électrons de l'échantillon (95°C-140h), capturé sur une zone comprenant l'assemblage de nanocristaux et de matrice organique observable sur la Figure 84 e,f est cohérent avec le diffractogramme obtenu avec les RX correspondant (Figure 82). En effet, on observe un élargissement du premier anneau assimilé précédemment à la famille de plan (110) de la structure de type rutile tandis que le second anneau assimilé à la famille de plan (101) reste fin. Ceci atteste d'une part que le faisceau d'électrons n'a pas altéré l'échantillon en induisant la cristallisation des particules et d'autre part, que l'assemblage organo-inorganique mis en évidence à l'échelle locale de la microscopie est représentatif de la morphologie moyenne de l'échantillon. Nous supposons alors que la contribution majeure au diagramme est celle de la partie cristalline/inorganique de l'assemblage puisque le pouvoir

diffusant de la matrice organique est supposé faible. Le Tableau 25 présente un récapitulatif des observations réalisées par microscopie électronique en transmission.

Tableau 25 : Récapitulatif des observations de microscopie électronique en transmission.

T/t	Microstructure	Phase cristalline	Taille
125°C 100h	Nanocristaux isolé	SnO ₂ rutile	3,6 ± 0,3 nm
110°C 100h	Assemblage matrice organique – nanocristaux + nanocristaux isolés	Intermédiaire	2,9 ± 0,2 nm 3,3 ± 0,2 nm
95°C 140h	Assemblage matrice organique – nanocristaux	Intermédiaire	2,8 ± 0,2 nm
95°C 60h	Assemblage matrice organique – nanocristaux	Intermédiaire	2,8 ± 0,2 nm
95°C 12h	Assemblage matrice organique – nanocristaux	Intermédiaire	2,8 ± 0,2 nm

Par élévation de la température et/ou accroissement de la durée de traitement thermique, deux évènements semblent se dérouler conjointement : la disparition de la phase organique et la formation définitive de nanocristaux de SnO₂ rutile. Nous défendons ici l'hypothèse d'une corrélation entre eux : la phase organique agirait alors comme un piège pour les nanocristaux *primo*-formés et limiterait aussi bien leur grossissement que leur restructuration vers la phase rutile.

Le mécanisme réactionnel conduisant à la formation des nanocristaux de SnO₂ à partir d'une procédure basée sur l'étherolyse du tétrachlorure d'étain apparaît comme relativement complexe. Comme l'ont suggéré Aboulaich *et al.*, après une certaine période d'induction, le chloroalcoxyde d'étain Sn(OⁱPr)_xCl_{4-x} issu de l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) et/ou les nanocristaux primaires peuvent jouer un rôle catalytique dans la décomposition thermique du chlorure d'isopropyle, conduisant à la formation de propylène et d'acide chlorhydrique, puis finalement à la polymérisation du propylène [72] [142] [143]. Cette séquence réactionnelle schématique, illustrée dans la Figure 85, serait alors responsable de la formation de l'assemblage surprenant de nanocristaux et de la matrice organique ou polymère que nous avons mis en évidence dans les premiers stades (à savoir pour des températures faibles et des temps de traitement réduits). En chauffant le mélange réactionnel à plus haute température, cet assemblage original disparaît progressivement et seuls des nanocristaux isolés ou partiellement agglomérés sont observables. En effet, à 110°C, la double caractéristique des échantillons suggère que la phase organique polymère se résorbe pour libérer les nanocristaux. La dégradation de la phase polymère est communément connue pour être reliée à des effets thermiques et chimiques [144]. L'augmentation de la température et la présence de groupements isopropoxyde piégés par la matrice organique sont susceptibles de promouvoir, d'une part, la dégradation de la phase polymère et d'autre part, le grossissement des nanocristaux. Cependant, tant que les cristaux sont bloqués à l'intérieur de la matrice, ils

ne subissent qu'un très léger grossissement car leur mobilité et la diffusion des réactifs sont limitées. Une fois libérés de la matrice, ils peuvent subir une étape de maturation (mûrissement d'Ostwald) et croître tout en se restructurant vers la phase rutile.

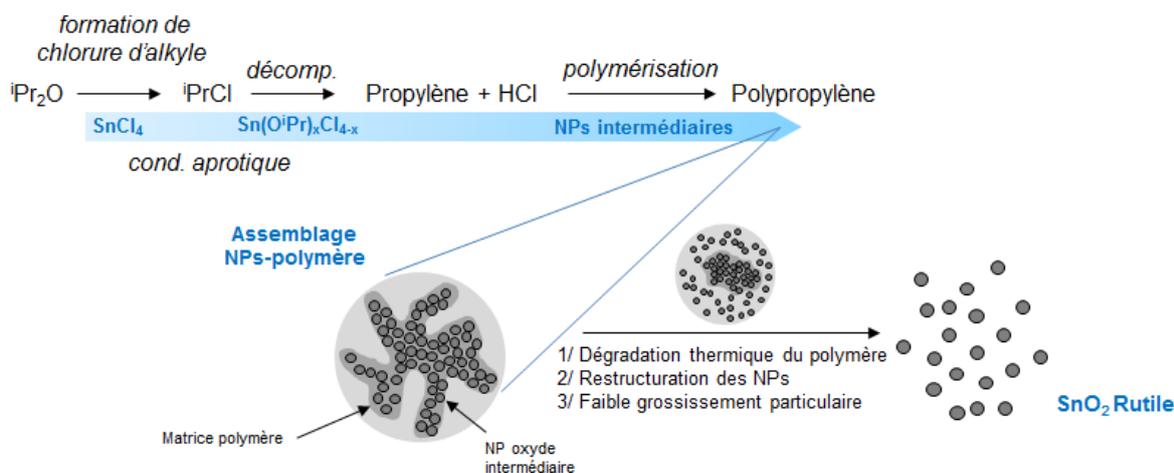


Figure 85 : Illustration du processus de formation et de cristallisation proposé pour les nanocristaux de SnO₂ rutile à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) et d'éther diisopropylique.

IV.2.3.2. Utilisation de l'éther dibenzyle

Dans la suite de cette étude, nous proposons de remplacer l'éther diisopropylique par l'éther dibenzyle. Cet éther est susceptible d'induire le même encombrement stérique que son homologue de type alcool, *i.e.* l'alcool benzylique, et ainsi d'avoir un potentiel effet de réduction de la taille des nanocristaux. Il sera de plus intéressant de déterminer l'effet du changement d'éther sur la cristallisation des nanocristaux de SnO₂. A notre connaissance, nous décrivons la première procédure de synthèse sol-gel de SnO₂ basée sur l'utilisation de l'éther dibenzyle.

Le protocole de synthèse global est représenté schématiquement dans la Figure 86. Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants balayée sous air sec. Différents rapports molaires (éther:Sn) ont été testés, à savoir (3:1), (5:1) et (9,7:1). Pour les rapports de (3:1) et (5:1), la procédure consiste à ajouter du tétrachlorure d'étain (IV) (5 mmol) et de l'éther dibenzyle dans du dichlorométhane, afin d'obtenir une concentration en étain de 0,5 mol.L⁻¹. Le mélange est transféré dans un réacteur en Téflon® de 25 mL, qui est à son tour placé et scellé dans un autoclave en acier. L'autoclave est alors chauffé à la température désirée sous pression autogénérée. Pour le rapport maximal de (9,7:1), le mélange est uniquement constitué de tétrachlorure d'étain (7,5 mmol) et d'éther dibenzyle pour un volume total de 15,0 mL. Le mélange réactionnel est transféré dans un réacteur en verre de 30 mL, qui est ensuite scellé par un bouchon en Téflon® avant d'être chauffé dans un bain d'huile classique.

Le système autoclavé n'est pas nécessaire dans ce cas-là car aucun problème de surpression n'a été observé dans la gamme de température sélectionnée. Le traitement thermique a été réalisé à des températures comprises entre 95°C et 140°C pour des durées de synthèse allant de 30 min à 60 h. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont présentées dans le Tableau 26.

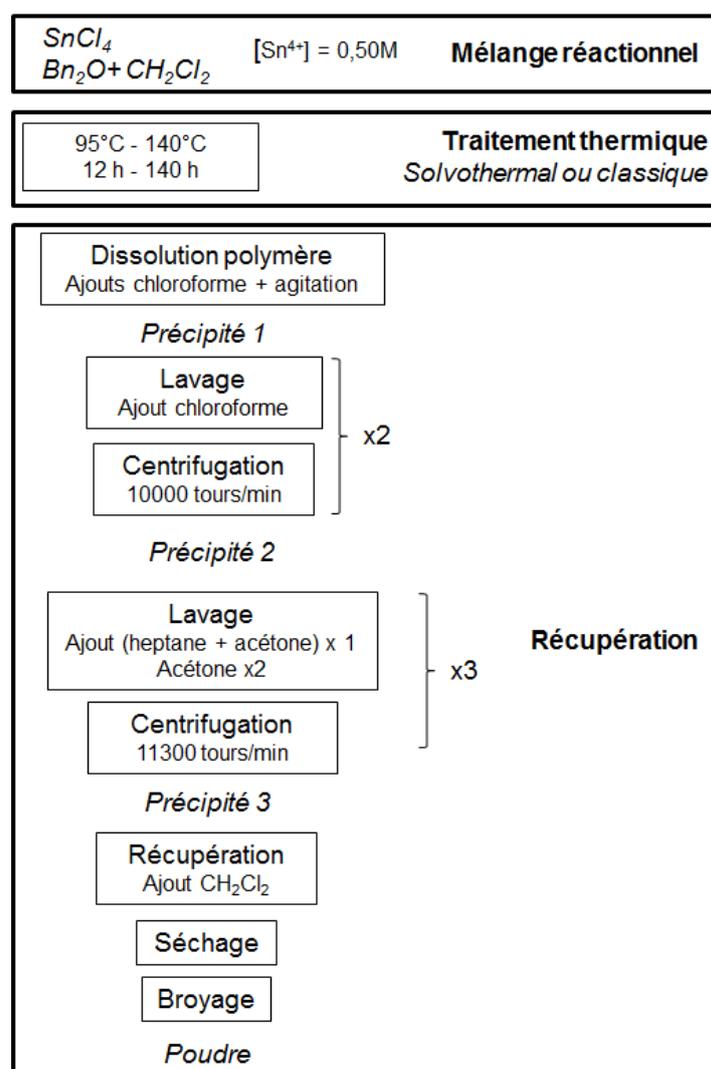


Figure 86 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de SnO_2 à partir d'un mélange de d'éther dibenzyle et de tétrachlorure d'étain (IV).

Tableau 26 : Liste des produits chimiques utilisés dans la procédure de synthèse de nanocristaux de SnO₂ à partir de SnCl₄ et Bn₂O.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
Tétrachlorure d'étain anhydre	SnCl ₄	Strem Chemicals	98%
Solvants			
Ether dibenzyle anhydre	((C ₆ H ₅)CH ₂) ₂ O (Bn ₂ O)	Sigma Aldrich	98%
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	99+%
Lavages, récupération, séchage			
n-heptane	C ₇ H ₁₆	Fisher Scientific	-
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	Alfa Aesar	-
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Alfa Aesar	-
Chloroforme	CHCl ₃	Alfa Aesar	-

Nous verrons plus loin que le traitement thermique peut conduire à la polymérisation massive du mélange. Afin d'extraire les nanocristaux, le polymère est dissout à l'aide de plusieurs portions de chloroforme. La dissolution, bien qu'accélérée par l'agitation du mélange, est chronophage (≈ 2-4 heures). Cette opération est répétée jusqu'à ce que le polymère soit entièrement dissout et éliminé. La partie non-soluble est ensuite lavée puis centrifugée deux fois avec 20 mL de chloroforme pour éliminer le maximum de résidu polymère. La phase solide alors obtenue est lavée puis centrifugée une troisième fois avec un mélange d'heptane et d'acétone équi-volumique de 20 mL puis deux autres fois avec 20 mL d'acétone pour finir d'éliminer les coproduits organiques. Le précipité obtenu à l'issue des étapes de lavage est alors récupéré avec 15 mL de dichlorométhane puis séché à l'air, à température ambiante. La poudre obtenue conserve une couleur crème avec une teinte marron relativement marquée.

Durant les étapes de lavage, nous avons mis en évidence la présence d'une phase liquide non miscible avec les solvants organiques utilisés. Afin de déterminer la nature de cette phase, des tests au sulfate de cuivre anhydre ont été réalisés. La couleur bleue prise par le sulfate de cuivre nous a permis de conclure sur la nature aqueuse de cette phase.

Nous discutons ici de l'effet du rapport (éther:Sn), de la température et de la durée de synthèse et le Tableau 27 présente un bilan des expériences réalisées.

Tableau 27 : Paramètres des synthèses réalisées dans le cadre de l'étude de l'effet de la température et de la durée de synthèse et du rapport (éther:Sn) sur la formation et la taille des nanocristaux de SnO₂ par étherolyse du tétrachlorure d'étain par l'éther dibenzyle.

Précurseur	Concentration	Rapport (éther:Sn)	Température	Temps
SnCl ₄	0,5 mol.L ⁻¹	9,7	140°C	30min
			125°C	2h
			110°C	60h
			110°C	24h
				12h
				4h
		95°C	60h	
		5,0	125°C	12h
		3,0	140°C	60h
			125°C	
			110°C	100h

Au terme des traitements thermiques, on observe la formation d'une solution visqueuse marron foncée pour le rapport (3:1) et d'une phase polymère solide de couleur brune pour le rapport (5:1). Ces synthèses n'ont en revanche pas abouti à la récupération de nanocristaux de SnO₂ ou alors en très faible quantité et contenant une très forte teneur en résidus organiques. Les synthèses menées avec le rapport maximal de (9,7:1) ont toutes conduit à la polymérisation complète en volume du mélange. Des nanocristaux ont néanmoins pu être extraits en quantité suffisante pour poursuivre leur caractérisation. Lorsque la température augmente de 110°C à 140°C, on observe que la polymérisation du mélange survient plus rapidement. De plus, le polymère qui en résulte est plus rigide et particulièrement difficile à dissoudre, traduisant un degré de réticulation plus important de la phase polymère.

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés avec un rapport de (9,7:1) sont présentés dans la Figure 87. Considérons tout d'abord les échantillons synthétisés à 110°C. Pour une durée de 60h à 110°C, le diffractogramme est caractéristique d'une phase cristalline unique de SnO₂ rutile. La taille moyenne des nanocristaux est estimée par affinement de type Rietveld à 2,8 nm (degré anisotropie = 1,3). Quand la durée de synthèse est réduite à 24h puis à 12h et enfin à 4h, les pics de la structure rutile disparaissent et on observe la signature de la phase intermédiaire mise en évidence précédemment caractérisée par des pics assez larges sont visibles aux positions $2\theta = 27^\circ$ et 51° avec un pic fin à $2\theta = 34^\circ$. Pour ces durées de synthèse, on remarque cependant la présence de pics sur les diffractogrammes qui ne s'apparentent ni à la structure rutile ni à la phase intermédiaire. Comme nous avons mis en évidence la polymérisation totale du mélange, nous pouvons supposer que ces contributions peuvent être celles d'impuretés organiques résiduelles dans les échantillons. L'évolution des diffractogrammes est donc assez similaire à celle que nous avons décrite précédemment dans le cas de l'utilisation de l'éther diisopropylique. Même s'il n'a pas été possible d'observer ces

échantillons en microscopie à cause de la quantité importante de produits organiques résiduels, nous pouvons raisonnablement supposer que le processus de cristallisation des nanocristaux de SnO_2 est similaire pour les deux éthers. Les diffractogrammes des échantillons obtenus à 125°C et 140°C sont caractéristiques d'une phase cristalline unique de SnO_2 rutile. Les pics présentent des largeurs importantes suggérant l'obtention de particules de faible taille, confirmée par des affinements de type Rietveld donnant des tailles de respectivement à 2,1 nm (facteur d'allongement = 1,4) à 125°C et 1,9 nm (facteur d'allongement = 1,3) à 140°C .

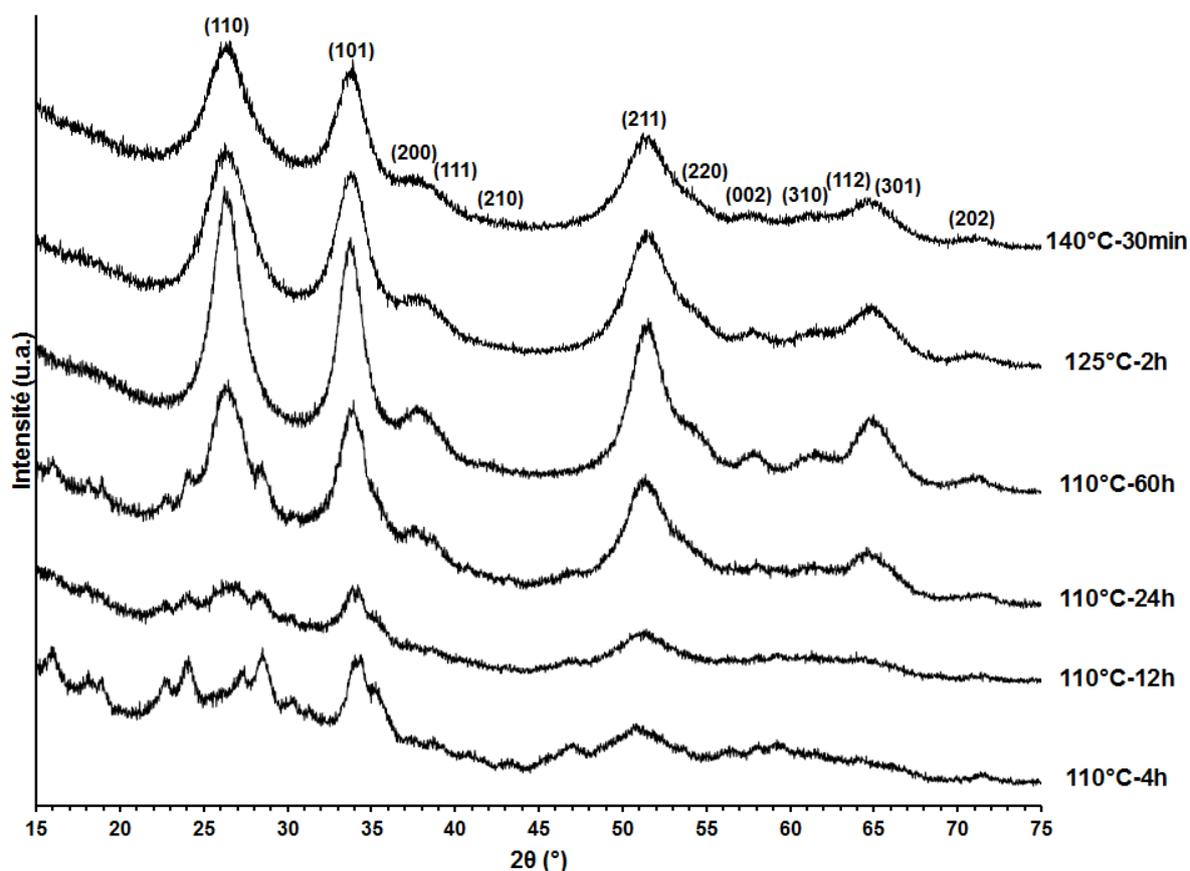


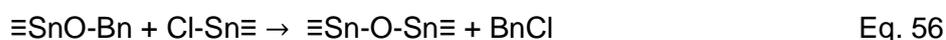
Figure 87 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés pour une concentration en étain de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport (éther:Sn) de (9,7:1) à différentes températures comprises entre 110°C et 140°C pour des durées de synthèses allant de 30min à 60h. Le diagramme de l'échantillon (140°C -30min) est indexé selon la structure cassitérite de type rutile.

Nous allons à présent discuter du mécanisme réactionnel en nous appuyant notamment sur l'évolution du mélange réactionnel, constitué uniquement du précurseur d'étain et d'éther dibenzyle au cours de la synthèse pour une température de 110°C . Cette évolution est d'ailleurs surprenante. Lors de la montée en température, le mélange est marron et translucide. Lorsque la température atteint 110°C , le mélange devient opaque, plus sombre et une ébullition est rapidement observée au bout de quelques secondes. A l'intérieur du

mélange, des « gouttes » translucides apparaissent et des particules blanches semblent se former à l'interface de ces gouttes et de la solution brune. Les particules blanches tendent par la suite à s'agglomérer sur les parois du réacteur en verre. A la fin de la réaction, lorsque la température diminue, le mélange est totalement opaque et présente une couleur « caramel ». Lorsque la température diminue, la viscosité du mélange augmente fortement, jusqu'à se rigidifier complètement à température ambiante. Trois phénomènes concomitants ont été mis en évidence durant la synthèse : (i) la polymérisation du mélange réactionnel, (ii) la formation d'une seconde phase liquide et (iii) l'apparition d'un précipité blanc.

Nous attribuons la formation de la phase polymère à la condensation des molécules d'éther dibenzyle et à la polymérisation directe du chlorure de benzyle issu de l'étherolyse. Le polymère serait donc un polybenzylène [140]. Les réactions de polymérisation sont toutes deux catalysées par les espèces à base d'étain du système [145] [141] [146] [147] et induisent la formation d'eau et d'acide chlorhydrique dans le système, expliquant la mise en évidence d'une phase aqueuse au début de l'étape de récupération et de lavage.

Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant. Tout d'abord, nous supposons que la première étape du mécanisme est strictement non-hydrolytique et suit un mécanisme d'élimination de chlorure d'alkyle selon les équations Eq. 55 et Eq. 56 :



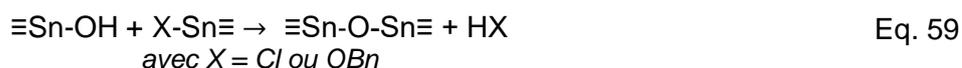
Le tétrachlorure d'étain (IV) ou les chloroalcoxydes d'étain (IV) sont susceptibles de catalyser en parallèle la polymérisation des molécules d'éther dibenzyle, conduisant à la formation du polybenzylène et à la libération d'eau (Eq. 57) :



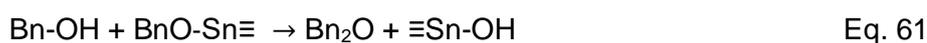
L'eau est alors susceptible de rendre le procédé sol-gel hydrolytique et d'hydrolyser le précurseur d'étain (Eq. 58) :



Les précurseurs hydroxylés peuvent alors réagir de plusieurs façons (Eq. 59) :



Les produits secondaires sont également susceptibles de réagir et de libérer des espèces réactives dans le milieu : l'eau peut hydrolyser le chlorure de benzyle (Eq. 60), l'alcool benzylique ainsi produit peut hydroxyler un chloroalcoxyde d'étain (Eq. 61) et le chlorure de benzyle peut se décomposer sous l'effet de la température et polymériser (Eq. 62) :



Les premières espèces monomères -Sn-O-Sn- qui apparaissent dans le milieu sont produites par les réactions de condensation aprotiques (Eq. 55 et Eq. 56). En parallèle, de l'eau est formée dans le milieu par polymérisation de l'éther dibenzyle (Eq. 57). La quantité d'eau produite est proportionnelle au degré de polymérisation de Bn₂O et permet d'accélérer la condensation et la nucléation de particules présentant la structure cristalline intermédiaire à l'interface de la phase aqueuse et de la phase organique. Ces particules se retrouvent piégées dans la matrice organique résultant d'un fort degré de réticulation du polybenzylène. L'apparition rapide d'une quantité non-négligeable d'eau est aussi susceptible de déstabiliser le système, *via* des réactions d'hydrolyse rapides, et de conduire à la formation d'impuretés organo-métalliques mal cristallisées que nous avons mises en évidence sur les diffractogrammes des échantillons préparés avec de l'éther dibenzyle à 110°C pour des durées de traitement de 4h, 12h et 24h. Au cours de l'évolution structurale, les groupements chlorure et benzoxyde non hydrolysés à la surface des nanocristaux pourraient garantir une bonne organo-solubilité aux particules. Les nanocristaux seraient alors capables de s'échapper de l'interface entre les phases aqueuse et organique limitant leur grossissement. La Figure 88 présente un schéma simplifié des différentes étapes successives impliquées dans la formation des nanocristaux de SnO₂ initiée par l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther dibenzyle.

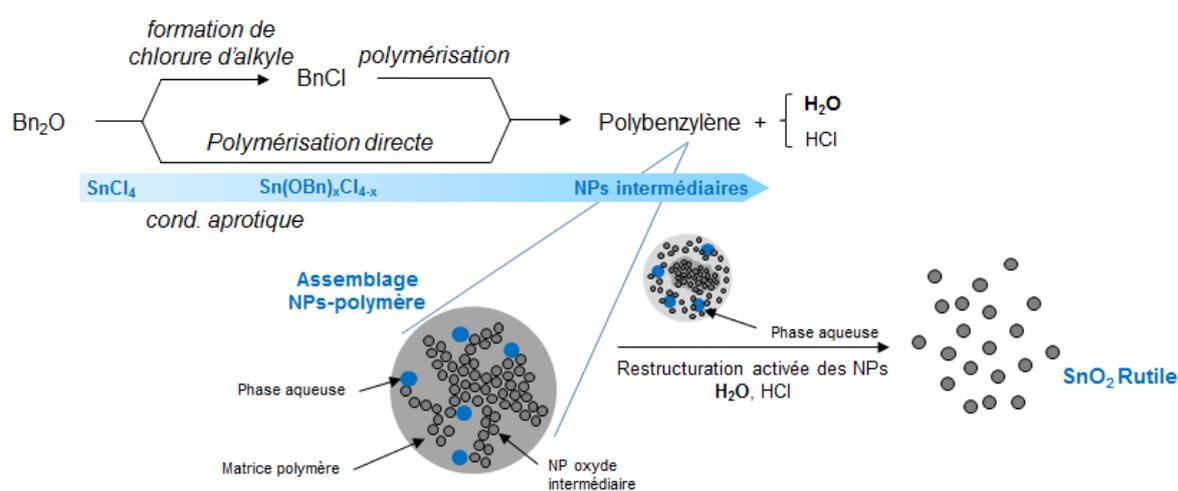


Figure 88 : Illustration du processus de cristallisation proposé pour les nanocristaux de SnO₂ rutile à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) et de d'éther dibenzyle.

IV.2.3.3. Comparaison des deux systèmes basés sur l'étherolyse du tétrachlorure d'étain

Nous terminons cette partie par la comparaison des deux systèmes à base de tétrachlorure d'étain (IV) et d'éther. Pour les deux systèmes, nous avons mis en évidence la formation précoce d'une phase intermédiaire qui se structure progressivement en rutile. Nous supposons que se déroulent en parallèle les réactions d'étherolyse/condensation aprotique (Eq. 46) et (Eq. 47) conduisant à la formation de la phase intermédiaire et les réactions de condensation/polymérisation qui conduisent à la formation de la phase polymère. Celle-ci piège les nanocristaux primaires jusqu'à ce que la restructuration soit possible. Afin de mettre en évidence la différence entre les deux systèmes, nous pouvons comparer deux échantillons obtenus pour des paramètres de synthèse similaires, à savoir Bn-110°C-60h (Figure 85) et Pr-110°C-60h (Figure 82). L'échantillon synthétisé avec l'éther dibenzyle présente une structure de type rutile et est bien cristallisé tandis que l'échantillon obtenu à partir de l'éther diisopropylique est toujours en cours de structuration. Le système chimique basé sur l'utilisation de l'éther dibenzyle permet donc une restructuration plus rapide des nanocristaux pour des temps de synthèse réduits à 125°C et 140°C (Bn-125°C-2h et Bn-140°C-0.5h). Les composés présentant des groupements benzyle, typiquement l'alcool benzylique, l'éther dibenzyle et le chlorure de benzyle montrent une bonne aptitude à la polymérisation en particulier en présence de tétrachlorure d'étain [141]. En polymérisant ils sont donc susceptibles de produire de l'eau et/ou de l'acide chlorhydrique. Cette aptitude semble en revanche plus limitée dans le cas des éthers ne présentant pas de cycles aromatique, comme l'éther diisopropylique [143]. Nous supposons donc que la réactivité plus importante du système à base d'éther dibenzyle est directement corrélée à la capacité du solvant à polymériser et ainsi à produire de l'eau. L'eau formée *in situ* promeut alors des réactions sol-gel hydrolytiques et favorise la structuration des nanocristaux.

Par curiosité, nous avons tenté d'estimer qualitativement l'activité catalytique des nanocristaux de SnO₂. Pour cela nous avons synthétisés des nanocristaux la procédure décrite dans la partie IV.2.2 de ce chapitre et nous les avons redispersés dans l'alcool benzylique et dans l'éther dibenzyle juste après les avoir extraits du milieu de synthèse. Les mélanges ont ensuite été chauffés à différentes températures comprises entre 100°C et 150°C. Aucune polymérisation de l'alcool benzylique ou de l'éther dibenzyle n'a été observée quelle que soit la température même pour des durées de traitement longues. Il semble donc que la polymérisation soit dépendante de la présence de tétrachlorure d'étain (IV) ou de chloroalcoxyde d'étain (IV) et que l'activité catalytique de ces espèces par rapport aux solvants soit plus grande que celle des nanocristaux de SnO₂.

En résumé, les méthodes de synthèse que nous avons développées dans ce chapitre permettent de synthétiser des nanocristaux de SnO₂ rutile de de taille inférieure à 3 nm. Nous avons mis en évidence qu'ils apparaissent d'abord avec une structure intermédiaire et se restructurent ensuite en rutile. L'apparition d'une phase polymère est également mise en évidence et nous supposons qu'elle est directement impliquée dans le processus de cristallisation original des particules. La formation de cette phase intermédiaire empêche néanmoins de réduire davantage la taille des particules puisque la résorption de la phase polymère et la restructuration des nanoparticules sont thermoactivées et inhérentes à ces méthodes basées sur l'étherolyse.

IV.2.4. Analyse thermique et sélection des échantillons

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'évolution structurale des nanoparticules à partir de la phase intermédiaire jusqu'à la phase rutile dans le cas de la procédure de synthèse basée sur l'utilisation de l'éther diisopropylique. Cinq échantillons ont été sélectionnés parmi la série présentée dans la Figure 82 afin d'étudier la structure locale des cristaux à différents stades de la structuration par la méthode de la PDF. Le Tableau 28 résume les caractéristiques de chaque échantillon avec notamment les résultats des analyses thermogravimétriques qui ont été réalisées sur ces échantillons afin d'estimer l'importance de la décoration de surface.

Tableau 28 : Paramètres de synthèses et caractéristiques des échantillons retenus pour l'analyse structurale.

Echantillon	Mélange	T	t	Phase	Taille*	Perte de masse
SnO ₂ -1	SnCl ₄ (0,5M) (¹ Pr ₂ O:Sn) = (3:1) CH ₂ Cl ₂	140°C	60h	Rutile	3,8 nm	27%
SnO ₂ -2		125°C	60h	Rutile	2,7 nm	30%
SnO ₂ -3		110°C	100h	Phase oxyde intermédiaire	/	27%
SnO ₂ -4		95°C	100h		/	35%
SnO ₂ -5		95°C	12h		/	37%

*Taille sphérique équivalente calculée en multipliant la taille moyenne apparente par un facteur 4/3.

Les pertes de masse sont relativement importantes et augmentent lorsque les températures et durées de traitement diminuent. Les particules synthétisées sont de très petites tailles et développent donc une surface spécifique importante expliquant les pertes de masses.

IV.3. Analyse structurale des échantillons obtenus par l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther diisopropylique

Dans cette partie, nous présentons l'analyse structurale par diffraction des rayons X puis par diffusion totale des rayons X et la méthode de la PDF des échantillons obtenus par étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther diisopropylique. Le but est d'améliorer la compréhension de l'évolution structurale subie par les échantillons au cours de la synthèse.

IV.3.1. La structure de SnO₂ rutile

La variété SnO₂ rutile est un isotype de TiO₂ rutile. On peut rappeler ici qu'elle cristallise est tétragonale et cristallise avec le groupe d'espace P4₂/mnn (n°136). Comme pour TiO₂ rutile, la structure peut être décrite comme un enchaînement d'octaèdres SnO₆ liés par arêtes dans la direction [001] pour former des rubans ; ceux-ci sont liés entre eux par les sommets des octaèdres dans les directions [110] et [1 $\bar{1}$ 0], en alternant leur orientation de 90°, comme illustré dans la Figure 55. La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles théoriques sont présentées dans la Figure 90.

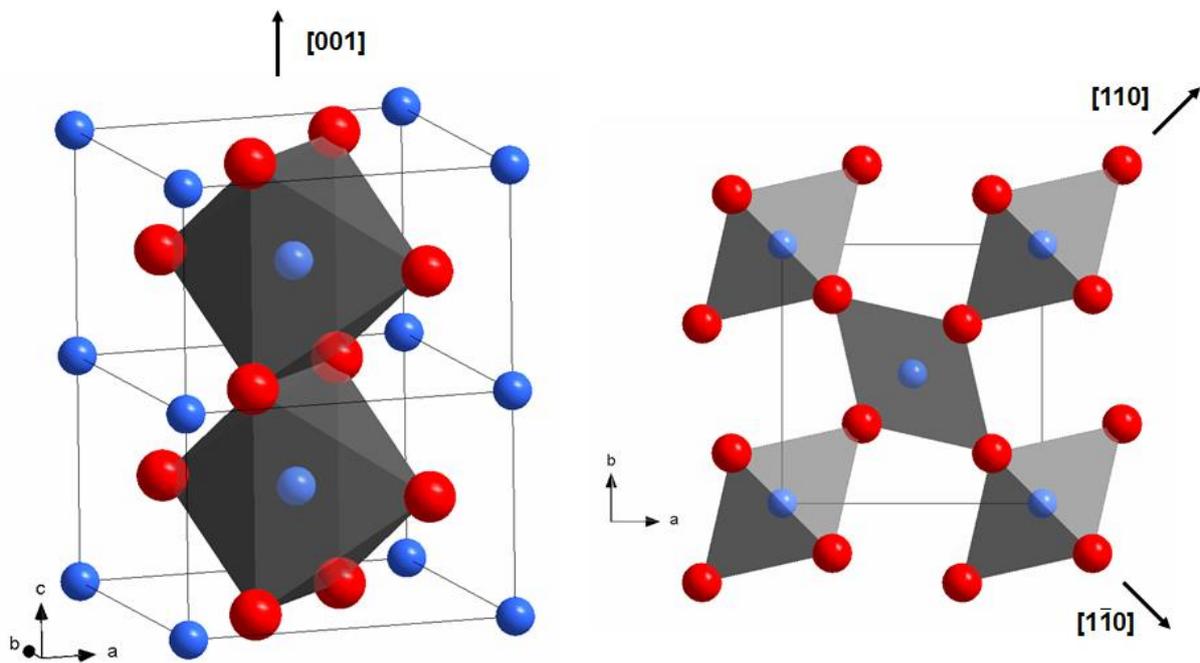


Figure 89 : Enchaînements des octaèdres au sein de la structure de SnO₂ rutile dans les directions [001], [110] et [1 $\bar{1}$ 0] avec en bleu les cations Sn⁴⁺ et en rouge les anions O²⁻.

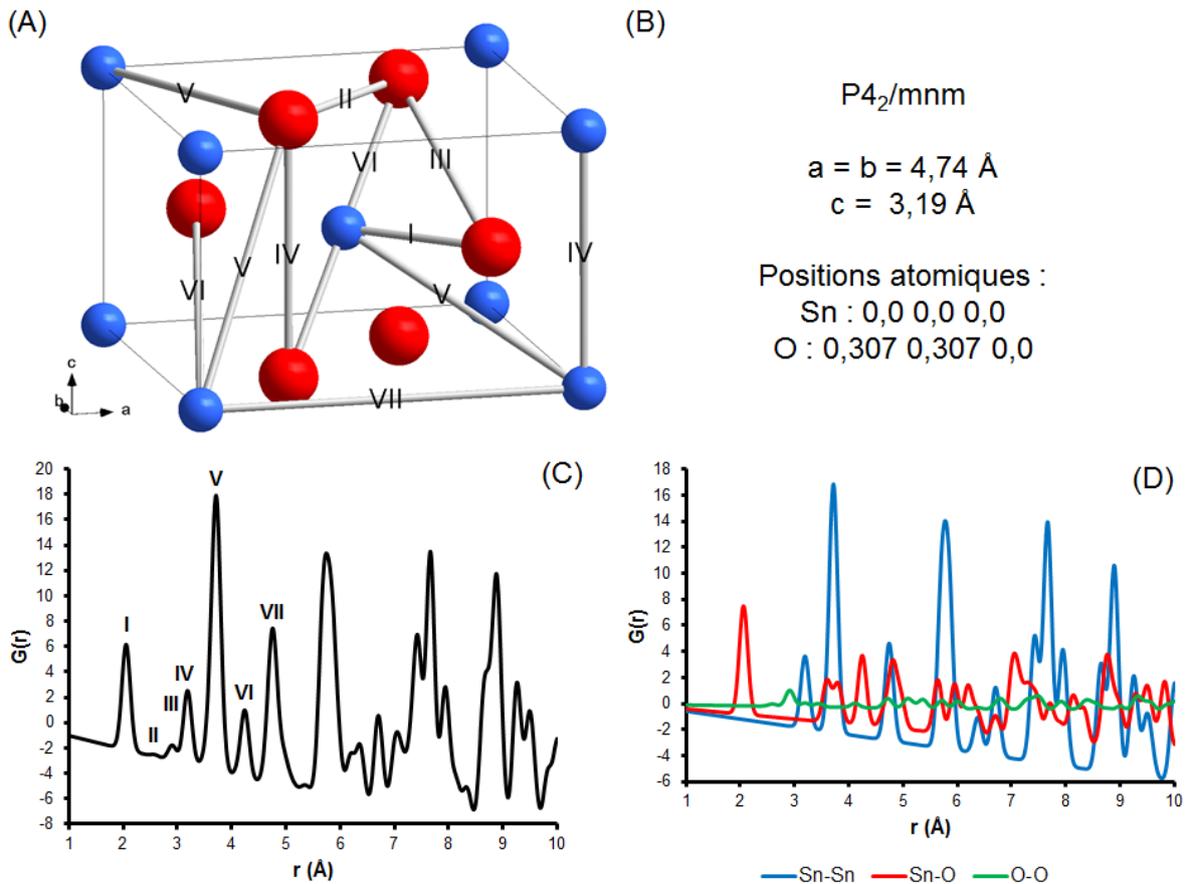


Figure 90 : A) Représentation de la maille tétragonale de SnO_2 rutile et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF théorique totale et (D) PDF théorique partielles.

Le premier pic observé sur la PDF à $2,06 \text{ \AA}$ correspond aux longueurs des liaisons chimiques Sn-O constituant les octaèdres SnO_6 . Ceux-ci sont légèrement déformés. Les pics II et III à respectivement à $2,59 \text{ \AA}$ et $2,90 \text{ \AA}$ correspondent aux longueurs O-O des arêtes des octaèdres SnO_6 déformés. On trouve ensuite à $3,19 \text{ \AA}$ un pic (IV) caractéristique des distances Sn-Sn égales au paramètre de maille c et des distances O-O au sein des octaèdres. Le pic V à $3,72 \text{ \AA}$ rassemble trois contributions. La contribution majeure est attribuée distances Sn-Sn caractéristiques du réseau, puisque qu'il s'agit de la distance liant un étain au coin de la maille avec l'étain central. Les deux autres contributions sont mineures et concernent des distances Sn-O impliquant les atomes d'oxygène constituant les sommets des octaèdres et les atomes d'étain formant la maille. On observe ensuite un pic VI à $4,26 \text{ \AA}$ correspondant à la distance O-O liant les sommets opposés des octaèdres et à une distance Sn-O dans le plan (001). La distance Sn-Sn égale aux paramètres de maille a et b correspond au pic noté VII positionné à $4,74 \text{ \AA}$. D'autres pics correspondants aux distances Sn-Sn caractéristiques du réseau sont visibles à $5,71 \text{ \AA}$, $6,70 \text{ \AA}$ et $7,72 \text{ \AA}$, respectivement les diagonales des faces (100) ou (010), (001), et du parallélépipède rectangle formé par la maille.

IV.3.2. Résultats

IV.3.2.1. Analyse qualitative des PDF

Les PDF expérimentales des échantillons 1 à 5 sélectionnés, obtenues par diffusion totale des rayons X, sont présentées respectivement dans les Figure 91, Figure 92, Figure 93, Figure 94 et Figure 95. Comme précisé dans le chapitre sur TiO_2 , on observe des oscillations de faibles intensités aux très faibles r sur toutes les PDF expérimentales, relatives aux petites imperfections dans la correction des données et à la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\text{max}} = 17,2 \text{ \AA}$.

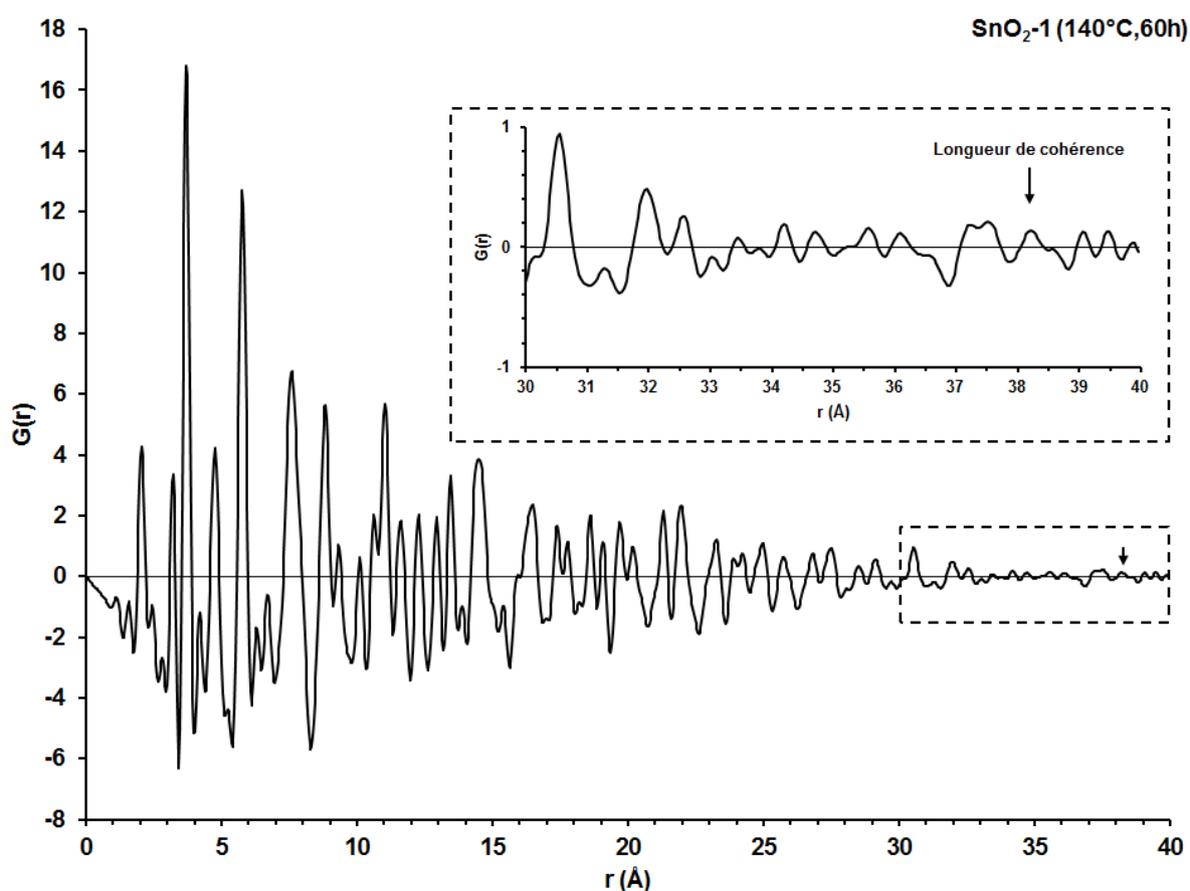


Figure 91 : PDF expérimentale de SnO_2 -1 préparé à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) (0,5 M) et d'éther diisopropylique chauffé à 140°C pendant 60h.

La PDF de l'échantillon SnO_2 -1 présente des pics fins suggérant une structure bien ordonnée et elle est parfaitement décrite par une structure rutile. L'amortissement de la PDF observé est majoritairement provoqué par la faible taille des cristaux. La longueur de cohérence est estimée à 38 Å, ce qui est en accord avec les valeurs données par l'affinement de type Rietveld.

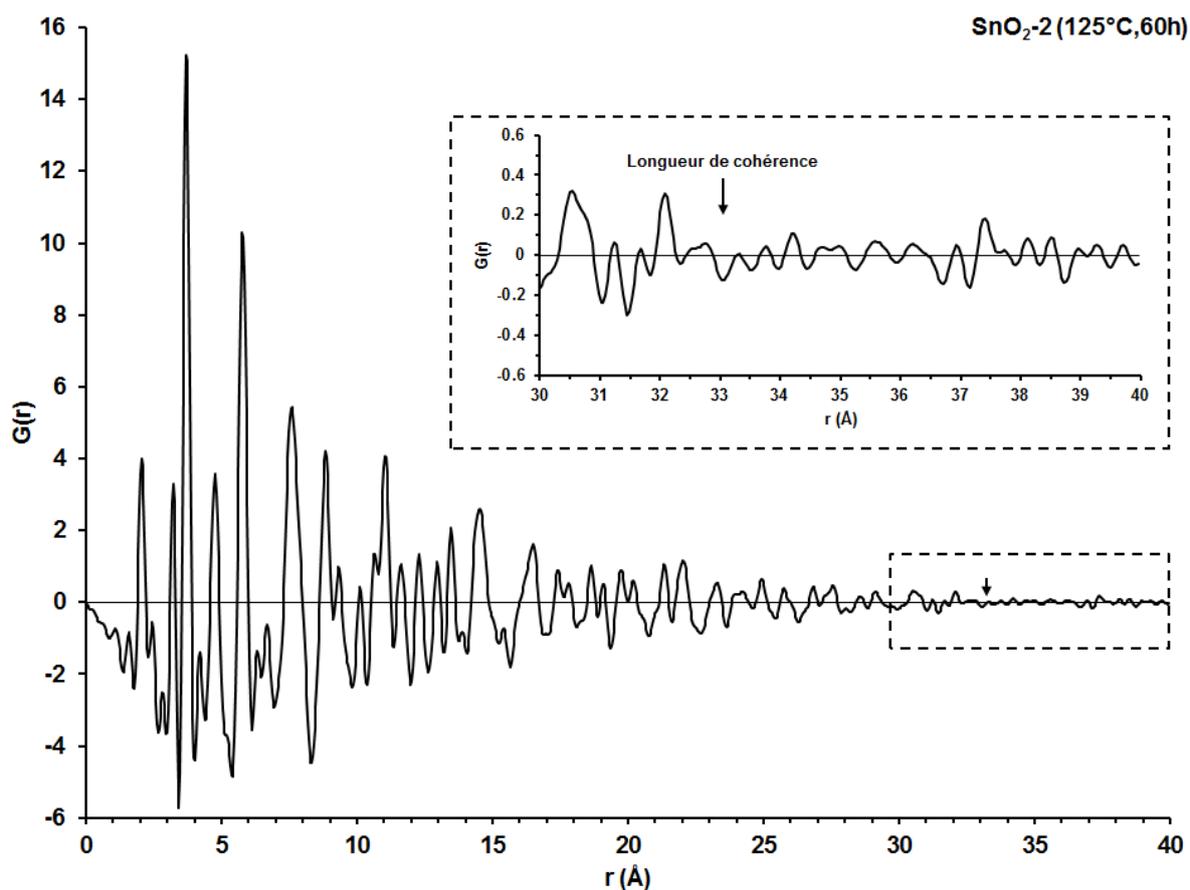


Figure 92 : PDF expérimentale de SnO₂-2 préparé à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) (0,5 M) et d'éther diisopropylique chauffé à 125°C pendant 60h.

La PDF expérimentale de l'échantillon SnO₂-2 a globalement la même allure que celle de l'échantillon précédent (SnO₂-1). L'amortissement de la PDF intervient cependant plus rapidement étant donné plus faible taille des cristaux. Les pics de la PDF ne sont plus apparents à partir de 33 Å.

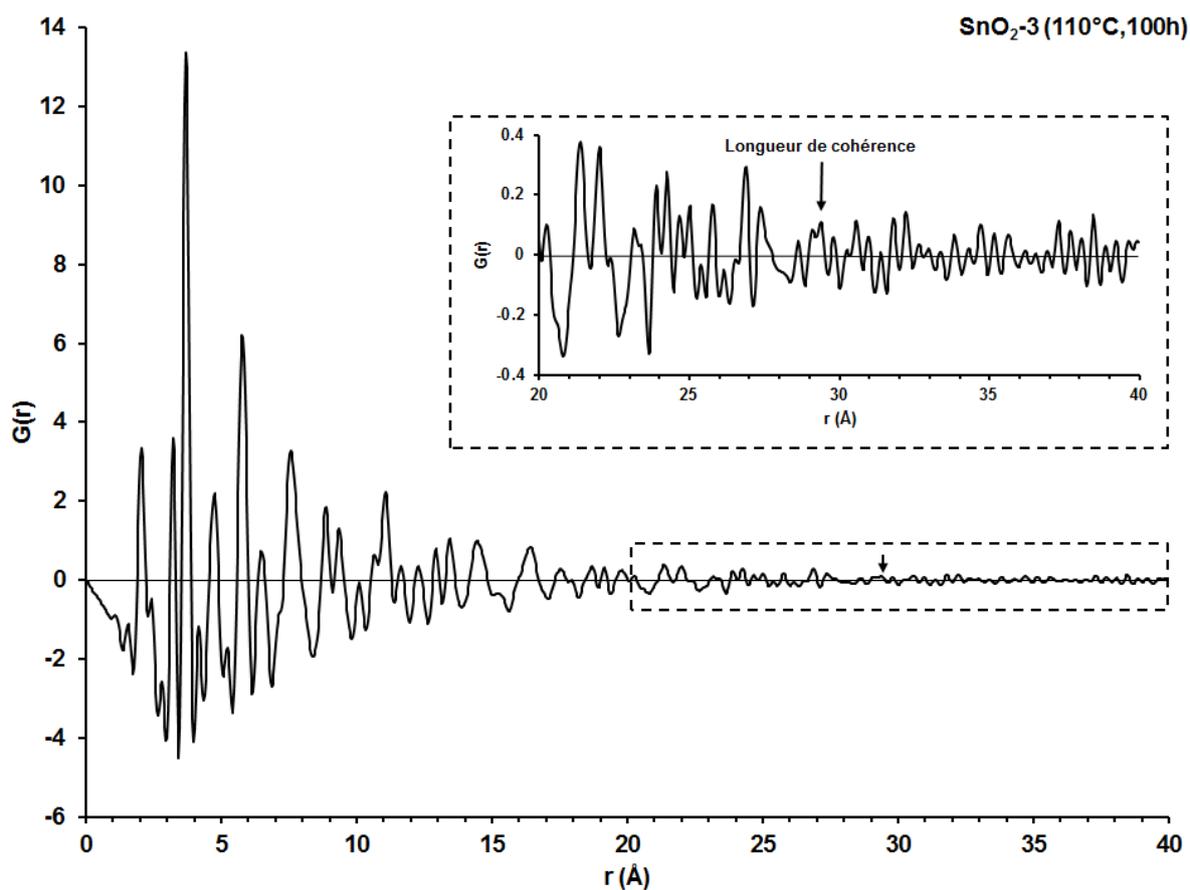


Figure 93 : PDF expérimentale de SnO₂-3 préparé à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) (0,5 M) et d'éther diisopropylique chauffé à 110°C pendant 100h.

La PDF expérimentale de l'échantillon SnO₂-3, d'enveloppe globale similaire aux deux précédentes, présente un amortissement encore plus rapide. Néanmoins, ce qu'on pourrait de prime abord associer à de simples oscillations pour des distances radiales supérieures à 20 Å, sont en fait des pics de très faible intensité attestant alors d'un ordre persistant dans la structure. La taille des domaines cohérents peut alors être estimée à environ 30 Å.

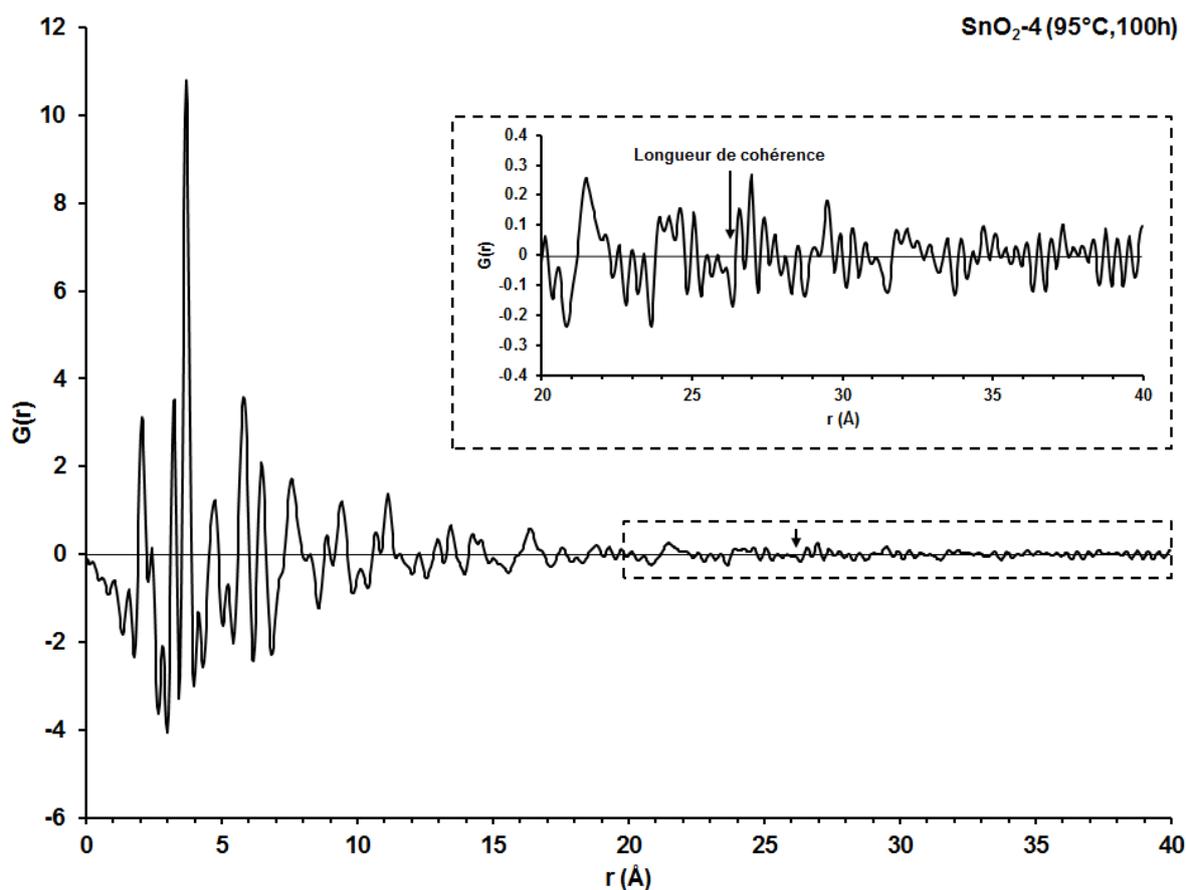


Figure 94 : PDF expérimentale de SnO₂-4 préparé à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) (0,5 M) et d'éther diisopropylique chauffé à 95°C pendant 100h.

L'allure de la PDF expérimentale de l'échantillon SnO₂-4 est toujours similaire à celles des échantillons précédents. Les observations faites pour l'échantillon précédent sont également valables pour cet échantillon : un amortissement rapide des pics avec présence de pics de très faible intensité à des distances radiales supérieures à 20 Å. La taille de domaine cohérent est estimée à environ 26 Å.

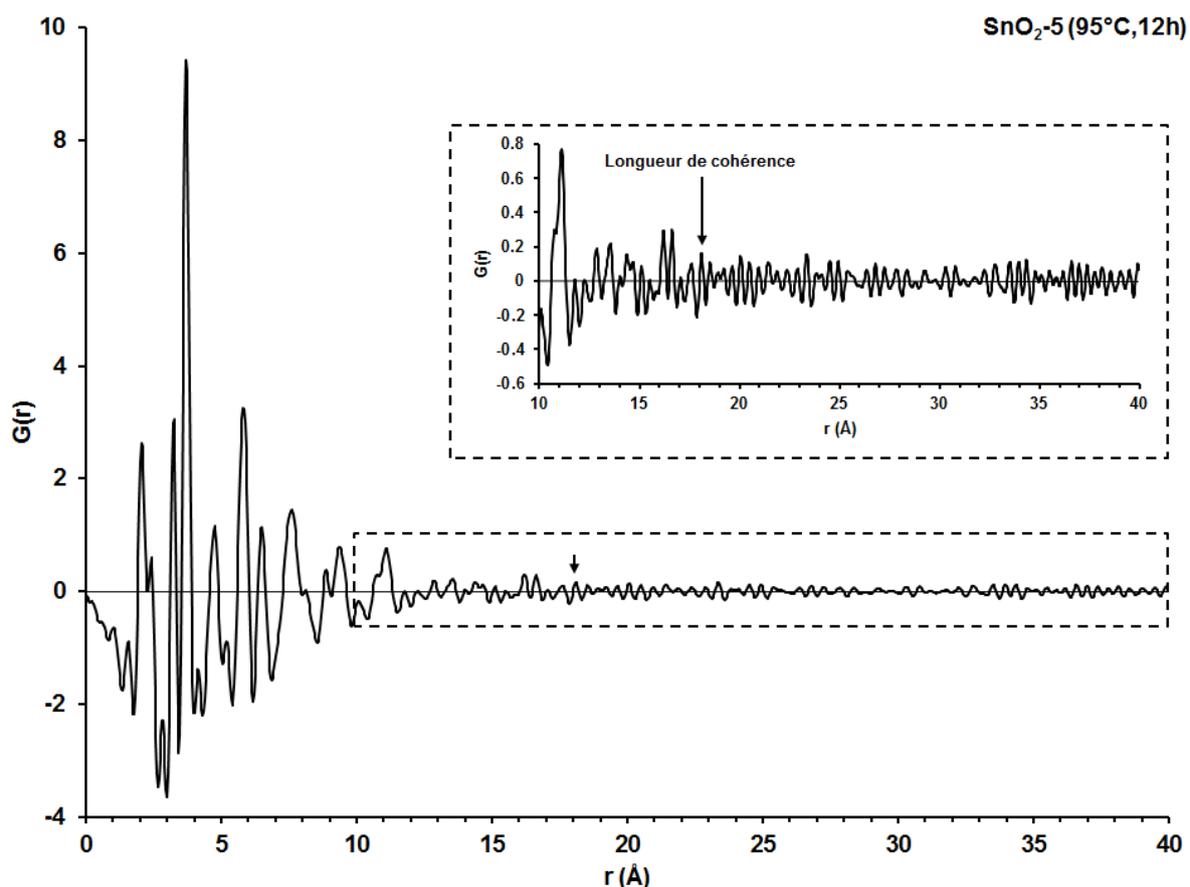


Figure 95 : PDF expérimentale de SnO₂-5 préparé à partir d'un mélange de tétrachlorure d'étain (IV) (0,5 M) et d'éther diisopropylique chauffé à 95°C pendant 12h.

Enfin, la PDF de l'échantillon SnO₂-5 présente encore la même allure que les précédentes. Elle est clairement caractéristique d'une phase relativement bien ordonnée. Les pics ne sont plus présents à partir d'environ 18 Å.

Afin d'aborder la structure de la phase intermédiaire et son évolution structurale vers la structure rutile de SnO₂, les PDF expérimentales des échantillons sélectionnés sont superposées et comparées à courte distance dans un premier temps, puis à moyenne et à longue distance dans un second temps.

La Figure 96 présente la zone de 1 à 5 Å des PDF expérimentales des cinq échantillons sélectionnés. Le premier pic visible à 2,06 Å correspond à la longueur de la liaison Sn-O. Cette distance ne varie pas ou très peu d'un échantillon à l'autre. Le second pic fin observé autour de 2,45 Å ne correspond pas à une distance interatomique de SnO₂ rutile. Elle correspond en revanche aux longueurs typiques des liaisons Sn-Cl. On peut donc penser que ce pic est caractéristique d'une décoration de surface par des ligands chlorure comme suggéré dans la littérature [72]. Si on considère les intensités relatives des pics caractéristiques de la liaison

Sn-O et de la liaison Sn-Cl, on remarque que celle du pic Sn-O augmente au profit de celle du pic Sn-Cl quand la taille des particules augmente. Cette observation confirme que le pic à 2,45 Å correspond à une contribution de la surface des particules car quand la taille des particules augmente la contribution de la surface est réduite. Le troisième pic à 2,81 Å correspond aux longueurs O-O des arêtes des octaèdres. Il varie peu d'un échantillon à l'autre. On observe peut-être un léger décalage de sa position vers les grandes distances de l'échantillon SnO₂-3 à -5. Ces premières observations montrent que les nanoparticules sont formées d'octaèdres similairement à SnO₂ rutile. Les pics positionnés respectivement à 3,22 Å à 3,70 Å correspondent à des distances Sn-Sn dont la première est égale au paramètre de maille *a*. Ils restent également à des positions relativement proches d'un échantillon à l'autre. Les pics suivants semblent être positionnés à la même position pour tous les échantillons mais présentent cependant des largeurs de plus en plus importantes notamment pour les échantillons SnO₂-3, -4 et -5 traduisant un désordre structural de position.

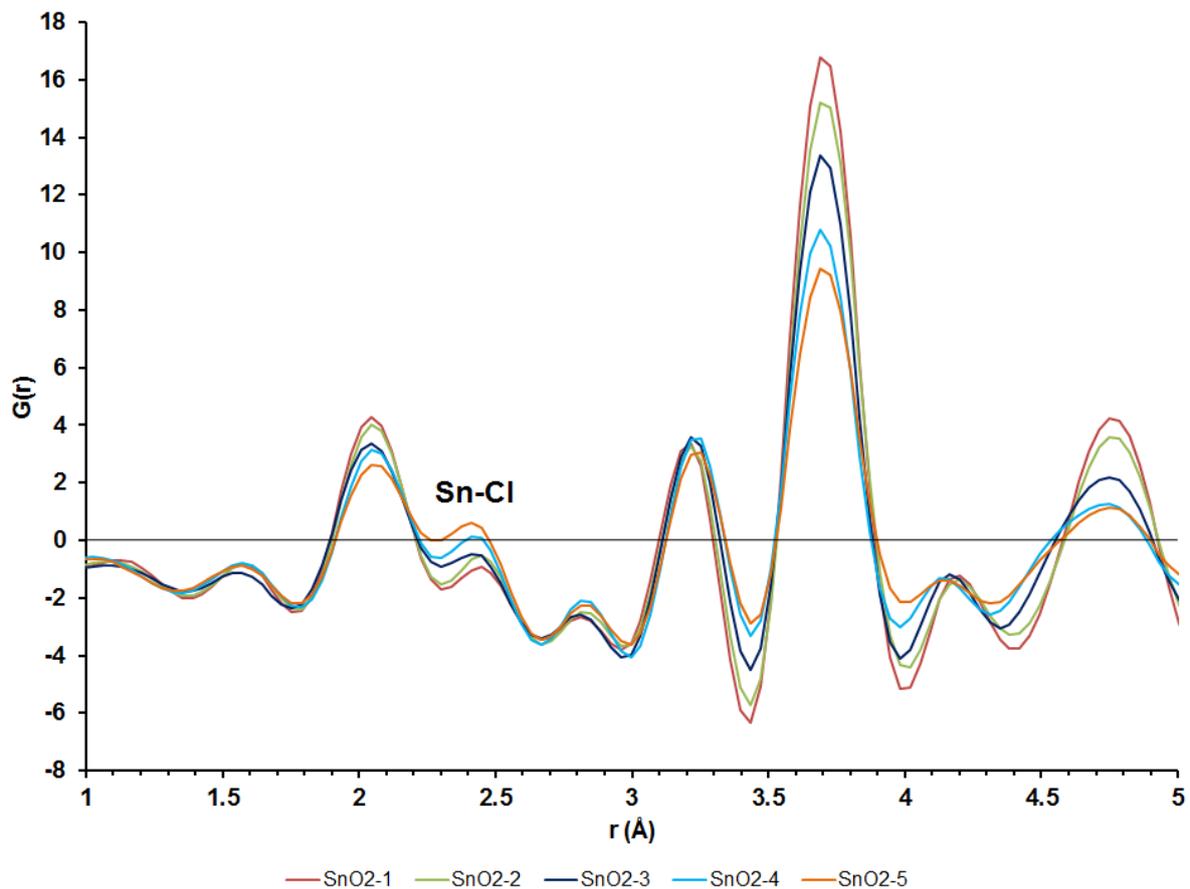


Figure 96 : Comparaison des PDF expérimentales des échantillons SnO₂-1, -2, -3, -4 et -5 sur la zone 1 à 5 Å

La Figure 97 présente la zone s'étendant de 4 à 10 Å des PDF expérimentales. Jusqu'à des distances de l'ordre de 6 Å, les positions des pics demeurent relativement inchangées d'un

échantillon à l'autre. La différence majeure entre toutes les PDF intervient entre 6 Å et 8,5 Å. Pour les échantillons SnO₂-1 et -2, deux pics sont visibles à 6,24 Å et 6,69 Å tandis que pour les autres échantillons, un seul pic large est observé à 6,46 Å. Ces pics correspondent à des distances Sn-Sn dont l'une est égale à deux fois le paramètre de maille c. Il semblerait alors que l'empilement des mailles et donc que la formation des colonnes d'octaèdres soient perturbées dans la direction [001] du réseau rutile, dans le cas des échantillons SnO₂-3, -4 et -5 associés à la phase de structure intermédiaire. Pour les échantillons SnO₂-1 et -2, on observe un pic asymétrique centré sur la position 7,58 Å correspondant à des distances Sn-Sn. Pour les échantillons SnO₂-3, -4 et -5, ce pic se splitte en trois : un pic positionné à environ 7,10 Å, un second restant à la position du pic initial (7,56 Å), et enfin un troisième positionné entre 8,10 Å et 8,20 Å suivant les échantillons. Cette observation suggère également que l'enchaînement des mailles ou des octaèdres est perturbé à moyenne distance. Le pic positionné entre 9,4 Å et 9,5 Å correspond à la distance caractéristique du double du paramètre de maille a. Ce pic semble se décaler vers les plus grandes distances et s'élargir suggérant un désordre de position et des distorsions dans le sous-réseau cationique.

En résumé, la structure des échantillons SnO₂-3 à 5, caractéristiques de la phase intermédiaire est similaire à la structure rutile jusqu'à des longueurs de corrélation d'environ 6 Å.

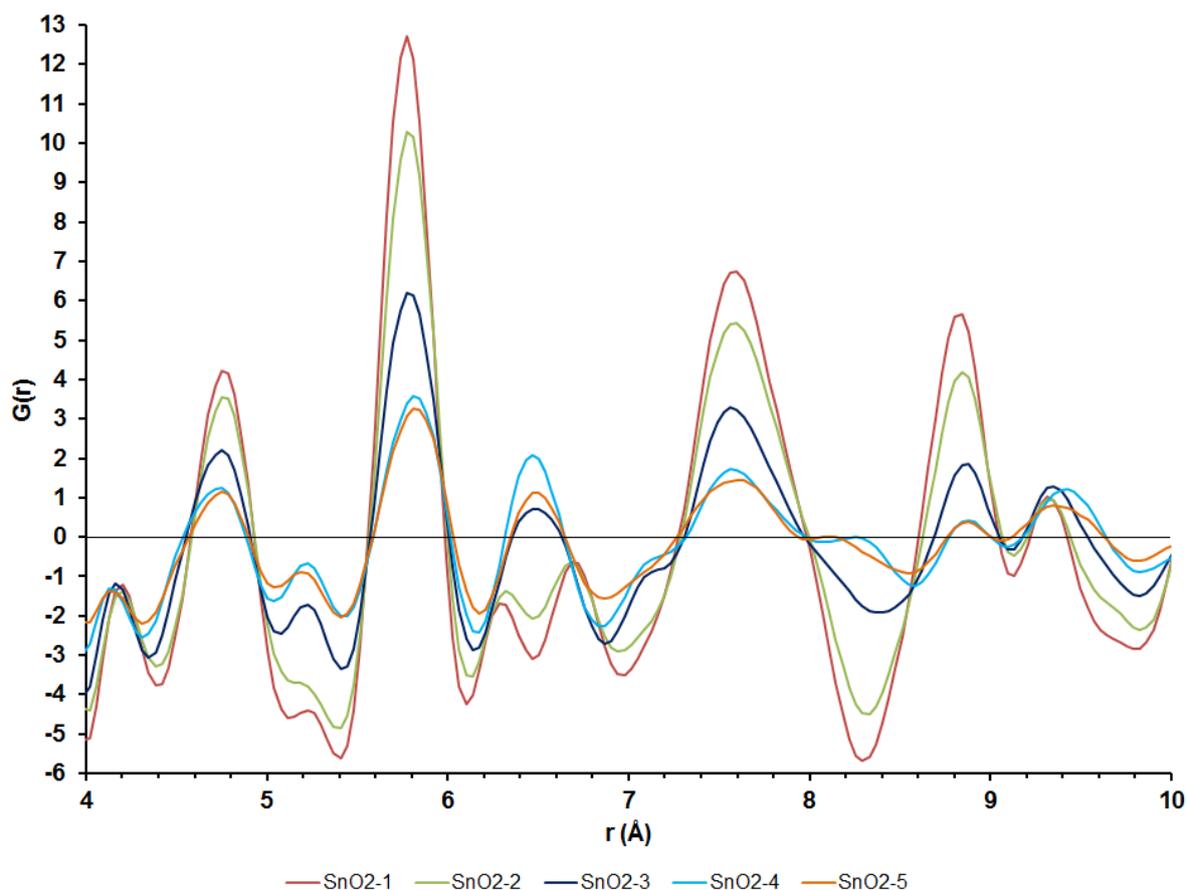


Figure 97 : Comparaison des PDF expérimentales des échantillons SnO₂-1, -2, -3, -4 et -5 sur la zone 4 à 10 Å.

La Figure 98 présente une superposition des différentes PDF sur une plus large plage de distances radiales, allant de 10 Å à 30 Å. Au-delà des longueurs de cohérence et des amortissements variables d'un échantillon à l'autre, on observe que les PDF conservent une enveloppe globale similaire, suggérant une évolution structurale continue de la phase intermédiaire vers la phase rutile. Cependant des décalages en position sont observés et les largeurs des pics augmentent fortement quand on considère les échantillons les plus éloignés de la structure rutile indiquant un désordre de position et des distorsions structurales.

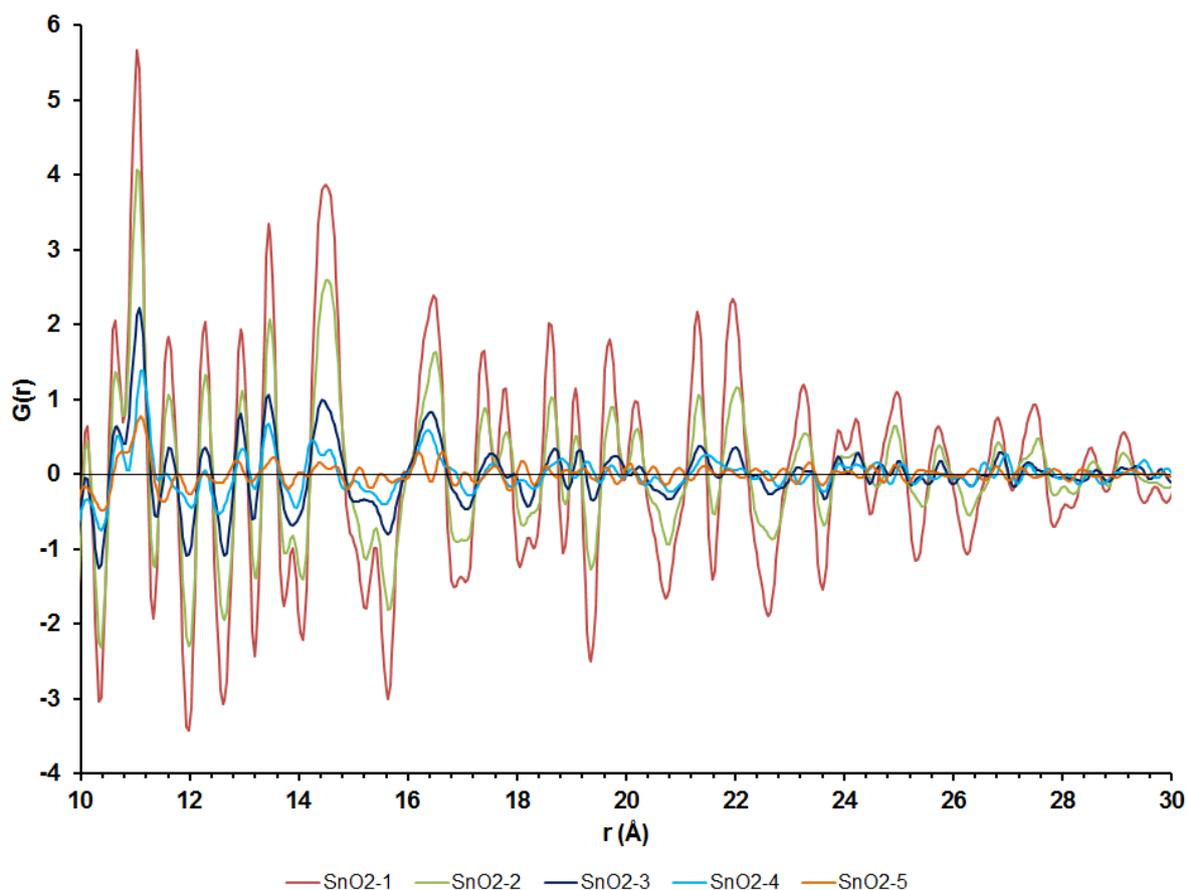


Figure 98 : Comparaison des PDF expérimentales des échantillons SnO₂-1, -2, -3, -4 et -5 sur la zone 10 à 30 Å.

IV.3.2.2. Affinements des PDF

Des affinements de PDF à partir d'un modèle rutile ont été réalisés sur les échantillons SnO₂-1 et -2 sur la zone de 0 Å à 40 Å à l'aide de PDFfit [99]. Les résultats sont présentés dans les Figure 99 et Figure 100. Nous avons affiné les paramètres de mailles, les facteurs de déplacement atomique, la taille des domaines cohérents et le facteur d'échelle. Les deux affinements sont globalement de bonne qualité. On note toutefois des différences au niveau des intensités. L'affinement de l'échantillon SnO₂-2 semble néanmoins un peu moins bon. Les paramètres structuraux affinés sont donnés dans le Tableau 29. Les valeurs affinées sont très proches de celles du cristal périodique, mais on note pour SnO₂-2 une différence non négligeable pour la position des oxygènes dans la maille par rapport la position donnée pour le cristal périodique (0,293 pour 0,307, soit -5%). Nous pouvons conclure que les échantillons SnO₂-1 et -2 adoptent une structure proche de SnO₂ rutile.

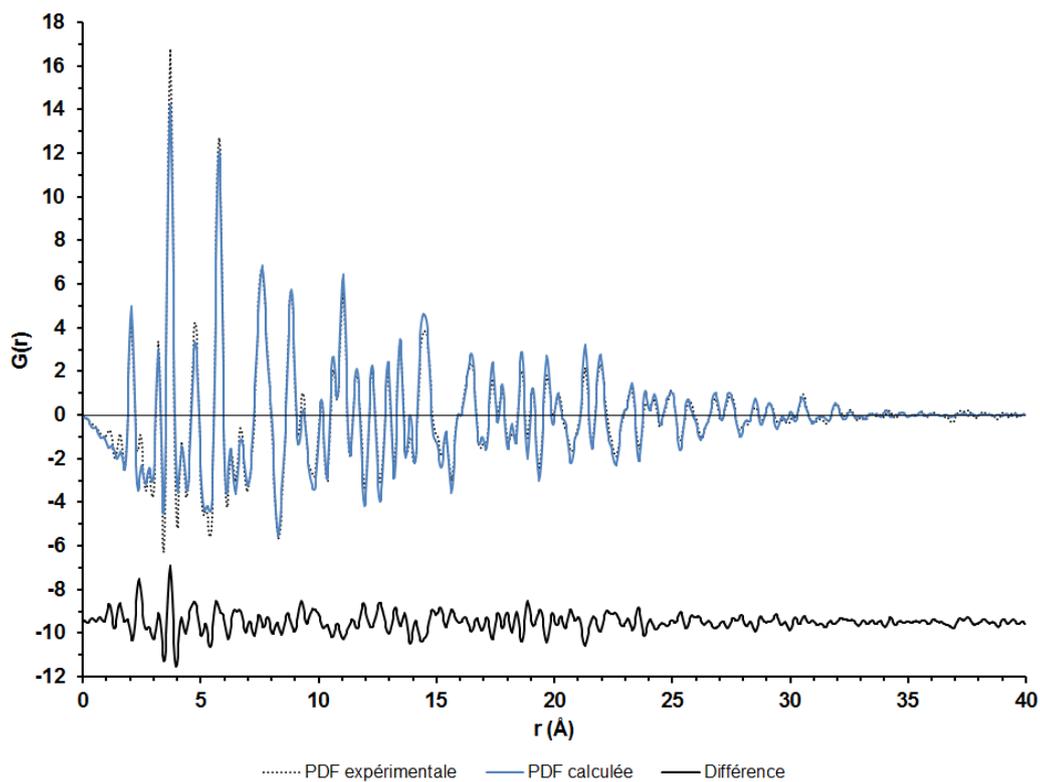


Figure 99 : Affinement structural de l'échantillon SnO₂-1 avec le modèle structural de type rutile sur la zone allant de 0 à 40 Å.

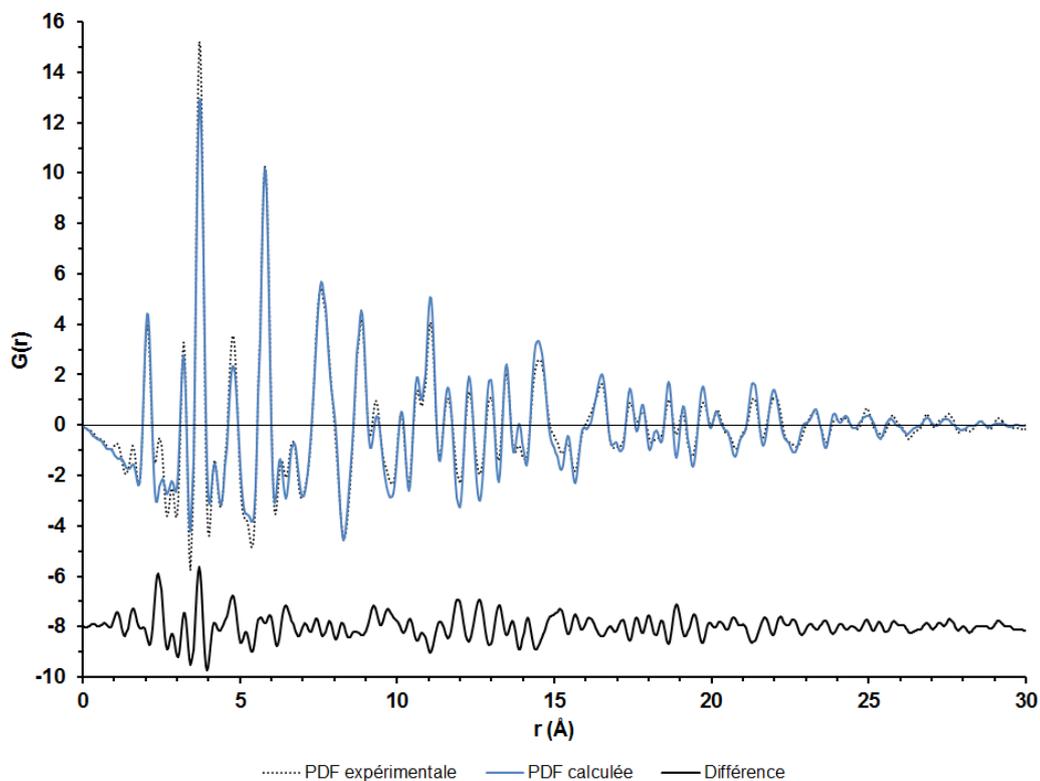


Figure 100 : Affinement structural de l'échantillon SnO₂-2 avec le modèle structural de type rutile sur la zone allant de 0 à 30 Å.

Des affinements structuraux ont ensuite été réalisés sur les PDF expérimentales des échantillons SnO₂-3 à -5 sur la base de ce modèle et sont présentés dans la Figure 101. Des affinements ont tout d'abord été menés sur les domaines (1-5 Å) puis (5-25 Å). Les paramètres structuraux affinés sur la zone 1-5 Å sont donnés dans le Tableau 29. Les résultats des affinements confirment les observations faites précédemment, à savoir que la phase intermédiaire est similaire à SnO₂ rutile pour les faibles distances et que des écarts apparaissent ensuite entre les deux structures. On observe une contraction de la maille rutile dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et une dilation dans la direction \vec{c} pour les échantillons SnO₂-3 à -5.

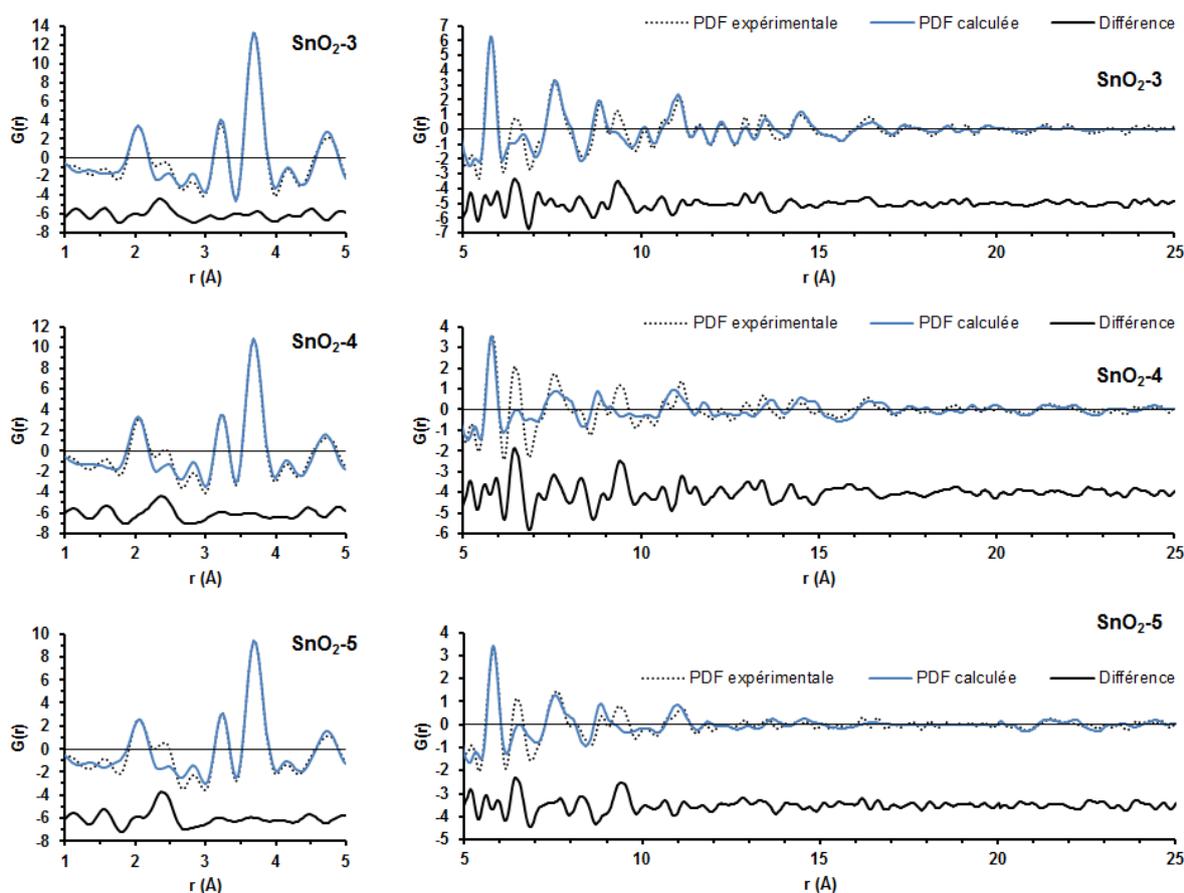


Figure 101 : Affinements structuraux des échantillons SnO₂-3, -4 et -5 avec le modèle structural de type rutile sur les zones allant de 1 à 5 Å, et de 5 à 25 Å

Tableau 29 : Paramètres structuraux théoriques et affinés pour les échantillons de SnO₂ sélectionnés

Paramètres structuraux	Rutile	Déterminés par affinement				
		SnO ₂ -1	SnO ₂ -2	SnO ₂ -3	SnO ₂ -4	SnO ₂ -5
Paramètres de maille a, b	4,74 Å	4,740 Å	4,746 Å	4,720 Å	4,700 Å	4,720 Å
Paramètre de maille c	3,19 Å	3,183 Å	3,188 Å	3,211 Å	3,240 Å	3,237 Å
Position x,y de l'oxygène	0,307	0,303	0,293	0,311	0,298	0,309

IV.3.2.3. Analyse de l'élargissement des raies de diffraction

Nous avons vu que les diffractogrammes des différents échantillons présentent des pics aux positions $2\theta = 34^\circ$, 51° et 71° qui peuvent être assimilés aux pics 101, 211 et 202 de la structure de type rutile suggérant une corrélation forte entre la structure rutile et la structure de la phase intermédiaire (Figure 82), que nous avons confirmé grâce à l'analyse des PDF d'échantillons caractéristiques de SnO_2 rutile et de la phase intermédiaire. Nous nous sommes intéressés à l'évolution des largeurs des pics 101 et 211 au cours de la structuration qui est présentée dans la Figure 102.

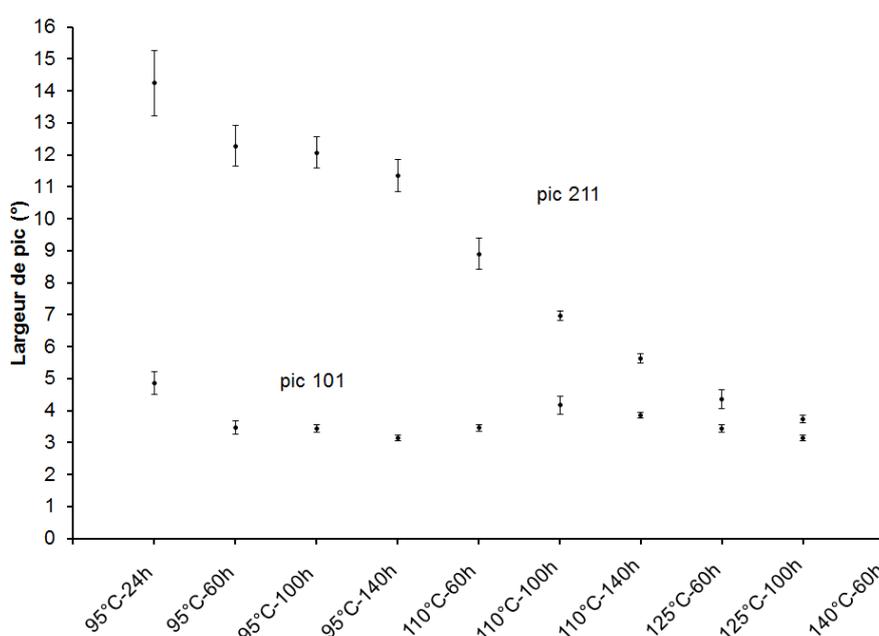


Figure 102 : Evolution de la largeur des pics de diffraction en fonction des paramètres de synthèse pour les échantillons préparés avec l'éther diisopropylique pour une concentration en étain de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport molaire (éther:Sn) de (3:1).

Il est intéressant d'observer que la largeur du pic 101 varie très peu quelles que soient la température et la durée de synthèse appliquées. La longueur de cohérence correspondante (*i.e.* perpendiculaire à la famille de plans (101)) est estimée à environ 2,7 nm. Cette longueur de cohérence relativement importante est en accord avec l'observation de pics de PDF à des distances importantes sur les PDF des échantillons de la phase intermédiaire. En revanche, la largeur du pic 211 est quant à elle très sensible aux paramètres de synthèse. La longueur de cohérence de la structure perpendiculairement aux plans (211) varie de quelques Angströms (0,7 nm pour 95°C-24h) à quelques nanomètres (2,8 nm pour 140°C-60h). Ces observations tendent à montrer qu'une phase précurseur qui présente des similitudes fortes avec SnO_2 rutile est initialement formée à basse température. Elle est relativement bien ordonnée perpendiculairement à la famille de plan (101) mais présente une importante perte

de cohérence dans les directions perpendiculaires. Avec l'augmentation de la température et de la durée de synthèse, la structuration des particules semble avoir lieu de manière progressive parallèlement aux plans (101) jusqu'à former des particules quasi-sphériques de SnO₂ rutile bien cristallisées.

IV.3.3. Modélisation

Nous proposons dans cette partie un modèle simple permettant d'expliquer les différents stades du processus de cristallisation des nanoparticules de SnO₂ issues de la procédure basée sur l'étherolyse du tétrachlorure d'étain (IV) par l'éther diisopropylique.

Les analyses menées sur les PDF, sur les diffractogrammes et sur les clichés MET des différents échantillons nous ont appris que :

- (i) la phase intermédiaire est constituée d'octaèdres SnO₆ similaires à ceux présents dans la structure rutile,
- (ii) la phase intermédiaire est relativement bien ordonnée sur 2-3 nm perpendiculairement à la famille de plan (101) de la structure rutile mais présente une importante perte de cohérence au bout de quelques mailles dans les directions perpendiculaires,
- (iii) l'augmentation de la température et de la durée de synthèse entraînent la structuration des particules semble avoir lieu de manière progressive parallèlement aux plans (101) jusqu'à former des particules quasi-sphériques de SnO₂ rutile.
- (iv) des nanoparticules sphériques de 2-3 nm de diamètre sont visibles dès les premiers stades de la réaction (95°C-12h).

Ces observations nous ont conduits à imaginer que la phase oxyde intermédiaire pouvait être composée de nanoparticules sphériques de 2-3 nm de diamètre constituées de rubans d'octaèdres relativement fins allongés selon la normale aux plans (101) de la structure rutile, avec une longueur caractéristique du diamètre de la particule. Ces rubans seraient tous orientés dans la même direction mais sans cohérence latérale d'un ruban à l'autre à l'intérieur de la particule (désordre de rotation les uns par rapport aux autres). Construire un modèle permettant de décrire un tel assemblage et sa possible mise en ordre est très complexe. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier un modèle simplifié constitué uniquement d'un seul ruban. Les modèles correspondants ont été construits à partir de la structure rutile de sorte à créer un enchainement d'octaèdres SnO₆ dans la direction parallèle à la normale aux plans (101) et en limitant le nombre d'octaèdres dans les autres directions. Les diffractogrammes des modèles ont ensuite été calculés à l'aide du logiciel NanoPDF [103].

La Figure 103 présente le diffractogramme calculé à partir d'un ruban mesurant quelques nanomètres de long dans la direction perpendiculaire aux plans (101) de la structure rutile et

seulement quelques Angströms (soit deux ou trois octaèdres de suite) dans les directions a, b et c de la maille. Le diffractogramme calculé présente des pics très larges à l'exception d'un pic très fin à $2\theta = 34^\circ$. Cette allure ressemblant fortement à celles des diffractogrammes expérimentaux caractéristiques de la phase intermédiaire (Figure 82), atteste que notre modèle quoiqu'assez simple reproduit assez fidèlement les données expérimentales.

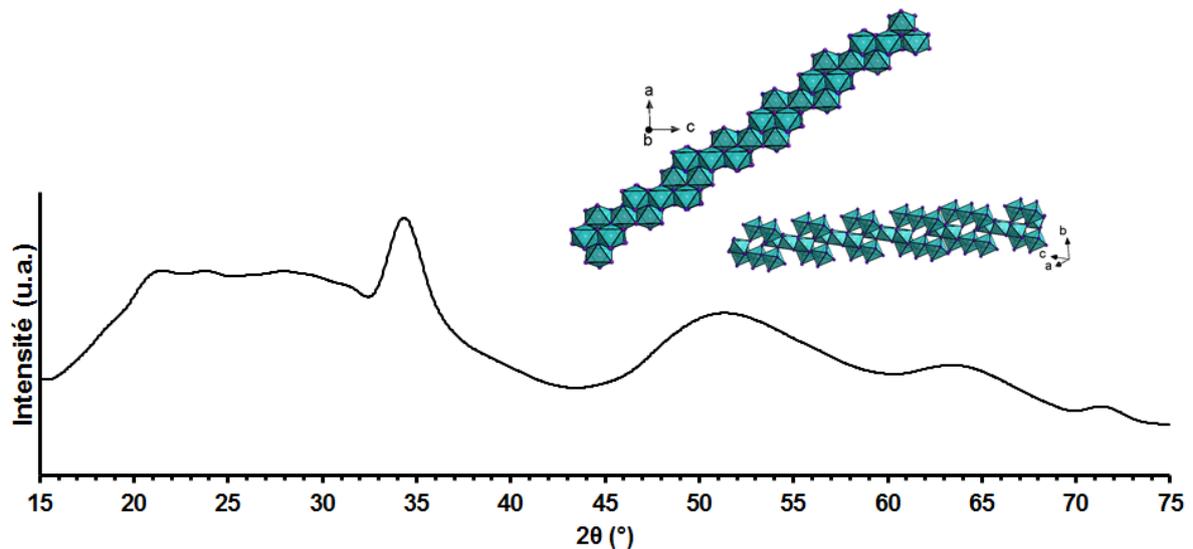


Figure 103 : Diffractogramme calculé à partir d'un modèle de ruban d'octaèdres SnO_6 allongé dans la direction perpendiculaire aux plans (101) de la structure rutile.

Nous avons ensuite supposé que le processus de formation des nanoparticules de SnO_2 rutile passait par une structuration des particules dans les directions perpendiculaires à la normale aux plans (101) de la structure rutile. Cette structuration s'effectuerait alors par une mise en ordre *in situ* des rubans d'octaèdres les uns par rapport aux autres (par décondensation, rotation et recondensation). Afin d'illustrer simplement ce phénomène, nous l'avons assimilé à la formation d'un ruban « plus épais ». La Figure 104 présente les diffractogrammes calculés à partir de ces rubans plus « épais ». Lorsque l'épaisseur du ruban augmente, on observe un affinement des pics du diffractogramme. Les diffractogrammes expérimentaux et calculés ne sont pas exactement similaires mais on peut noter que l'évolution du massif entre 20° et 30° sur les diffractogrammes calculés s'approche de celle observée sur les diagrammes expérimentaux. En effet, le massif initialement composé de plusieurs pics larges tend vers la formation du pic 110 de la structure rutile.

L'augmentation progressive de l'épaisseur des rubans permet donc de reproduire globalement l'évolution des diffractogrammes expérimentaux. Même si ce modèle n'est pas parfait car il ne

reproduit pas exactement les données expérimentales, il permet d'expliquer de façon simple le processus de réarrangement structural subit par les nanoparticules.

Plus tôt dans ce chapitre, nous avons mis en évidence grâce aux analyses de microscopie que la phase intermédiaire était un assemblage complexe de matière relativement cristallisée entourée d'une matrice organique. Les nanocristaux sphériques de SnO_2 seraient initialement formés par condensation de rubans d'octaèdres SnO_6 allongés dans la direction parallèle à la normale aux plans (101) de la structure rutile. Au sein des nanoparticules primo-formées piégées dans la matrice organique polymère, les rubans ne présenteraient aucune cohérence entre eux dans les directions perpendiculaires à la normale aux plans (101). La disparition de la matrice organique permettrait alors aux nanoparticules de se restructurer et d'adopter la structure rutile. La phase polymère pourrait impulser la formation des rubans en offrant des sites de nucléation hétérogène dont l'énergie est nettement abaissée par rapport à la nucléation homogène. Ce genre d'activation cinétique stabiliserait les cristaux à un stade de structuration incomplet nécessitant un apport de chaleur ($T, \Delta t$) plus conséquent pour finir de se convertir et produire les particules de SnO_2 rutile.

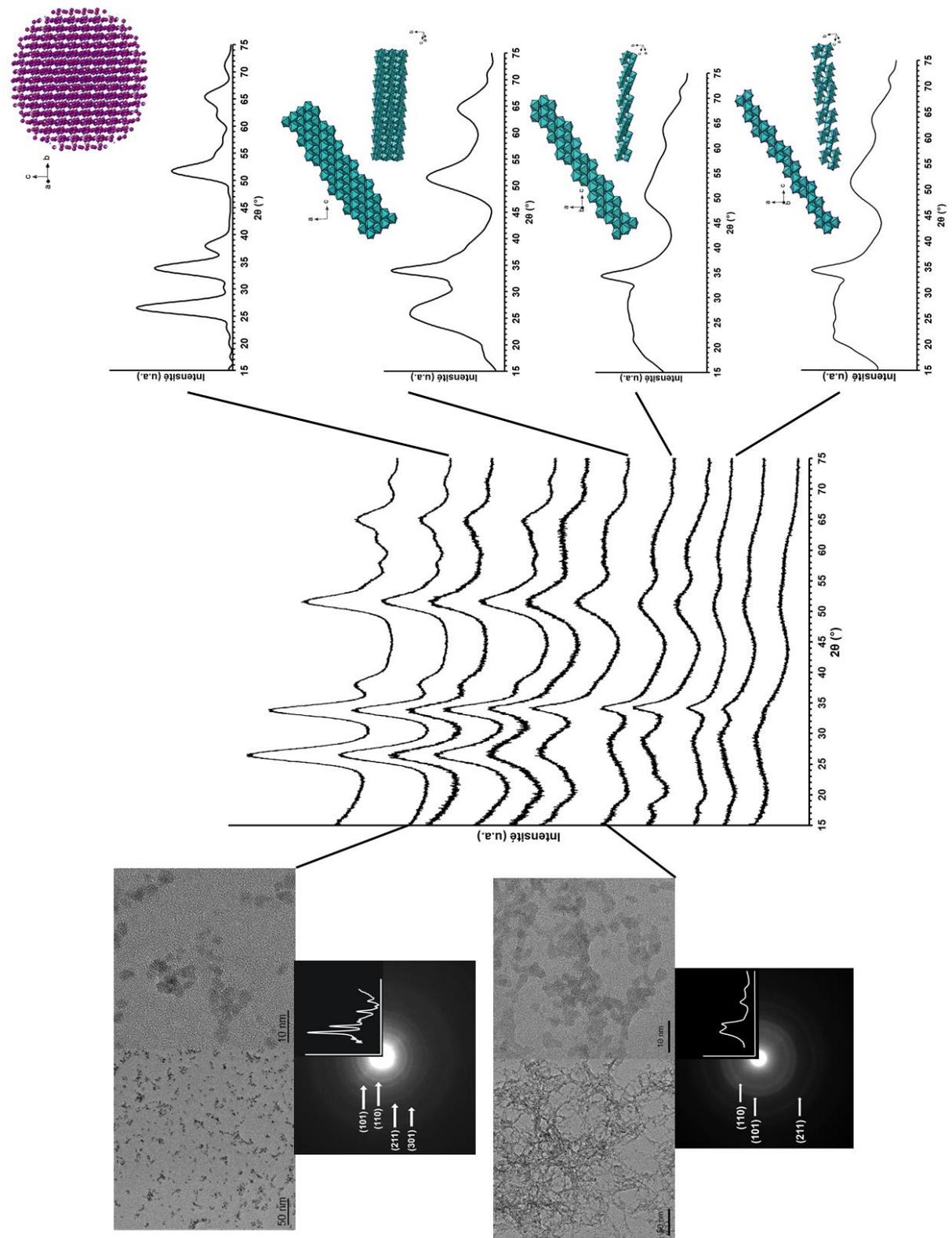


Figure 104 : Processus de cristallisation des nanoparticules de SnO₂ à partir d'un mélange tétrachlorure d'étain (IV) et d'ether diisopropylique.

IV.4. Conclusion du chapitre

Trois méthodes de synthèses ont été envisagées en vue d'obtenir des nanocristaux de SnO₂ de faible taille.

La première méthode est basée sur la réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV). Des particules de SnO₂ ont été obtenues par cette méthode mais présentent des tailles importantes de l'ordre de 20 nm. Cette méthode nécessite de travailler à haute température (200°C) avec des temps de traitement longs (48 h). De plus, l'obtention de nanoparticules de faible taille semble n'être possible que dans le cadre d'une dilution importante du système. Nous avons donc envisagé d'autres méthodes de synthèse plus douces et nous autorisant à travailler à une concentration de 0,5 mol.L⁻¹.

La seconde approche sur laquelle nous nous sommes basés consiste à faire réagir de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV) à température modérée (de l'ordre de 100°C) pour des durées de traitement comprises entre 4 h et 12 h. Des nanoparticules de SnO₂ rutile ont ainsi été synthétisées avec une taille ajustable variant entre 2 nm et 4 nm. Nous avons en effet mis en évidence qu'il était possible d'ajuster la taille des particules en jouant sur le rapport (BnOH:Sn). Enfin, l'apparition d'une phase aqueuse dans le milieu nous a amenés à reconsidérer le mécanisme réactionnel initialement décrit dans la littérature.

La troisième méthode de synthèse est basée sur la réaction d'un éther sur le tétrachlorure d'étain. Deux éthers ont été testés : l'éther diisopropylique et l'éther dibenzylique. Dans les deux cas, la cristallisation des nanoparticules de SnO₂ rutile suit un processus original impliquant la formation d'une phase intermédiaire et d'une phase organique polymère formant un assemblage complexe.

Dans le cas de l'éther diisopropylique, la structuration de cette phase intermédiaire nécessite des températures élevées et des temps de traitement longs en partie causés par la persistance de la phase polymère. Néanmoins des particules de taille inférieure à 3 nm ont été obtenues. Dans le cas de l'éther dibenzylique, le phénomène de polymérisation est très marqué et s'accompagne étonnement de la formation d'eau. Le polybenzylène formé dans ce cas est issu de la condensation des molécules d'éther dibenzylique, d'alcool benzylique et de chlorure de benzyle catalysée par le tétrachlorure d'étain (IV). La libération d'eau dans le milieu semble promouvoir une structuration bien plus rapide des nanocristaux que celle observée dans le cas de l'éther diisopropylique. Des tailles de particules de l'ordre de 2-3 nm ont également été obtenues. La présence de la phase intermédiaire dans les deux cas n'a pas permis de réduire davantage la taille des objets.

La formation d'eau dans le cas d'une méthode de synthèse sensée être strictement non-hydrolytique est surprenante et inédite. Ce phénomène met en évidence que l'aptitude

des espèces organométalliques à catalyser des réactions secondaires de synthèse doit être prise en compte dans le mécanisme général de synthèse.

Les mécanismes de synthèse se déroulant dans les différents mélanges réactionnels sont relativement complexes et ne se cantonnent pas aux réactions sol-gel non-hydrolytiques invoquées dans la littérature. En effet, la formation d'une phase aqueuse *via* des réactions de polymérisation a été mise en évidence dans des systèmes initialement non-aqueux basés sur l'utilisation de donneur d'oxygène présentant des cycles aromatiques. La réactivité et les propriétés de chaque réactif doivent en effet être considérées, tout comme celles des produits de réaction intermédiaires ou secondaires. Il est probable que le tétrachlorure d'étain, dont la capacité à catalyser la condensation et la polymérisation de l'alcool benzylique et l'éther dibenzylique a déjà été mise en évidence [141], joue un rôle prépondérant dans le déroulement de ces réactions parallèles qui sont probablement initiées dès les premiers instants de la transformation chimique. La concentration relativement élevée utilisée dans ce travail expérimental est de plus un facteur favorisant les réactions secondaires énoncées précédemment qui sont donc probablement exacerbées par rapport à un système plus dilué. Les propriétés du solvant donneur d'oxygène sont également à prendre en considération. La polymérisation étendue du mélange réactionnel n'a eu lieu que parce que les groupements benzyle du solvant y sont favorables contrairement aux groupements isopropyle. Les produits secondaires de réaction ont également leur rôle à jouer dans les réactions. Par exemple, l'acide chlorhydrique susceptible d'être formé peut favoriser à la fois la formation des nanocristaux et les réactions secondaires, comme la condensation de l'alcool benzylique en éther dibenzylique. Rappelons enfin que l'éther dibenzylique formé dans la voie alcool peut également réagir à son tour et participer au processus sol-gel compliquant un peu plus le mécanisme réactionnel global.

L'analyse structurale par la méthode de la PDF des échantillons produits dans le cas de la procédure utilisant l'éther diisopropylique nous a permis de montrer que la structure de la phase intermédiaire primo-formée présentait une forte cohérence avec la structure rutile. A partir des caractéristiques structurales singulières de la phase intermédiaire déterminées par l'analyse de l'élargissement des raies de diffraction, nous avons justifié l'évolution structurale de la phase intermédiaire sur la base d'un modèle de rubans d'octaèdres SnO₆.

Chapitre V. Synthèse et étude structurale de nanocristaux d'oxyde de zinc

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nanocristaux d'oxyde de zinc de très faible taille et à l'étude de leur structure.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI avec un gap direct de 3,37 eV [148] utilisé aujourd'hui, sous forme nanométrique notamment, dans de nombreux domaines d'applications et dispositifs comme les cellules solaires [149], les transistors [150] ou encore les diodes électroluminescentes [151].

Il cristallise sous la variété hexagonale de type wurtzite dans les conditions normales de pression et de température, y compris à l'état nanométrique. On le retrouve sous deux autres variétés dans des conditions de synthèse particulières [152] : la variété cubique de type blende, qui n'est pour l'heure observée que par croissance épitaxiée sur un substrat présentant également une structure cubique, et la variété cubique de type NaCl, que l'on retrouve uniquement sous forme métastable à très haute pression (10 GPa) sans possibilité de stabilisation par épitaxie [153].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de synthèses par voie sol-gel non-aqueuses basées respectivement sur la réaction d'un alcool sur l'acétate de zinc et sur l'hydroxylation d'une solution alcoolique d'acétate de zinc. Les méthodes de synthèse que nous avons développées sont basées sur des résultats récents utilisant la réaction de l'alcool benzylique sur l'acétate de zinc [73] d'une part et d'autre part sur l'hydroxylation d'une solution éthanolique d'acétate de zinc [45]. Nous rappelons tout d'abord les résultats majeurs issus de ces travaux afin de mieux positionner notre démarche et d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer les résultats de la synthèse.

V.1. Rappels bibliographiques

V.1.1. Synthèse par élimination d'ester

La première méthode de synthèse sur laquelle nous nous sommes appuyés est décrite en détail par Bilecka et Niederberger [73]. A partir d'un mélange initial composé uniquement d'acétate de zinc anhydre et d'alcool benzylique avec une concentration en zinc de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et chauffé à 120°C par microonde, ces auteurs ont synthétisé des nanocristaux d'environ 14 nm en 25 minutes. Grâce à l'étude de l'évolution temporelle du mélange réactionnel et au couplage de plusieurs techniques de caractérisation (chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique en transmission), ces auteurs proposent un mécanisme et une analyse cinétique complète de la réaction de formation des nanocristaux de ZnO. Ils mettent aussi en avant l'intérêt du chauffage par microonde pour la synthèse par voie sol-gel non-aqueuse, à savoir la réduction des durées de synthèse grâce à la sensibilité aux microondes des réactifs organiques.

Selon eux, le mécanisme de formation des nanoparticules est basé sur l'élimination d'ester et peut être décrit par les étapes suivantes, illustrées par la Figure 105 :

- (i) Dissolution de l'acétate de zinc dans l'alcool benzylique,
- (ii) Attaque nucléophile de l'oxygène du groupement alcool sur l'acétate,
- (iii) Formation d'un monomère hydroxylé conjointement à l'élimination d'acétate de benzyloxy,
- (iv) Condensation des groupements hydroxylés et formation de ZnO par déshydratation.

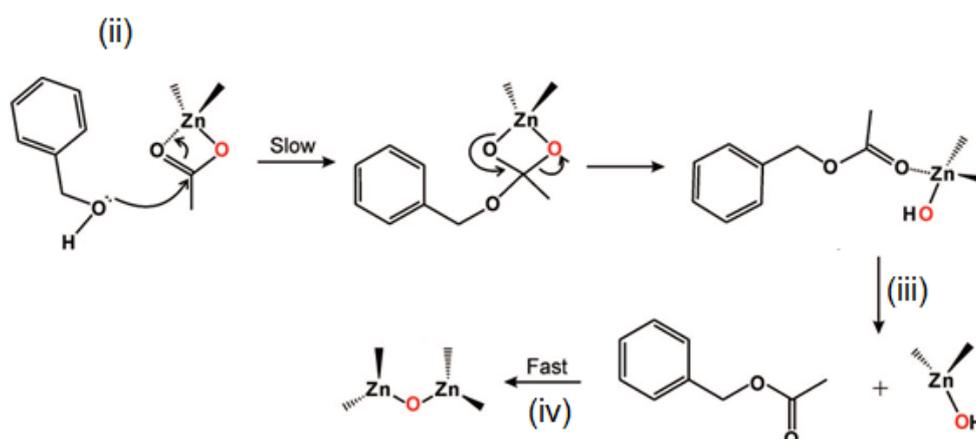


Figure 105 : Elimination d'ester par attaque nucléophile de l'alcool benzylique sur l'acétate de zinc, conduisant à la formation d'acétate de benzyloxy et d'oxyde de zinc. Reproduction de [73].

Les auteurs proposent que la réaction d'estérification [(ii) + (iii)], responsable de la formation des monomères (hydroxyde de zinc), est l'étape limitante. La nucléation des germes d'oxyde

de zinc n'a lieu qu'à partir du moment où la concentration du milieu en monomère atteint une certaine sursaturation. Dès lors que les germes sont formés, leur croissance suit la théorie LSW depuis les prémices de la réaction ce qui implique que la croissance particulière est très majoritairement basée sur le mûrissement d'Ostwald par dissolution/re-précipitation.

V.1.2. Synthèse par addition d'une base organique dans une solution éthanolique d'acétate de zinc

La seconde voie de synthèse que nous avons revisitée est l'une des plus répandues dans la littérature et consiste à ajouter une base dans une solution alcoolique d'un sel de zinc à température modérée.

La synthèse de référence décrite par Spanhel et Anderson [154], consiste tout d'abord à préparer une solution organique précurseur de zinc à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en distillant une solution éthanolique d'acétate de zinc dihydraté à 80°C pendant 180 min. Une base inorganique (LiOH, NaOH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$) est ensuite ajoutée sous agitation à 0°C dans la solution précurseur dans un ratio $[\text{Base}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1,4$. Cette méthode permet l'obtention de nanocristaux de ZnO de 3,5 nm. En revanche, une fois la poudre récupérée, les cristaux continuent de grossir et atteignent une taille de 5,5 nm en 5 jours. Ce phénomène illustre que des nanoparticules de ZnO « non protégées » agrégées peuvent croître grâce à la présence de groupements hydroxyles et d'eau adsorbée en surface [155]. La surface des particules obtenues par ce type de méthode de synthèse est en effet majoritairement décorée de groupements hydroxyle [156] [157]. La surface restante est recouverte par des groupements acétate qui ne suffisent pas à limiter le grossissement des cristaux [158]. Un autre inconvénient de cette méthode est que la solubilité des bases inorganiques est limitée dans l'éthanol, ce qui limite le ratio de base par rapport au zinc. Le degré de sursaturation de la solution accessible est donc moindre ce qui favorise la formation de nanocristaux de plus large taille et de multiples nucléations (polydispersion).

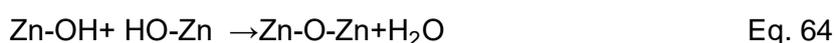
Pour pallier ces problèmes, certains auteurs proposent l'ajout d'une base organique miscible avec l'éthanol [159] [160] [161], par exemple l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), dans d'une solution éthanolique d'acétate de zinc dihydraté à 27 mmol.L^{-1} en zinc à température ambiante. La solution contient également un ligand organique qui va se lier à la surface des particules durant la période de nucléation [162] [163] [164] [165] [166] et ralentir les cinétiques d'hydroxylation et de condensation [44] [167] [168]. L'utilisation du TMAH permet d'une part d'obtenir un fort degré de sursaturation dans la solution mais aussi d'avoir des phénomènes de nucléation/croissance particulièrement lents [14]. Conformément à cette méthode, Zobel *et al.* [45] rapportent l'obtention de nanocristaux de ZnO de 3,1 nm stabilisés avec de l'acide citrique, de 3,2 nm avec du 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione et de 2,1 nm avec du dimethyl-L-tartrate (DMLT). L'utilisation du DMLT permet de stabiliser la taille des

nanocristaux de ZnO aussi bien dans le milieu de synthèse, malgré une étape de vieillissement consécutivement à l'ajout de la base, que dans la poudre obtenue à l'issue de la synthèse (sur plusieurs mois).

Dans ce type de méthode, la formation du réseau oxyde s'appuie sur l'hydrolyse basique (Eq. 19) du précurseur de zinc :



Puis sur des réactions de condensation par oxolation (Eq. 64) ou par alcoxolation (Eq. 65) :



Spanhel et Anderson [169] ont montré que, lors du reflux de la solution éthanolique d'acétate de zinc concentrée à 0,1 mol.L⁻¹ en zinc à 80°C, des clusters tétraédriques de formules [Zn₄O(OAc)₆] se formaient et étaient susceptibles de se condenser pour former des structures plus importantes pouvant être assimilées à des pyramides de Koch. Pendant l'ajout de la base, ces entités subiraient les réactions d'hydrolyse/condensation pour former ZnO wurtzite. Spanhel met en avant que le type de clusters présents dans la solution est directement fonction de la température de la distillation, du solvant et de la concentration de sel initial [169]. Cependant, une étude *in situ* récente par la méthode de la PDF conduite par Zobel *et al.*, dans le cas d'une solution éthanolique d'acétate de zinc diluée à 27 mmol.L⁻¹ en zinc à laquelle on ajoute du TMAH sans passer par une étape de distillation, ne met à aucun moment en évidence la formation de clusters [Zn₄O(OAc)₆] ou d'édifices apparentés aux pyramides de Koch. Les auteurs montrent que la solution de départ est composée de complexes d'éthoxy-acétate de zinc (EtOZnOAc) où le zinc est en coordinence octaédrique. Ils observent quasi-instantanément la formation de nanoparticules de ZnO wurtzite après ajout de la base. Kawska *et al.* [170] proposent, quant à eux, au travers d'une étude effectuée par dynamique moléculaire, un mécanisme de cristallisation de ZnO wurtzite à partir d'une solution éthanolique, basée sur l'association ionique de Zn²⁺ et OH⁻. A l'intérieur de petits clusters de formules [Zn_x(OH)_yO_z]^{2x-y-2z}, Zn²⁺ et OH⁻ s'arrangent préférentiellement dans un environnement octaédrique. L'environnement tétraédrique et la structure wurtzite sont ensuite obtenus par des réactions de condensation des groupements hydroxyle conduisant à la formation de ponts oxo Zn-O-Zn depuis le cœur de la particule, et à la libération conjointe de molécules d'eau. Au fur et à mesure du grossissement des clusters par agrégation et *via* les réactions de condensation, des particules sont obtenues avec un cœur dépourvu de groupements hydroxyle, qu'on ne retrouve alors plus qu'en surface.

Les conditions et la quantité dans lesquelles la base est introduite influencent fortement la cristallisation des nanocristaux. Premièrement, la quantité de TMAH introduite dans le milieu fixe le pH, autrement dit le ratio d'hydroxyde par rapport au zinc et les conditions de sursaturation dans la solution. Zobel *et al.* ont montré qu'une teneur en base minimale était requise pour initier la formation des nanocristaux dans la solution [46]. Un fort ratio d'hydroxyde par rapport au zinc est souhaitable pour l'obtention de particules fines. Néanmoins des valeurs de pH trop importantes sont susceptibles de favoriser la production de composés lamellaires d'hydroxyde de zinc et sont donc à proscrire [171]. Zobel *et al.* montrent ainsi qu'un pH de 9 est favorable à la formation de nanocristaux de ZnO de faible taille [46]. La manière dont la base est ajoutée a également son importance. L'ajout de la base « en une seule fois » dans le milieu en présence des ligands organiques comme le DMLT prévient la cristallisation complète et immédiate des particules qui nucléent et conduit à la formation de composés intermédiaires désordonnés. Une relaxation progressive permet d'induire alors une cristallisation lente des particules désordonnées vers la structure wurtzite. Un ajout progressif relativement lent de la base permet de passer outre la formation des intermédiaires désordonnés et favorise la nucléation de nanoparticules totalement cristallisées [46]. La présence d'eau dans le système, apportée par le précurseur de zinc dihydraté ou par des solvants non rigoureusement anhydres par exemple, est susceptible d'influencer l'évolution du système notamment en facilitant la dissolution du précurseur métallique, de l'hydrolyser partiellement ou d'activer de façon plus générale les espèces présentes en solution. Elle peut également déstabiliser les entités ZnO en formation et induire l'apparition de composés non désirés, typiquement des composés lamellaires d'hydroxyde de zinc [171]. L'évolution du système chimique peut être modifiée en changeant le contre-ion du Zn^{2+} , notamment s'il est plus fortement lié à lui et s'il possède des aptitudes plus ou moins marquées à la complexation comme l'acétylacétonate [172] [173]. Les complexes présents dans le milieu sont donc différents et jouent sur le déroulement de la formation des cristaux.

V.2. Synthèse des nanocristaux d'oxyde de zinc

V.2.1. Synthèse par alcoololyse d'un acétate de zinc assistée par chauffage microonde

La procédure de synthèse que nous proposons est adaptée des travaux de Bilecka et Niederberger [73]. Elle consiste à mélanger en boîte à gants balayée sous air sec et sous agitation de l'acétate de zinc anhydre avec un alcool dans un réacteur en verre de 30 mL scellé par un clip et un bouchon en téflon. Le volume total du mélange est fixé à 15 mL. La liste des produits chimiques utilisés est présentée dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanocristaux de ZnO par solvololyse alcoolique d'un acétate de zinc.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseur métallique			
acétate de zinc anhydre	$Zn(OOCCH_3)_2$ ($Zn(OAc)_2$)	Alfa Aesar	99,9 %
Solvant			
méthanol anhydre	CH_3OH (MeOH)	Sigma-Aldrich	99,9 %
alcool benzylique anhydre	$C_6H_5CH_2OH$ (BnOH)	Sigma-Aldrich	99,9 %
toluène anhydre	$C_6H_5CH_3$	Alfa Aesar	99,8 %
Lavages, récupération, séchage			
n-heptane	C_7H_{16}	Fisher Scientific	-
acétone	$(CH_3)_2CO$	Alfa Aesar	-
méthanol	CH_3OH	Alfa Aesar	-
dichlorométhane	CH_2Cl_2	Alfa Aesar	-

Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans la chambre du microonde (Monowave 300, Anton Paar). Afin que tout l'acétate de zinc soit solubilisé et que la solution soit homogène, une première étape de dissolution est réalisée à 60°C pendant 25 min sous agitation. Cette température étant largement inférieure à celle nécessaire à l'activation des mécanismes sol-gel, on ne favorise ici que la dissolution du précurseur de zinc. Le mélange est ensuite chauffé le plus rapidement possible à la température fixée par le réacteur microonde pour une durée de 25 min. La récupération du précipité blanc obtenu se déroule alors en trois étapes :

- (i) la floculation par ajout de 30 mL (double du volume de mélange réactionnel) d'un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1). Le mélange est ensuite centrifugé à 3500 tours/min pendant 5 min.
- (ii) le lavage du précipité obtenu (15 mL d'acétone) avec 2 cycles de 5 min à la vitesse de 10000 tours/min puis un dernier de 5 minutes à 11300 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivie d'un séchage à l'air pendant 12h.

Le protocole de synthèse global est représenté schématiquement dans la Figure 106.

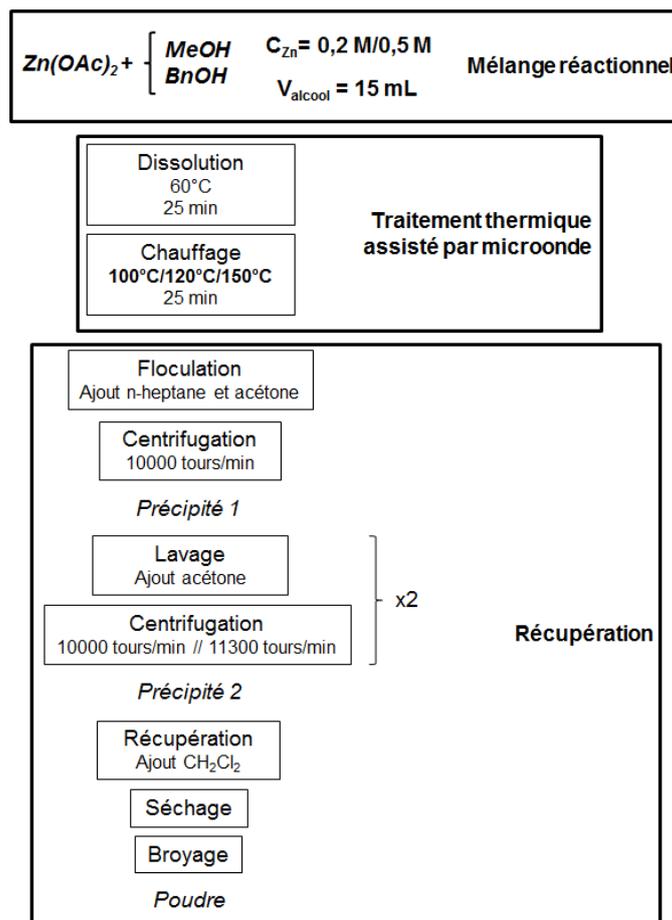


Figure 106 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de ZnO par solvolysé alcoolique d'un acétate de zinc en présence de DMLT.

Afin d'étudier l'influence de la concentration du précurseur, de la température et de l'alcool sur la formation et la taille des nanocristaux de ZnO, nous avons choisi deux concentrations en zinc différentes : 0,2 mol.L⁻¹ et 0,5 mol.L⁻¹, et deux alcools très différents en termes de propriétés physico-chimiques (volume molaire, constante diélectrique, géométrie) : l'alcool benzylique et le méthanol. Les différents mélanges sont chauffés à trois températures différentes par chauffage microonde : 100°C, 120°C et 150°C. Un mélange spécial est préparé à 150°C en diluant le méthanol de moitié dans le toluène, avec une concentration en zinc de 0,5 mol.L⁻¹, permettant de tester l'influence du nombre de fonction alcool par rapport au nombre de groupements acétate à concentration constante. Le Tableau 31 donne les caractéristiques du solvant sur lesquelles nous allons nous appuyer dans la discussion.

Tableau 31 : Constante diélectrique et volume molaire du méthanol et de l'alcool benzylique

Solvant	Constante diélectrique ϵ à 20°C	Volume molaire à 20°C
Méthanol	32,4	0,040 L.mol ⁻¹
Alcool benzylique	13,5	0,104 L.mol ⁻¹

Les diffractogrammes des poudres obtenues pour les différents paramètres de synthèse sont présentés dans la Figure 107. L'échantillon préparé avec de l'alcool benzylique à 120°C et une concentration en zinc de 0,2 mol.L⁻¹, *i.e.* selon les conditions proposées par Bilecka et Niederberger [73], est bien caractéristique d'une phase nanocristalline unique de ZnO wurtzite. A cette température de 120°C, une augmentation de la concentration initiale en zinc de 0,2 mol.L⁻¹ à 0,5 mol.L⁻¹ ne permet cependant plus de former ZnO, le diffractogramme correspondant est en effet majoritairement dominé par les pics de l'acétate de zinc. Il faut alors augmenter la température de 120°C à 150°C pour obtenir à nouveau la formation de ZnO. A 120°C, l'utilisation du méthanol à la place de l'alcool benzylique permet d'obtenir ZnO pour toutes les concentrations en zinc. En outre les tailles de particules sont plus faibles, quelles que soient les conditions de synthèses. Par contre, pour une température de 100°C avec [Zn²⁺] = 0,5 mol.L⁻¹, un composé intermédiaire non identifié est formé à la place de ZnO wurtzite.

Le Tableau 32 récapitule les tailles moyennes apparentes obtenues par affinement de type Rietveld sur chacun des échantillons de ZnO synthétisés en fonction de la température et de la concentration en zinc du système. Les rapports du nombre de molécules d'alcool (N_{-OH}) et du nombre de groupements acétate initiaux (N_{-OAc}), calculés à partir des volumes respectifs du méthanol et de l'alcool benzylique sont également reportés.

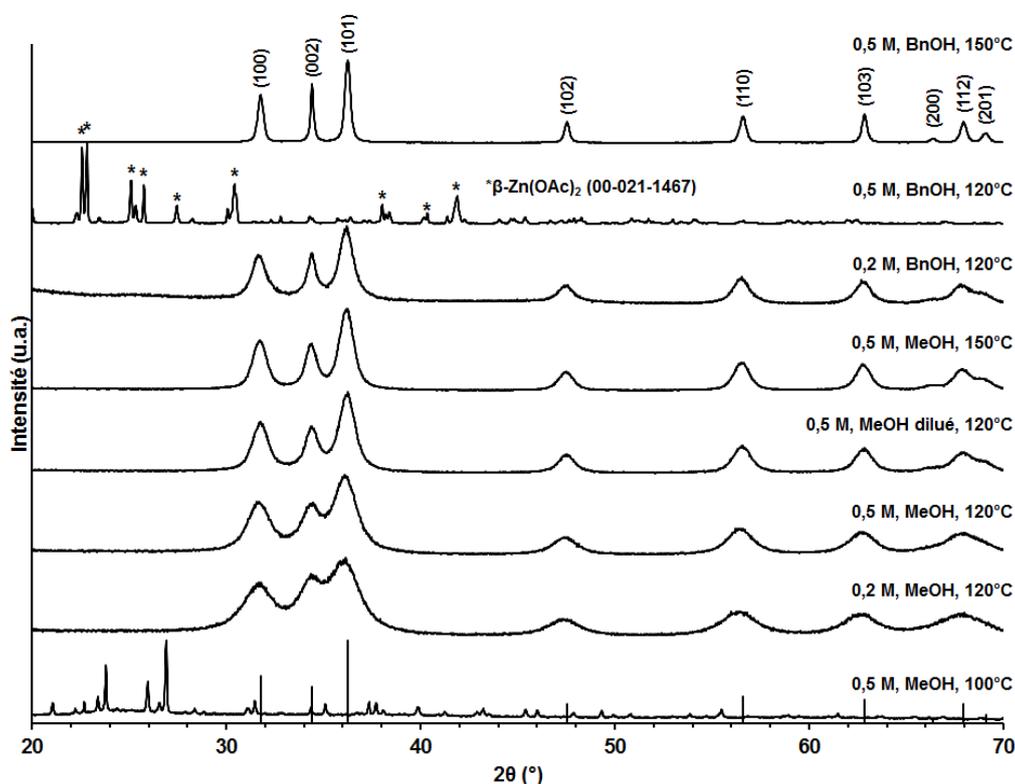


Figure 107 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par alcoololyse d'un acétate de zinc anhydre avec du méthanol et de l'alcool benzylique, pour des concentrations en zinc de 0,2 M et 0,5 M et des températures de 100°C, 120°C et 150°C. (ZnO wurtzite, fiche JCPDS 00-036-1451).

Tableau 32 : Rapport du nombre de molécules d'alcool par rapport aux groupements acétate initiaux et tailles moyennes apparentes des nanocristaux obtenus par alcoolyse de l'acétate de zinc par le méthanol et l'alcool benzylique pour deux concentrations en acétate de zinc (0,2 M et 0,5 M) et pour des températures de 100°C, 120°C et 150°C.

Alcool	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH dilué	MeOH	BnOH	BnOH	BnOH
C_{Zn} [Zn²⁺] (mol.L⁻¹)	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5
Température (°C)	100	120	120	120	150	120	120	150
N_{-OH}/N_{-OAc}	49,4	123,3	49,4	24,7	49,4	48,3	19,3	19,3
Taille (nm)	/	3,9	5,4	7,4	9,4	7,8	/	28,8

Si on compare les échantillons synthétisés dans le méthanol à 120°C, on remarque aisément que la diminution du rapport (N_{-OH}/N_{-OAc}), soit par augmentation de la concentration en zinc, soit par dilution du méthanol dans le toluène, est corrélable à l'augmentation de la taille des nanocristaux, qui passe de 3,9 nm à 7,4 nm. On observe la même tendance lorsque l'on compare les échantillons synthétisés à 150°C avec [Zn²⁺] = 0,5 mol.L⁻¹ et un alcool différent. L'utilisation du méthanol permet d'avoir un plus grand nombre de molécules d'alcool par rapport aux groupements acétate (49,4 molécules pour 1 groupement acétate dans le cas du méthanol contre 19,3 dans le cas de l'alcool benzylique) ce qui correspond à l'obtention de nanocristaux de plus faible taille (9,4 nm contre 28,8 nm). On remarque également que dans le cas des échantillons synthétisés avec l'alcool benzylique à 120°C, l'augmentation de la proportion de molécules d'alcool permet de rétablir la formation de nanocristaux de ZnO.

Comme nous l'avons vu dans la section V.1.1, Bilecka et Niederberger proposent que la réaction d'estérification (entre l'alcool et les groupements acétate) est l'étape limitante du mécanisme de formation des nanocristaux de ZnO et que l'étape de nucléation ne peut avoir lieu qu'à partir du moment où la concentration en monomère issu de cette réaction a dépassé une valeur seuil [73]. Nous pouvons donc relier l'efficacité du méthanol à produire des nanocristaux de ZnO par cette méthode à la profusion de groupements alcool qu'il apporte par rapport au groupement acétate du précurseur de zinc. D'une part, le grand nombre de molécules d'alcool déplace l'équilibre de la réaction d'estérification vers la formation des monomères permettant ainsi de dépasser rapidement la concentration seuil pour initier la nucléation. D'autre part, cette profusion permet de favoriser le phénomène de nucléation explosive par la formation d'un grand nombre de monomères dans la solution, conduisant à la formation de nanocristaux de faible taille.

La comparaison des échantillons préparés dans le méthanol avec [Zn²⁺] = 0,5 mol.L⁻¹ à 120°C et 150°C montre que le grossissement des nanocristaux, dont la taille passe respectivement de 5,4 nm à 9,4 nm, est thermo-activé. En revanche, on remarque que la diminution de la température bloque la formation des nanocristaux dans l'alcool benzylique à 120°C pour [Zn²⁺]

= 0,5 mol.L⁻¹. De la même façon, la diminution de la température à 100°C dans le méthanol pour [Zn²⁺] = 0,5 mol.L⁻¹ empêche la formation de nanocristaux, malgré un rapport des nombres de molécules d'alcool et de groupements acétate élevé. Les réactions sol-gel nécessitent en effet une certaine température pour être activées, ce qui empêche de réduire davantage la température de synthèse dans le cadre de cette méthode.

En comparant à présent les échantillons présentant des rapports (N_{-OH}/N_{-OAc}) égaux, synthétisés tous deux à 120°C respectivement dans le méthanol avec [Zn²⁺] = 0,5 mol.L⁻¹ et dans l'alcool benzylique avec [Zn²⁺] = 0,2 mol.L⁻¹, on observe que les nanocristaux synthétisés dans le méthanol présentent une taille moyenne plus faible que ceux obtenus avec l'alcool benzylique (5,4 nm contre 7,8 nm). Cela suggère que d'autres propriétés physico-chimiques intrinsèques des solvants vont aussi jouer sur la formation des nanocristaux. Nous avons vu par exemple que travailler dans un solvant présentant une constante diélectrique élevée favorise l'obtention de nanocristaux de faible taille, ce qui peut alors expliquer l'obtention de particules de plus faible taille dans le cas du méthanol.

En résumé, par cette méthode de synthèse basée sur l'alcoololyse d'un acétate de zinc, nous avons pu obtenir des particules de tailles avoisinant 4 nm avec des durées de synthèse relativement courtes. Nous avons montré que le facteur influençant le plus la taille des nanocristaux est le rapport (N_{-OH}/N_{-OAc}), qui découle principalement du volume molaire de l'alcool considéré, puis des conditions de concentration en précurseur et du volume total fixé. Il est donc très facile de contrôler la taille des nanocristaux en ajustant ce rapport. Le choix d'un alcool présentant une constante diélectrique élevée est également favorable à l'obtention de particules de faibles tailles. Néanmoins cette méthode présente un inconvénient majeur. Une température relativement élevée (d'au moins 100°C *a priori*) est nécessaire à l'activation des réactions sol-gel, il est donc impossible de réduire davantage la température de synthèse en dessous de cette valeur, et donc la taille des nanocristaux, sans bloquer la formation des nanocristaux, même pour un rapport (N_{-OH}/N_{-OAc}) important. L'augmentation du rapport (N_{-OH}/N_{-OAc}) de façon plus importante implique de réduire la concentration de précurseur et/ou d'augmenter le volume d'alcool et d'utiliser un réacteur d'un volume conséquent avec de grandes quantités de solvant ce qui est difficilement viable d'un point de vue écologique et économique, notamment dans le cas d'une étude rassemblant les données d'un grand nombre de manipulations.

V.2.2. Synthèse par hydrolyse basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc

V.2.2.1. Utilisation d'un précurseur de zinc dihydraté

La procédure de synthèse utilisée ici est adaptée des travaux de Zobel *et al.* [45]. Elle consiste tout d'abord à mélanger l'acétate de zinc dihydraté et l'alcool anhydre dans un ballon

réactionnel en présence de diméthyl-L-tartrate. Nous avons choisi d'utiliser un précurseur dihydraté car nous avons constaté que sa dissolution était plus facile que celle de son équivalent anhydre. Nous vérifierons plus tard dans ce chapitre que la présence de cette eau de structure en faible quantité n'influence que dans une moindre mesure la formation et la taille des nanocristaux. Différentes concentrations en acétate de zinc et différents alcools sont testés. La liste des produits chimiques utilisés est présentée dans le Tableau 33. Le volume total de solution est fixé à 50 mL. Le DMLT est utilisé entre autre pour stabiliser les nanocristaux dans la poudre sèche. Il est introduit dans le mélange avec un rapport 0,25 par rapport à la quantité de Zn^{2+} , comme suggéré par Zobel *et al.* [45]. Le ballon est placé sous agitation à la température de synthèse comprise entre 25°C et 60°C jusqu'à dissolution complète des réactifs. Une fois l'étape de dissolution terminée, on procède à l'ajout de la solution méthanolique d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) de façon progressive à hauteur d'une goutte toutes les 10 s (3,3 mmol/min), de sorte à favoriser la formation de nanoparticules directement cristallisées comme l'indique Zobel dans sa thèse [44]. La quantité de base ajoutée est définie par le rapport $[TMAH]/[Zn^{2+}] = 2,2$, garantissant ainsi une quantité de base suffisante pour induire la nucléation des nanocristaux tout en limitant la redissolution alcaline des produits et en évitant la production de composés lamellaires d'hydroxyde de zinc stabilisés en milieu basique. Le mélange est alors laissé sous agitation à la température de synthèse pour une période de vieillissement d'environ 15 h. Au terme de cette période, le mélange est légèrement trouble, ce qui indique un certain degré d'agrégation des particules formées.

Tableau 33 : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanocristaux de ZnO par hydrolyse basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc.

Produit chimique	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Précurseurs métalliques			
acétate de zinc dihydraté	$Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$)	Alfa Aesar	98 %
acétate de zinc anhydre	$Zn(OOCCH_3)_2$ ($Zn(OAc)_2$)	Alfa Aesar	99,9 %
Solvants			
méthanol anhydre	CH_3OH (MeOH)	Sigma Aldrich	99,9 %
éthanol anhydre	CH_3CH_2OH (EtOH)	Alfa Aesar	96 %
butan-1-ol anhydre	$CH_3(CH_2)_3OH$ (BuOH)	Alfa Aesar	99 %
alcool benzylique anhydre	$C_6H_5CH_2OH$ (BnOH)	Sigma Aldrich	99,9 %
alcool benzylique	$C_6H_5CH_2OH$ (BnOH)	Sigma Aldrich	99 %
Agent hydroxylant			
hydroxyde de tétraméthylammonium	$(CH_3)_4NOH$ (TMAH)	Sigma Aldrich	-
Ligand			
diméthyl-L tartrate	$[-CH(OH)CO_2CH_3]_2$ (DMLT)	Alfa Aesar	98 %
Lavages, récupération, séchage			
n-heptane	C_7H_{16}	Fisher Scientific	-
acétone	$(CH_3)_2CO$	Alfa Aesar	-
dichlorométhane	CH_2Cl_2	Alfa Aesar	-

La récupération de la phase solide se déroule alors en trois étapes :

- (i) la floculation, par ajout de 100 mL (double du volume de mélange réactionnel) d'un mélange « antisolvant » constitué d'heptane et d'acétone dans un rapport volumique (2:1). Le mélange obtenu est laissé sous agitation à température ambiante durant 24 h puis il est centrifugé à 3500 tours/min pendant 5 min.
- (ii) le lavage du précipité obtenu (20 mL d'acétone) avec 2 cycles de 5 min à la vitesse de 5000 tours/min puis 10000 tours/min.
- (iii) la récupération de la phase solide inorganique à l'aide de 15 mL de dichlorométhane suivi d'un séchage à l'air pendant 12h.

Certaines étapes de cette procédure seront ultérieurement ajustées en fonction des critères étudiés. La Figure 108 présente un schéma récapitulatif du protocole de synthèse global. Les échantillons sont conservés dans un dessiccateur à température ambiante et nous avons vérifié que la taille des particules restait stable pendant plusieurs mois.

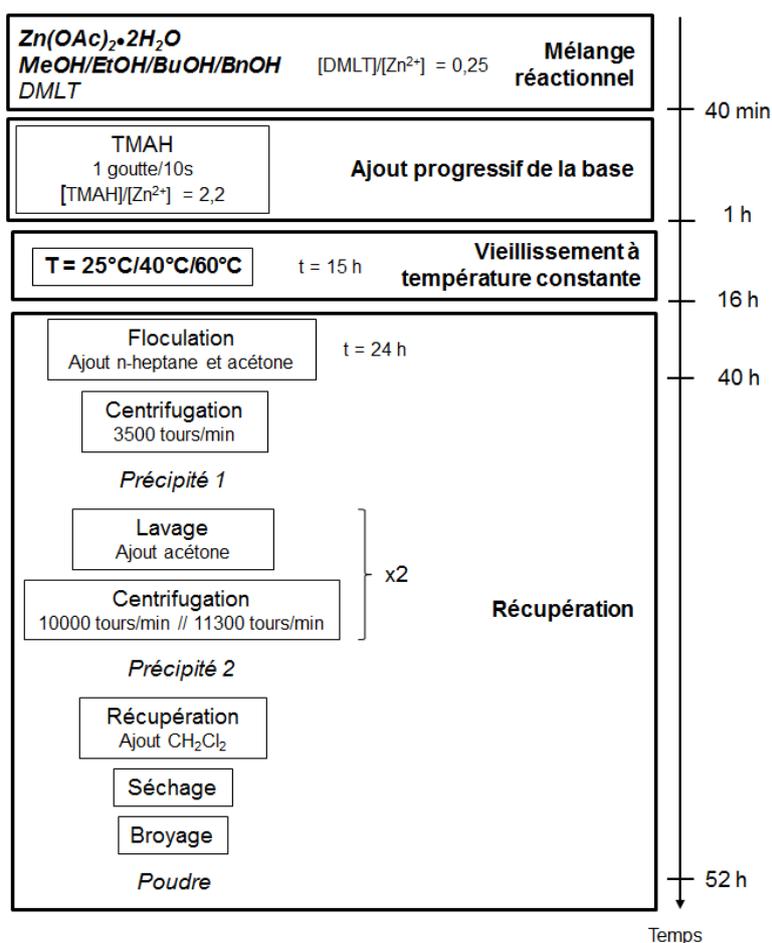


Figure 108 : Représentation schématique du protocole de synthèse adopté pour la synthèse de nanocristaux de ZnO par l'hydroxylation d'une solution alcoolique d'acétate de zinc en présence de DMLT.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en précurseur, de l'alcool, de la température et de la teneur en eau sur la formation et la tailles des nanocristaux. Pour cela nous avons sélectionné quatre alcools anhydres présentant des propriétés physico-chimiques différentes (longueur de chaîne carbonée, constante diélectrique, viscosité, etc.) pour préparer la solution alcoolique d'acétate de zinc initiale : le méthanol, l'éthanol, le butan-1-ol et l'alcool benzylique. La concentration en acétate de zinc est fixée à 27 mmol.L⁻¹, ce qui correspond à la limite de solubilité de l'acétate de zinc dans l'éthanol à 25°C [45]. Les différents mélanges sont chauffés à températures constantes comprises entre 25°C et 60°C pendant 15h. L'augmentation de la température autorisant une plus grande solubilité de l'acétate de zinc dans l'alcool, nous avons préparé deux solutions éthanoliques plus concentrées en zinc à 108 mmol.L⁻¹ et 216 mmol.L⁻¹ pour les synthèses à 60°C. Les diffractogrammes des échantillons obtenus sont présentés dans la Figure 109. Dans tous les cas les diffractogrammes correspondent à une phase unique de ZnO wurtzite. Globalement, la largeur des raies observées est plus importante que celle des raies observées sur les diffractogrammes des échantillons synthétisés par alcoololyse de l'acétate de zinc à des températures supérieures à 100°C (Figure 107), ce qui atteste de la plus faible taille des nanocristaux formés par cette seconde méthode. Le Tableau 34 regroupe les tailles moyennes apparentes obtenues par affinement de type Rietveld sur chacun des échantillons ainsi que la nature de l'alcool, la température et la concentration en zinc utilisées. Comme attendu, les tailles sont extrêmement faibles, comprises entre 1,1 nm et 3,7 nm.

Tableau 34 : Tailles moyennes apparentes des nanocristaux obtenus par hydrolyse basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc dihydraté en fonction de l'alcool, de la concentration en acétate de zinc et de la température.

[Zn²⁺] (mmol.L⁻¹)	alcool	T (°C)	Taille (nm)
27	MeOH	25	1,1
		60	2,4
27	EtOH	25	2,5
		40	2,8
		60	2,9
27	BuOH	60	3,2
27	BnOH	60	3,3
108	EtOH	60	3,3
216			3,7

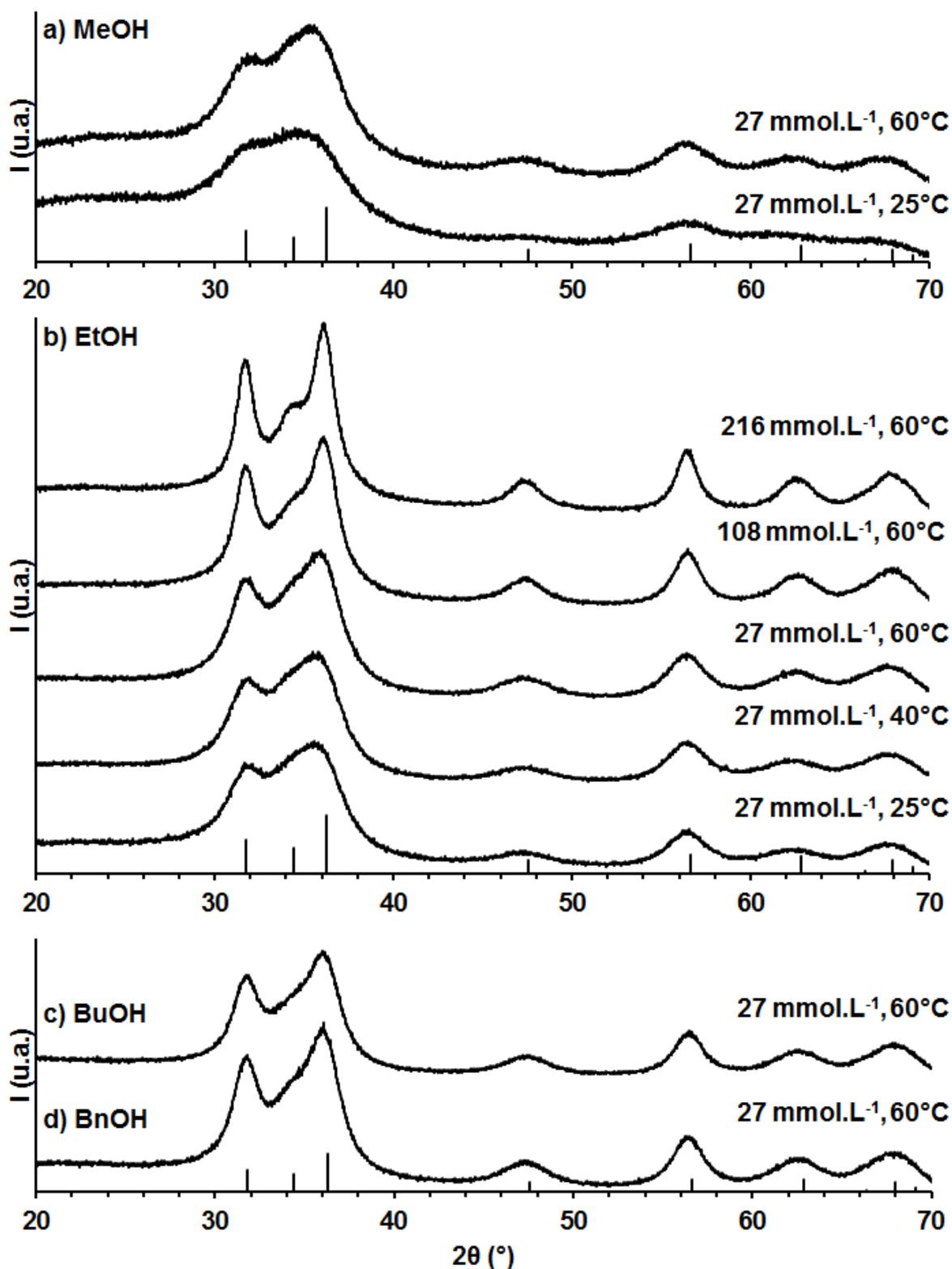


Figure 109 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par hydroxylation basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc dihydraté en présence de DMLT dans a) le méthanol avec $[Zn^{2+}] = 27 \text{ mM}$, b) l'éthanol avec $[Zn^{2+}] = 27 \text{ mM}$, 108 mM ou 216 mM , c) le butan-1-ol avec $[Zn^{2+}] = 27 \text{ mM}$ ou d) l'alcool benzylique avec $[Zn^{2+}] = 27 \text{ mM}$ pour des températures de 25°C , 40°C ou 60°C .

Les micrographies MET des échantillons obtenus à 60°C pour une concentration en zinc de 27 mmol.L⁻¹ dans l'éthanol et le méthanol sont respectivement présentées dans les Figure 110 a) et Figure 110 b). L'observation d'un réseau cristallin dans les particules confirme l'obtention d'un échantillon bien cristallisé. Le diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire également présenté dans la Figure 110 a) présente des anneaux continus et diffus caractéristiques de la structure *wurtzite*, ce qui corrobore les observations par DRX. Les particules sont relativement isotropes avec des tailles de 2-3 nm en accord avec les valeurs obtenues par affinement de type Rietveld. Néanmoins, le fort état d'agrégation des particules (déjà observé par Zobel *et al.* [45]) ne nous a pas permis d'analyser plus en détail la taille (distribution) et la morphologie des cristaux.

Comparons, tout d'abord, les échantillons synthétisés à 60°C avec les différents alcools et à une concentration en zinc de 27 mmol.L⁻¹. Comme nous l'avons vu dans la partie V.2.1 de ce chapitre, à cette température les réactions de condensation par élimination d'éther ou d'ester n'interviennent pas à cause de leurs énergies d'activation relativement importantes. Seules les propriétés physico-chimiques, notamment celles données dans le Tableau 35, peuvent donc influencer la taille des particules. Les tailles moyennes apparentes augmentent quand on passe du méthanol à l'alcool benzylique : 2,4 nm pour le méthanol, 2,8 nm pour l'éthanol, 3,2 nm pour le butan-1-ol et 3,3 nm pour l'alcool benzylique.

Tableau 35 : Caractéristiques physico-chimiques du méthanol, de l'éthanol, du butan-1-ol et de l'alcool benzylique.

Alcool	méthanol	éthanol	butan-1-ol	alcool benzylique
Chaîne carbonée	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅
Moment dipolaire (D)	1,70	1,69	1,66	1,71
Constante diélectrique ϵ à 20°C	32,4	25,0	17,8	13,5
Viscosité (mPa.s) à 20°C	0,6	1,2	2,9	5,5

D'après le Tableau 35, le moment dipolaire des alcools varie très peu car on ne considère que des alcools primaires ; en revanche, à mesure que la longueur de la chaîne carbonée augmente, la constante diélectrique diminue tandis que la viscosité augmente.

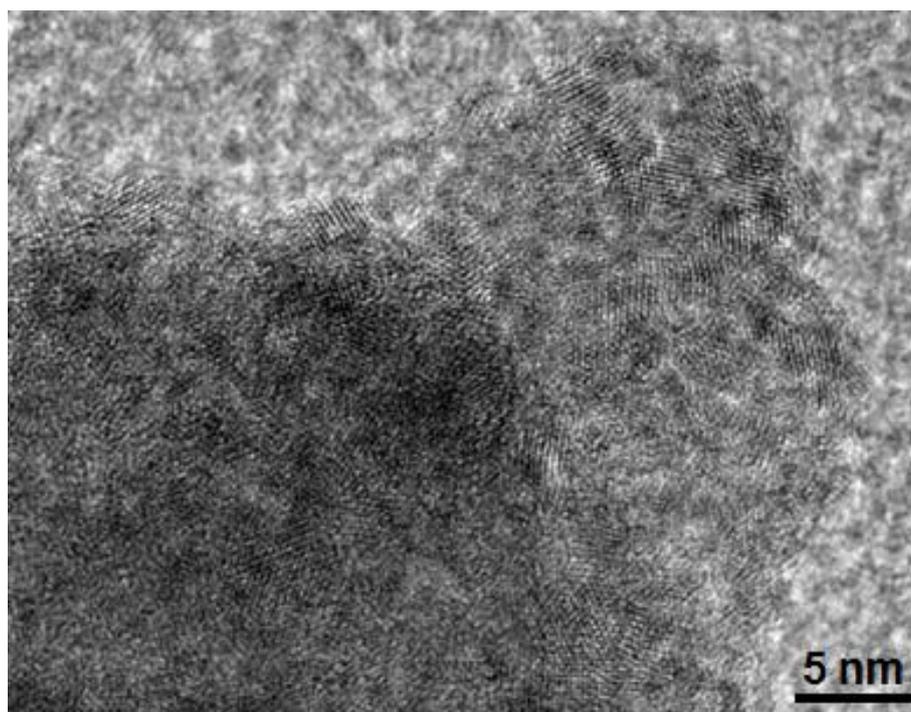
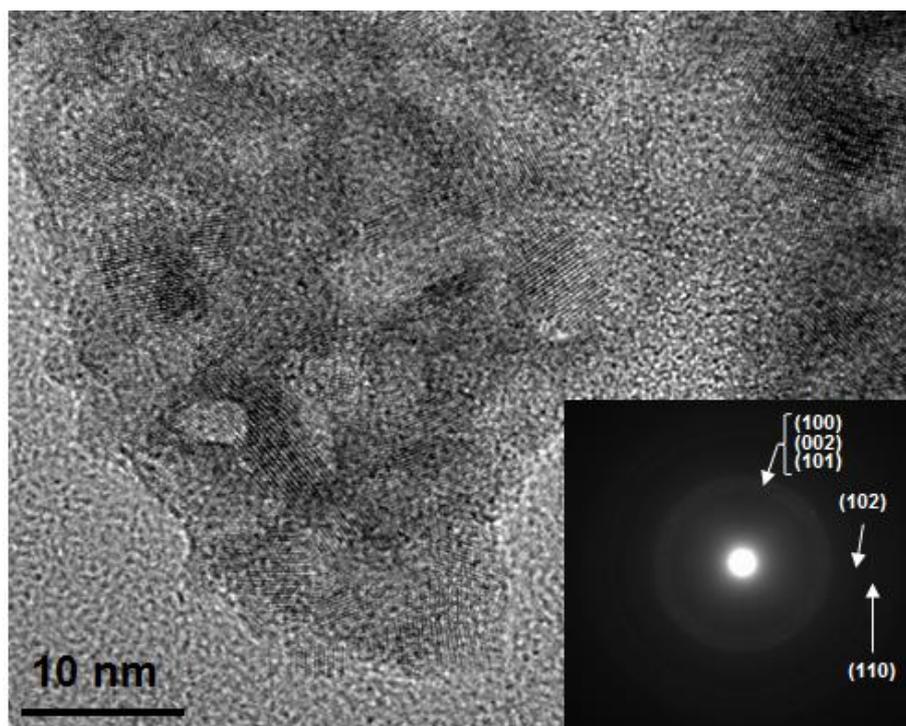


Figure 110 : Micrographies haute résolution MET des échantillons obtenus par hydroxylation basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc à 60°C pour une concentration en zinc de 27 mmol.L⁻¹ en présence de DMLT a) dans le cas de l'éthanol (Insert : diagramme de diffraction des électrons en sélection d'aire correspondant) et b) dans le cas du méthanol.

Nous avons vu que la présence de DMLT permettait de protéger la surface des nanocristaux et d'éviter un grossissement des particules *in* et *ex situ*. C'est donc essentiellement lors de l'étape de nucléation que l'influence de l'alcool sera déterminante sur la taille des particules. Comme nous l'avons vu, l'augmentation de la constante diélectrique et donc du caractère dissociant du solvant, ainsi que la diminution de la viscosité du solvant favorisent la formation d'un très grand nombre de *nuclei* et donc le phénomène de nucléation explosive conduisant à l'obtention de particules de faible taille. C'est pourquoi l'utilisation du méthanol, qui possède la constante diélectrique la plus élevée et la viscosité la plus faible des quatre alcools utilisés permet d'obtenir les tailles les plus faibles.

Nous nous intéressons dans un second temps à l'effet de la concentration en précurseur dans le milieu. On observe que la taille des nanocristaux augmente régulièrement de 2,9 nm à 3,3 nm puis 3,7 nm lorsque la concentration initiale de 27 mmol.L⁻¹ est multipliée par 4 (108 mmol.L⁻¹) puis multipliée par 8 (216 mmol.L⁻¹) avec un rapport [TMAH]/[Zn²⁺] constant de 2,2. Nous pouvons relier tout d'abord l'augmentation de la taille des nanocristaux à la profusion d'espèces précurseurs dans le milieu, effet de concentration qui est bien connu pour favoriser la croissance des nanocristaux. Il faut également tenir compte de la quantité d'eau intrinsèquement apportée par le précurseur de zinc dihydraté. Cette eau est en effet susceptible de favoriser certaines réactions sol-gel hydrolytique se déroulant dans la solution (hydrolyse, olation, etc.) ainsi que le grossissement des nanoparticules. Cet effet sera davantage discuté dans la prochaine section.

Enfin, nous illustrons l'influence de la température sur la taille des nanocristaux synthétisés dans un même solvant avec une concentration en zinc de 27 mmol.L⁻¹. Dans l'éthanol lorsque la température de synthèse augmente de 25°C à 35°C puis à 60°C, la taille des nanocristaux augmente respectivement de 2,5 nm à 2,8 nm puis 2,9 nm. Lorsque la température augmente de 25°C à 60°C dans le méthanol, la taille des nanocristaux augmente de 1,1 nm à 2,4 nm. L'augmentation de la température favorise l'obtention d'une taille de particule plus importante au travers de plusieurs facteurs : l'augmentation de la taille critique que les germes doivent atteindre pour survivre dans la solution, la diminution de la sursaturation, la diminution de la constante diélectrique et la diminution du pouvoir chelatant des ligands. Ces phénomènes sont limités car on travaille à des températures relativement basses (<100°C).

La procédure de synthèse développée dans cette partie est globalement non-aqueuse. Cependant le précurseur de zinc que nous utilisons étant hydraté, le milieu de synthèse contient nécessairement une quantité d'eau intrinsèque non négligeable. Nous avons par la suite souhaité étudier l'effet de la teneur en eau du système sur la formation et la taille des nanocristaux de ZnO.

V.2.2.2. Utilisation d'un précurseur de zinc anhydre et effet de l'eau

Pour vérifier l'innocuité des molécules d'eau de structure de l'acétate de zinc dihydraté, nous avons préparé un échantillon dans le méthanol à 25°C en utilisant un acétate de zinc anhydre. Nous présentons également un échantillon préparé dans le méthanol à 25°C à partir du précurseur anhydre mais pour un temps de vieillissement de 5 jours. Les diffractogrammes des échantillons sont présentés dans la Figure 111.

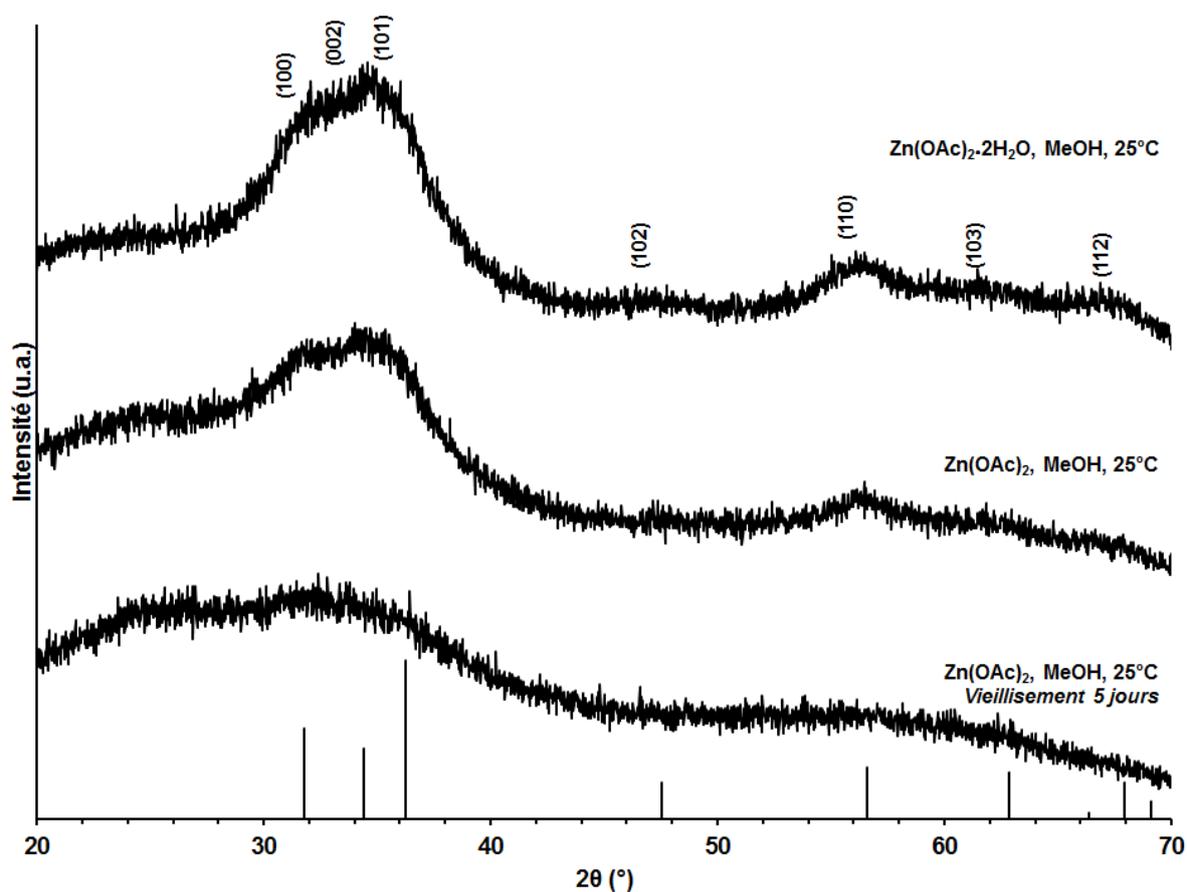


Figure 111 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par hydrolyse basique d'une solution méthanolique d'acétate de zinc à 27 mmol.L⁻¹ en présence de DMLT dans le cas d'un précurseur anhydre avec un temps de vieillissement de 15h ou de 5j. Pour comparaison, le diffractogramme de l'échantillon préparé dans le méthanol à 25°C dans le cas du précurseur dihydraté.

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés avec le précurseur dihydraté et le précurseur anhydre correspondent bien à une phase unique ZnO wurtzite et présentent la même allure avec des raies très larges, attestant d'une taille extrêmement faible. En effet, les tailles moyennes estimées par affinement de type Rietveld pour les deux échantillons préparés sont respectivement de 1,0 nm pour le précurseur anhydre et 1,1 nm pour le précurseur dihydraté. Nous confirmons bien que la présence de l'eau de structure du précurseur n'affecte pratiquement pas le produit de synthèse. Nous validons ainsi la procédure de synthèse basée

sur l'utilisation d'un précurseur dihydraté. L'échantillon préparé avec le précurseur anhydre avec un temps de vieillissement long (5j) est surprenant. Le diffractogramme de l'échantillon ne présente que deux dômes très larges à $2\theta = 34^\circ$ et 56° où l'on attendrait les pics de diffraction caractéristiques de la structure *wurtzite*. Une allure similaire de diagramme de DRX a été obtenue par Ptatschek *et al.* par simulation de clusters de ZnO de 8 Å [174]. On s'attendrait à ce que le vieillissement des particules dans le milieu n'induisse que peu ou pas de modification pour les cristaux. L'obtention d'un tel échantillon pose alors la question de la stabilité des nanocristaux de ZnO de très faible taille dans le milieu de synthèse. En effet, le milieu alcalin résiduel pourrait lentement promouvoir la décondensation des particules de très faible taille comme cela peut être le cas pour de faibles variations de pH et lorsque la vitesse de condensation/précipitation est plus faible que la vitesse de décondensation ou dissolution. Ce résultat surprenant nécessiterait de répliquer la synthèse en effectuant un relevé continu du pH mais cela n'a pas été possible dans le temps imparti de ce travail de thèse.

Différents échantillons ont ensuite été préparés à partir d'une solution méthanolique d'acétate de zinc dihydraté avec différentes teneurs en eau. La teneur en eau de ces solutions est estimée en tenant compte de la quantité d'eau apportée par le précurseur dihydraté (2,7 mmol) et de la quantité d'eau osmosée ajoutée dans la solution lors de sa préparation. Des échantillons ont également été préparés directement dans l'eau à 25°C, 40°C, 60°C et 100°C. Les diffractogrammes des échantillons synthétisés dans les conditions décrites précédemment sont présentés dans la Figure 112 a) & b). Le Tableau 36 récapitule les conditions expérimentales pour la synthèse de chaque échantillon, la ou les phases formées et le cas échéant la taille des nanocristaux de ZnO estimée par affinement de type Rietveld. L'évolution des diffractogrammes met en évidence deux comportements en fonction de la teneur en eau. Une augmentation de la teneur en eau de 2,7 mmol à 5,5 mmol, conduit à un léger grossissement des cristaux (2,0 nm). En revanche, lorsque la teneur en eau augmente encore à 8,3 mmol puis 11,1 mmol, on observe d'abord un élargissement global du diffractogramme puis un changement drastique d'allure avec l'apparition d'une phase secondaire caractérisée par des pics très asymétriques notamment à $2\theta = 33^\circ$ et 59° . Nous mettons alors en évidence une dégradation des conditions de formation des nanocristaux de ZnO *wurtzite* puis une transition du système vers la formation d'une phase secondaire induite par l'eau. Quand la quantité d'eau augmente encore, la proportion de ZnO *wurtzite* est réduite au profit de la phase secondaire, signifiant que les fortes teneurs en eau favorisent la formation de la phase secondaire.

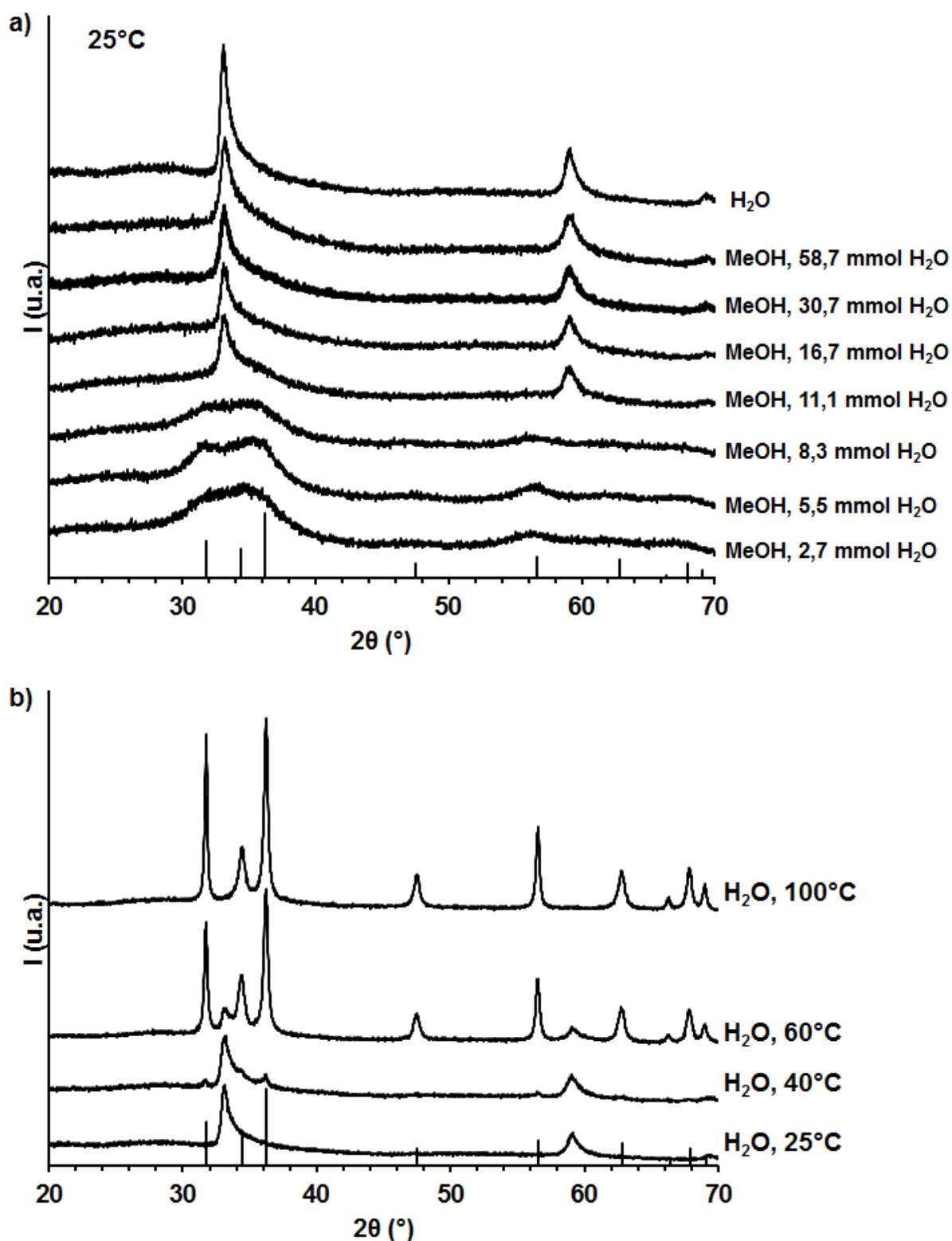


Figure 112 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par hydroxylation basique a) d'une solution méthanolique d'acétate de zinc à 27 mmol.L⁻¹ préparés en présence de DMLT avec des teneurs en eau variables à partir d'un précurseur dihydraté, b) d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à 27 mmol.L⁻¹ préparés en présence de DMLT pour différentes températures comprises entre 25°C et 100°C.

Tableau 36 : Paramètres expérimentaux, phases formées et tailles des nanocristaux obtenus par l'hydrolyse basique d'une solution méthanolique d'acétate de zinc à 27 mmol.L⁻¹ à 25°C à différents teneurs en eau ou d'un mélange préparé dans l'eau à 25°C, 40°C 60°C et 100°C.

Précurseur	Solvant	T(°C)	Quantité d'eau		Phase	Taille
			ajoutée	totale		
Zn(OAc) ₂	MeOH	25°C	0	0	ZnO wurtzite	1,0 nm
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O			2,7 mmol	2,7mmol		1,1 nm
			2,8 mmol	5,5 mmol		2,0 nm
			5,6 mmol	8,3 mmol		1,0 nm
			8,4 mmol	11,1 mmol	Zn-HDS + ZnO wurtzite	/
			14,0 mmol	16,7 mmol	Zn-HDS + ZnO wurtzite	/
			28,0 mmol	30,7 mmol	Zn-HDS	/
			56,0 mmol	58,7 mmol		/
		H ₂ O	25°C	/	Zn-HDS	/
40°C			Zn-HDS + ZnO wurtzite		/	
60°C	Zn-HDS + ZnO wurtzite		/			
100°C	ZnO wurtzite		19,3 nm			

Ce type de composé a déjà été observé de multiples fois dans la littérature et correspond à un sel d'hydroxyde double de zinc (Zn-HDS) de formule chimique Zn₅(OH)₈(Ac)₂(H₂O)₂ [171] [175] [176]. La micrographie MET présentée dans la Figure 113 illustre bien la formation d'un composé lamellaire cristallin par hydrolyse basique d'une solution aqueuse d'acétate de zinc dihydraté à 25°C, déjà suggéré par la présence de pics fins et asymétriques sur le diffractogramme correspondant. On peut effectivement observer des empilements aléatoires de lamelles en « oignon » de taille assez variable.

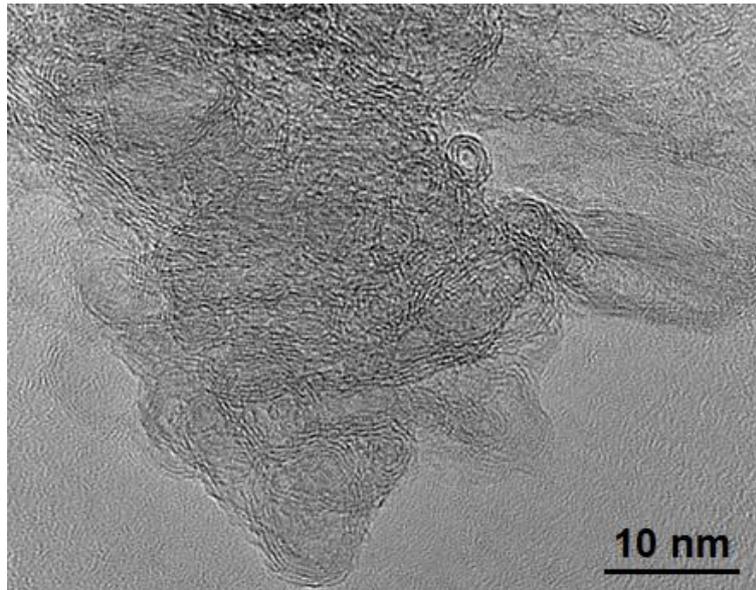


Figure 113 : Micrographie haute résolution MET de l'échantillon de (Zn-HDS) obtenu par hydrolyse d'un acétate de zinc dans l'eau à 25°C en présence de DMLT.

Dans les procédures de synthèse utilisant des solutions alcooliques d'acétate de zinc dihydraté, (Zn-HDS) est considéré comme un produit intermédiaire obtenu de façon concomitante à la formation de particules de ZnO [169]. La prédominance d'une phase par rapport à l'autre engage des équilibres de dissolution/précipitation complexes et est fonction de la quantité d'eau dans le milieu et du pH [177]. Les conditions initiales dans lesquelles nous travaillons, *i.e.* l'utilisation d'un précurseur dihydraté, d'un solvant anhydre et d'une base organique introduite dans un rapport $[TMAH]/[Zn^{2+}]$ de 2,2, garantissent la formation de nanocristaux de ZnO wurtzite. Nous mettons en évidence qu'au-delà d'une certaine teneur en eau (8,8 mmol), la formation du composé lamellaire est favorisée. Il est alors probable que l'eau introduite dans le système court-circuite la formation de ZnO en hydrolysant directement l'acétate de zinc [178] [179]. Cette hydrolyse conduirait alors à la formation de monomères propres à Zn-HDS, plus stables en milieux aqueux [180]. Cette observation justifie par ailleurs l'utilisation de solvants parfaitement anhydres conservés et manipulés en boîte à gants, notamment dans le cas de solvants hygroscopiques comme le méthanol.

Les diffractogrammes présentés dans la Figure 112 b) illustrent la stabilité thermique du composé (Zn-HDS) en température : des températures de 40°C et 60°C conduisent à la formation d'échantillons biphasés de ZnO wurtzite et (Zn-HDS) où la teneur en ZnO wurtzite augmente avec la température ; à 100°C, l'échantillon est monophasé et correspond uniquement à ZnO wurtzite. Nous montrons donc qu'il est malgré tout possible de décomposer (Zn-HDS) et de rétablir la formation de nanocristaux de ZnO en augmentant la température de synthèse et nous attribuons la formation de ZnO wurtzite aux dépends de (Zn-HDS) au départ

progressif des groupements acétate hors de l'espace interfoliaire avec la température et de la déshydratation progressive du réseau d'hydroxyde de zinc [178]. La déshydratation de l'hydroxyde de zinc présente une enthalpie libre négative mais une enthalpie $\Delta_r H^\circ$ positive (et donc endothermique) qui permet de justifier que le chauffage du milieu réactionnel favorise la transformation de (Zn-HDS) en ZnO. Les nanocristaux formés ont une taille relativement importante (19,3 nm) très anisotrope selon la normale à la famille de plan (100). Le caractère « thermo-activé » de la formation et de la transformation de (Zn-HDS) a déjà été rencontré en milieu alcoolique [169] [175] [178] [179] et semble donc valable en milieu aqueux et alcalin, où la formation du composé lamellaire est fortement favorisée.

Pour finir, nous nous sommes interrogés sur la possibilité de faciliter la récupération des nanocristaux en utilisant l'eau comme agent de floculation. L'eau s'est avérée être un agent floculant efficace car de plus grandes quantités de poudre ont été obtenues dans le cas de l'eau par rapport à la méthode de floculation classique basée sur le mélange antisolvant composé d'heptane et d'acétone. En revanche, nous avons pu mettre en évidence un grossissement des nanocristaux induit par cette méthode de lavage : dans le cadre de l'hydrolyse basique d'une solution éthanolique d'acétate de zinc à 27 mmol.L⁻¹ à 25°C, la taille moyenne apparente des nanocristaux passe ainsi de 2,9 nm pour le lavage classique avec le mélange antisolvant à 3,5 nm pour la floculation à base d'eau. Un tel effet peut s'expliquer en considérant que les molécules de DMLT stabilisant la surface des nanoparticules sont partiellement/progressivement hydrolysées et éliminées de la surface. Les particules hydrolysées sont alors plus promptes à subir un phénomène de dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald). Une autre hypothèse consiste à considérer que l'ajout d'eau au milieu réactionnel pourrait abaisser la saturation en hydroxyde de zinc du nouveau mélange réactionnel (eau-éthanol) libérant aussi des espèces réactives susceptibles de se condenser à la surface des particules existantes.

En résumé, la méthode de synthèse que nous rapportons ici, basée sur l'hydrolyse basique d'une solution méthanolique d'acétate de zinc réalisable à 25°C, permet d'obtenir des nanocristaux de taille extrêmement faible inférieure à 2 nm. L'utilisation d'une température aussi faible, de l'ordre de la température ambiante, est le paramètre déterminant pour l'obtention de particules de si faible taille. Une telle aptitude est propre à l'hydroxyde de zinc et à l'alcoxyde de zinc qui présentent des enthalpies libres de formation de Zn(OH)₂ puis de transformation en ZnO légèrement négatives à 25°C. Le contrôle de la taille se fait également au travers des propriétés physico-chimiques de l'alcool utilisé. Une forte constante diélectrique et une faible viscosité, comme dans le cas du méthanol, sont favorables à la formation de particules très fines. Cette méthode présente néanmoins quelques inconvénients comme l'utilisation d'un système dilué nécessitant des volumes de solvants organiques importants et

des temps de synthèse longs. La présence d'eau, autre que celle du précurseur, est à proscrire car elle induit une perte de contrôle sur la formation, la nature et la taille des nanocristaux obtenus.

V.2.3. Etude exploratoire d'une synthèse « hybride »

Cette partie est consacrée à la mise en place d'un protocole de synthèse dit « hybride », s'appuyant sur les avantages et les points forts des deux méthodes présentées précédemment : utiliser un système concentré avec des temps de synthèse relativement courts tout en limitant le grossissement des cristaux afin d'obtenir des tailles proches de celles obtenues dans la section précédente. Travailler en système concentré permet en effet de limiter les quantités de solvants utilisées et ainsi de réduire le coût global des synthèses, tout comme l'utilisation du réacteur microonde qui permet de réduire sensiblement les temps de réaction et de maîtriser le budget thermique du protocole. En partant des conditions de synthèse optimales décrites dans la section V.2.1 de ce chapitre, à savoir un mélange composé d'acétate de zinc anhydre dissout dans du méthanol anhydre (15 mL) à la concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ traité à 120°C par chauffage microonde pour une durée de 25 min (consécutivement à une étape de dissolution de 25 min à 60°C), nous étudions dans un premier temps l'effet d'un possible ajout de DMLT dans le milieu réactionnel ($[\text{DMLT}]/[\text{Zn}^{2+}] = 0,25$). Le diffractogramme de l'échantillon obtenu est présenté dans la Figure 114 avec l'intitulé (MeOH, DMLT, 120°C) avec celui de l'échantillon de référence préparé dans le méthanol à 120°C sans surfactant (MeOH, 120°C). On observe que l'ajout de DMLT entraîne un blocage total de la cristallisation des nanoparticules de ZnO car seulement deux dômes très larges sont visibles sans aucun pic de diffraction. Nous avons donc dans un second temps cherché à moduler l'action complexante et chélatante du DMLT sur le zinc sans pour autant détériorer son aptitude de surfactant limiteur de taille des nanocristaux. En ce sens, différentes synthèses ont été réalisées en ajustant les paramètres du protocole :

- Influence du type de précurseur de zinc : l'acétate de zinc anhydre est remplacé par son équivalent dihydraté (en maintenant la concentration molaire en Zn^{2+} à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) dans les mêmes conditions de synthèse que celles décrites précédemment. Le produit final n'indique cependant aucune formation de nanoparticules de ZnO cristallines.
- Influence de la température et du temps de synthèse : des temps de synthèse plus longs à 120°C ainsi qu'une température de synthèse de 150°C ont permis l'obtention de nanocristaux de ZnO. Néanmoins, la taille des cristaux ainsi obtenus est relativement importante (environ 10 nm) et ne répond pas à l'objectif d'obtenir des nanocristaux de faible taille.

- Influence de la quantité de DMLT : la quantité initiale de DMLT introduite a été divisée par 2 par rapport à la synthèse initiale soit un rapport molaire de 0,125 par rapport à Zn^{2+} . Cette modification n'a pas permis de débloquent la cristallisation des particules de ZnO.

Le dernier aspect que nous avons envisagé consiste à ajouter une base au mélange réactionnel. Le TMAH est alors introduit dans un rapport $[TMAH]/[Zn^{2+}]$ de 2,2. Le système étant concentré, le volume de méthanol anhydre est ajusté pour conserver un volume total de 15 mL consécutivement à l'ajout de la solution méthanolique de TMAH. Le diffractogramme de l'échantillon correspondant (MeOH, DMLT, TMAH, 120°C) est également présenté dans la Figure 114. Il correspond à une phase unique de ZnO wurtzite, caractérisée par une largeur de pic importante comparable à celle observée pour les échantillons obtenus à 25°C dans l'éthanol (V.2.2.1). La taille apparente moyenne estimée par affinement de type Rietveld pour cet échantillon est de 2,6 nm. L'ajout de TMAH dans le milieu permet donc de rétablir la formation de ZnO wurtzite et d'obtenir des nanocristaux de taille très faible malgré une température élevée de 110°C et une très large concentration presque 20 fois supérieure à celle utilisée dans la section V.2.2.1.

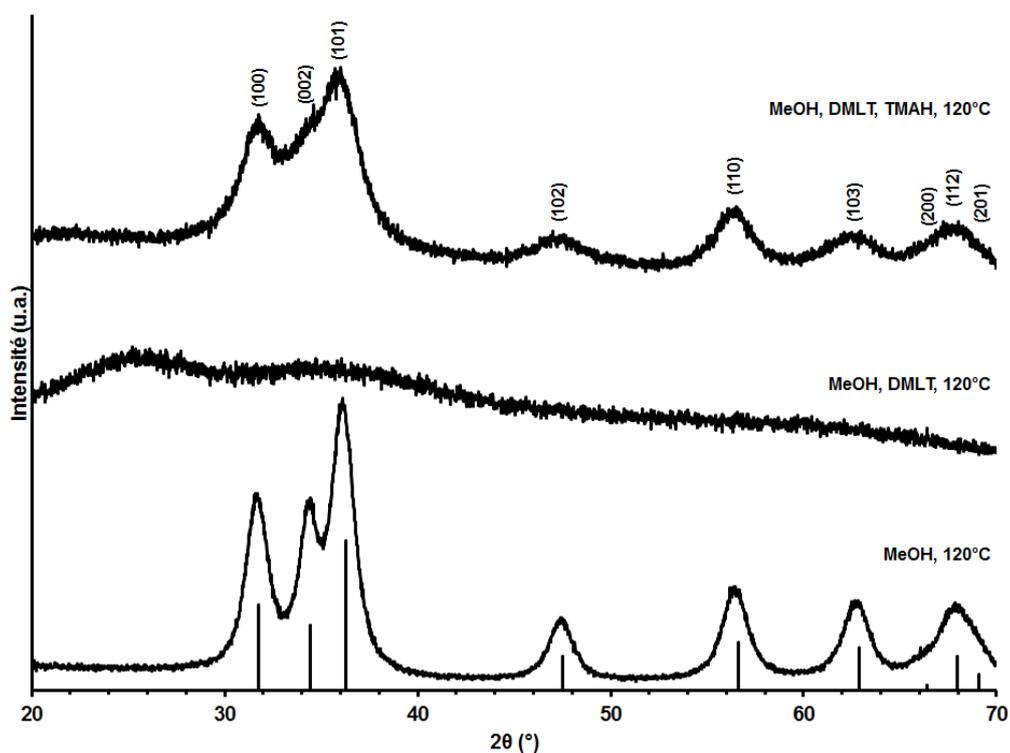


Figure 114 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir d'un mélange d'acétate de zinc et de méthanol anhydres à 0,5 M en zinc avec ou sans l'ajout de DMLT et d'une base organique (TMAH) par chauffage microonde à 120°C avec une durée de synthèse de 25 min.

Ce nouveau protocole de synthèse offre un compromis intéressant entre les deux méthodes de synthèse que nous avons étudiées précédemment. Une optimisation de tous les

paramètres de synthèse permettrait sans doute de moduler la taille des nanocristaux et d'envisager l'obtention de nanocristaux de taille encore plus faible. Il conviendrait cependant de faire des analyses MET pour étudier l'état d'agrégation occasionné par ce genre de synthèse.

V.2.4. Sélection des échantillons pour l'analyse structurale et analyse complémentaire

Développer des procédures de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux de ZnO de taille contrôlée et faible nous a permis d'obtenir une large gamme d'échantillons dont la taille varie du nanomètre à la dizaine de nanomètres. Quatre échantillons de tailles différentes ont ainsi pu être sélectionnés afin de mener une étude structurale dont le but est d'étudier l'influence de la taille sur leur structure. Le Tableau 37 résume les caractéristiques de chaque échantillon. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur ces échantillons afin d'estimer l'importance de la décoration de surface des nanocristaux. Les valeurs de perte de masse sont également rapportées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Paramètres de synthèses et caractéristiques des échantillons retenus pour l'analyse structurale.

Nom	Précurseur	[Zn ²⁺]	Solvant	$\frac{[DMLT]}{[Zn^{2+}]}$	$\frac{[TMAH]}{[Zn^{2+}]}$	t	T	Taille moyenne apparente	Perte de masse
ZnO-1	Zn(OAc) ₂	0,5 M	MeOH	/	/	25 min	120°C	5,4 nm	10%
ZnO-2	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	27 mM	EtOH	0,25	2,2	18h	60°C	2,9 nm	43%
ZnO-3	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	27 mM	MeOH	0,25	2,2	18h	25°C	1,1 nm	43%
ZnO-4	Zn(OAc) ₂	27 mM	MeOH	0,25	2,2	5 j	25°C	/	52%

Pour exemple, la Figure 115 présente le thermogramme de l'échantillon 2, synthétisé à partir d'une solution éthanolique d'acétate de zinc en présence de DMLT chauffée à 60°C pour une durée de 18 h. Deux pertes de masses distinctes sont visibles. La première perte de 4,5% qui se déroule à des températures inférieures à 120°C correspond à l'élimination des molécules de solvant et d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules. Cela a par ailleurs pu être confirmé par spectrométrie de masse. La seconde perte de masse importante de 38,5% entre 120°C et 500°C est due à la décomposition des ligands organiques (DMLT et acétate) et également à la déshydratation des groupements OH de surface. Au-delà de 500°C, seules les nanoparticules de ZnO restent. La perte totale de 43% en masse est importante mais cela s'explique par le fait que la surface développée par les nanoparticules est saturée par de nombreux groupements organiques (DMLT, acétate, hydroxyde). Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Zobel *et al.* [45].

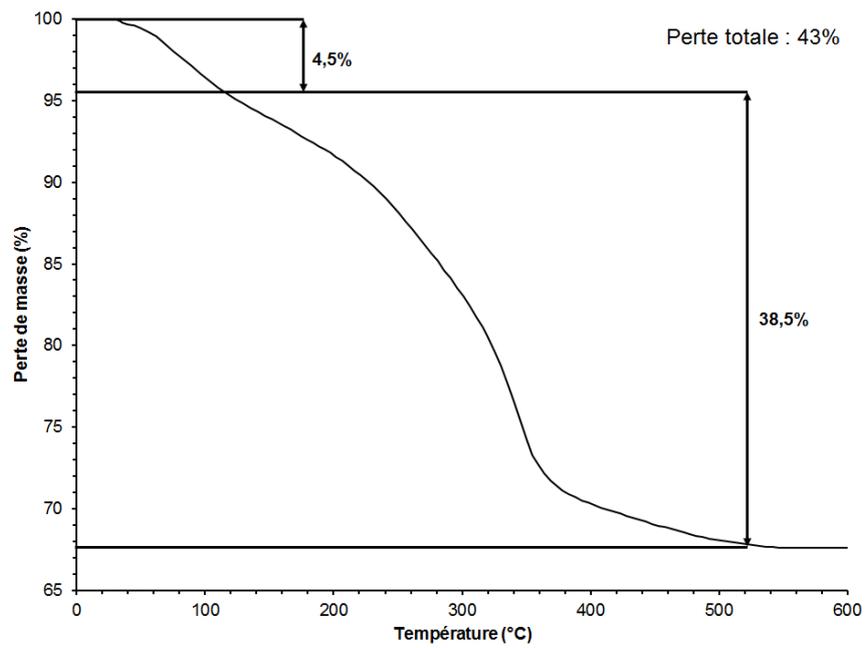


Figure 115 : Thermogramme de l'échantillon ZnO-2 synthétisé par hydroxylation basique d'une solution éthanolique d'acétate de zinc à 60°C pour une durée de 18 h.

V.3. Etude structurale de nanocristaux d'oxyde de zinc

Dans cette partie, nous présentons l'analyse structurale par la méthode de la PDF des 4 échantillons sélectionnés.

Tout d'abord, nous allons présenter les structures et les PDF des variétés ZnO wurtzite et blende. La variété ZnO rocksalt, très différente et atypique, n'est pas utilisée ici car nous avons vérifié qu'elle ne correspondait pas du tout pas aux structures adoptées par les échantillons.

V.3.1. Les structures ZnO wurtzite et blende et leur PDF

La structure ZnO wurtzite peut être décrite par un empilement hexagonal compact d'anions O^{2-} où la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les cations Zn^{2+} . Ainsi, chaque cation Zn^{2+} est entouré d'un tétraèdre d'anions O^{2-} (et inversement). La structure ZnO blende peut, quant à elle, être décrite par un empilement cubique face centré d'anions O^{2-} où la moitié des sites tétraédriques occupés par des cations Zn^{2+} . Chaque cation Zn^{2+} est donc encore entouré d'un tétraèdre d'anions O^{2-} (et inversement). Ces deux variétés ont donc un lien structural fort et ne diffèrent que par la séquence d'enchaînement des tétraèdres que nous allons préciser. Les mailles des deux structures sont présentées en perspective dans la Figure 116.

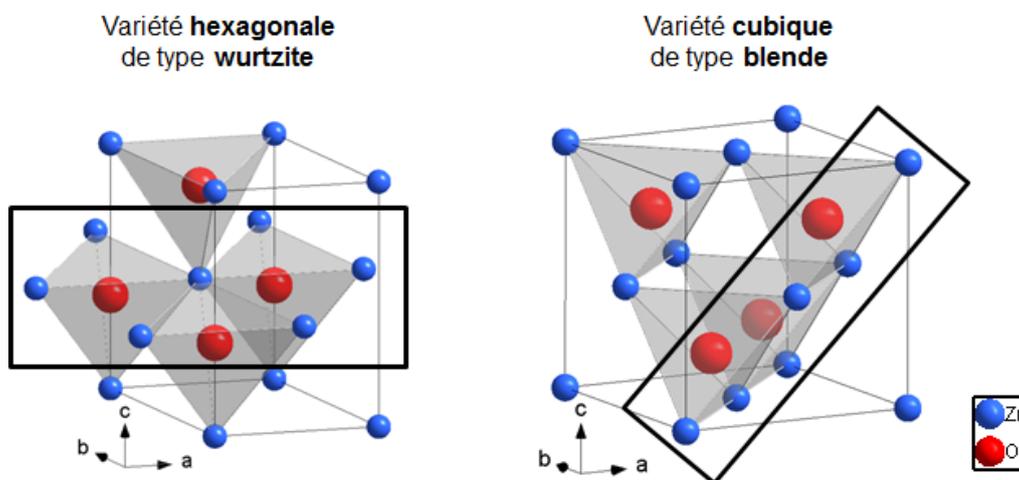


Figure 116 : Mailles élémentaires des variétés wurtzite et blende de ZnO (en bleu les cations Zn^{2+} et en rouge les anions O^{2-}).

Considérons la couche mixte Zn-O formée par Zn^{2+} et O^{2-} matérialisée par les cadres noirs dans la Figure 116. Ces couches sont présentes dans les deux variétés. Dans la structure wurtzite, elles sont parallèles aux plans réticulaires (001) et s'empilent dans la direction z de la maille hexagonale. Cela donne lieu à la séquence d'empilement AaBbAaBbA dans la direction [001], avec les lettres majuscules et minuscules qui correspondent respectivement aux deux types d'atomes composant la couche. La structure blende consiste quant à elle à l'empilement de couches parallèles au plan réticulaire (111) dans la direction [111] de la maille

cubique. Cela correspond à la séquence d'empilement AaBbCcAaBbCcAa dans cette direction. Les empilements précédents peuvent également être décrits en termes de feuillets de tétraèdres liés par les sommets. Les deux types d'empilement sont décrits par la Figure 117. Cette description sera particulièrement adaptée pour décrire les PDF des deux variétés de ZnO.

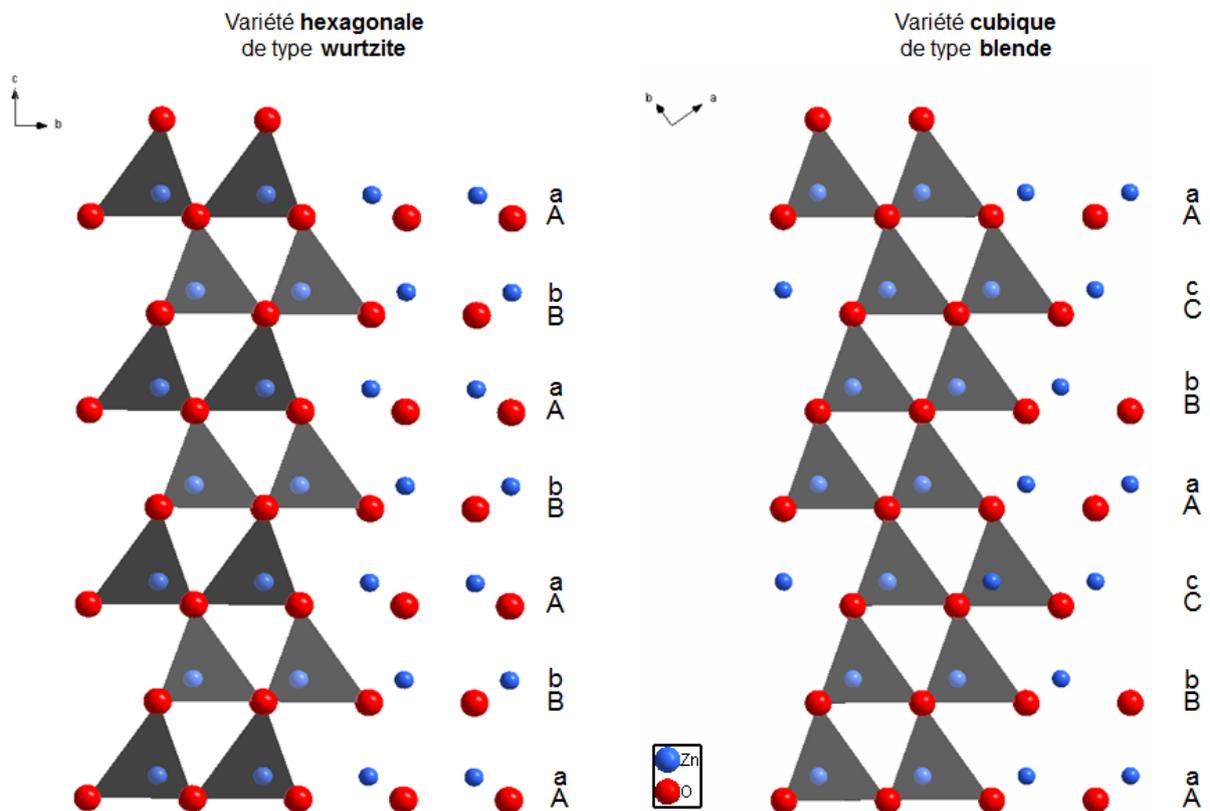


Figure 117 : Séquence d'empilement des couches diatomiques Zn-O et des tétraèdres d'oxygènes dans la wurtzite et dans la blende (en bleu les cations Zn^{2+} et en rouge les anions O^{2-}).

La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles de la variété wurtzite de ZnO sont présentés dans la Figure 118. La première distance observée sur la PDF totale à 1,99 Å correspond à la longueur de la liaison Zn-O formant les tétraèdres. Le second pic (II) visible à 3,25 Å comprend trois contributions : une majoritaire correspondant aux plus courtes distances Zn-Zn, correspondant au paramètre de maille a , formant les tétraèdres, et deux minoritaires correspondant respectivement aux secondes distances Zn-O et aux premières distances O-O. Le pic III situé à 3,80 Å correspond à une distance Zn-O entre deux couches, comme indiqué sur la représentation de la maille. Le pic IV situé à 4,57 Å cumule à nouveau trois contributions qui correspondent à des distances entre deux couches : les secondes distances O-O, Zn-Zn et une distance Zn-O. Le pic V situé à 4,96 Å correspond à une distance entre un cation Zn^{2+} d'une couche (n) et un anion O^{2-} d'une couche ($n+2$) et

vice-versa. Les pics VI et VII situés à 5,21 Å et 5,63 Å correspondent majoritairement à la contribution des distances Zn-Zn, et plus minoritairement à des distances O-O. La première distance est égale à la valeur du paramètre de maille c et correspond donc à une distance entre des couches (n) et (n+2) tandis que la seconde correspond à la longueur de la grande diagonale du losange formé par les vecteurs de base du réseau \vec{a} et \vec{b} .

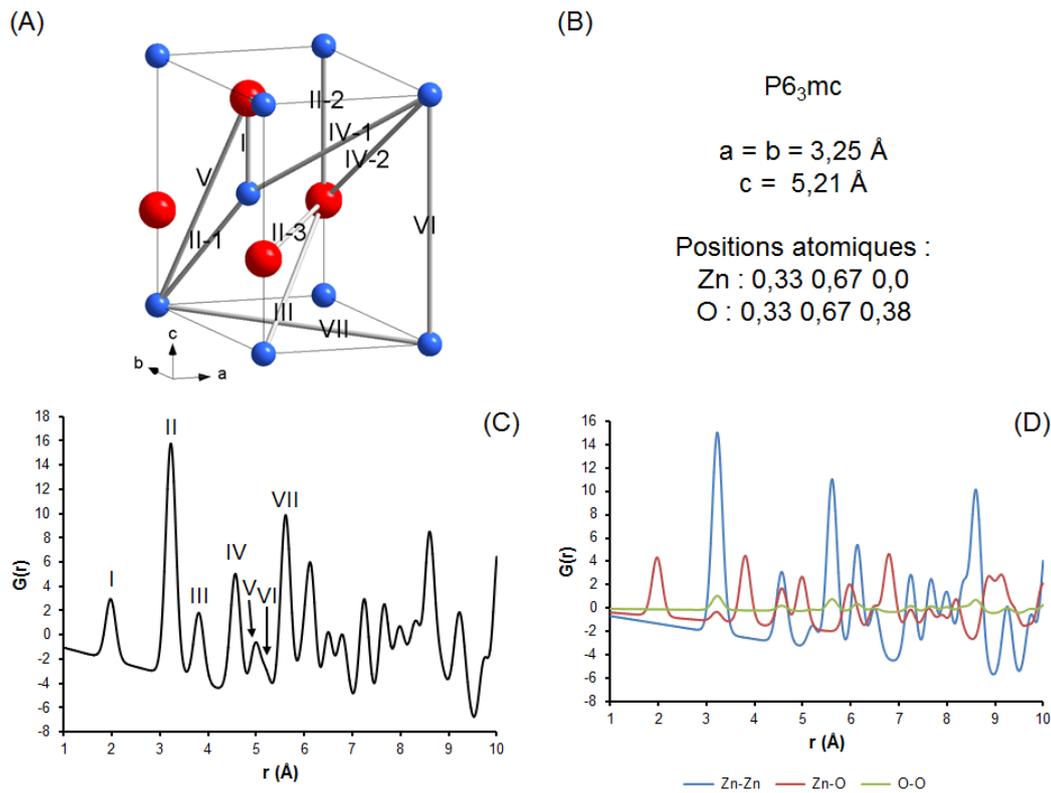


Figure 118 : (A) Représentation de la maille hexagonale de ZnO wurtzite et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF totale théorique et (D) PDF partielles théoriques.

La maille conventionnelle, les paramètres structuraux ainsi que les PDF totale et partielles de la variété *blende* de ZnO sont présentés dans la Figure 119. De la même façon que pour la *wurtzite*, la première distance observée sur la PDF totale à 2,00 Å correspond à la longueur de la liaison Zn-O formant les tétraèdres. Le second pic (II) visible à 3,25 Å, correspond majoritairement à la contribution des plus courtes distances Zn-Zn et dans une moindre mesure aux plus courtes distances O-O, soit les arêtes des tétraèdres d'oxygène et de zinc. Le pic III situé à 3,80 Å correspond à la distance Zn-O comme indiqué sur la représentation de la maille. Le pic IV situé à 4,63 Å correspond majoritairement aux distances Zn-Zn égales au paramètre a de la maille élémentaire. Le pic V situé à 5,04 Å correspond à une distance Zn-O entre deux couches de tétraèdres. Le pic VI situé à 5,67 Å correspond à la contribution

majoritaire des distances Zn-Zn, et plus faiblement des distances O-O caractéristiques du réseau, à savoir la distance entre le centre d'une face et un coin de la face opposée. Il s'agit également de distances Zn-Zn ou O-O qui séparent deux couches de tétraèdres (n) et (n+2). Le pic VII situé à 6,01 Å correspond à des distances Zn-O qui séparent également deux couches de tétraèdres (n) et (n+2).

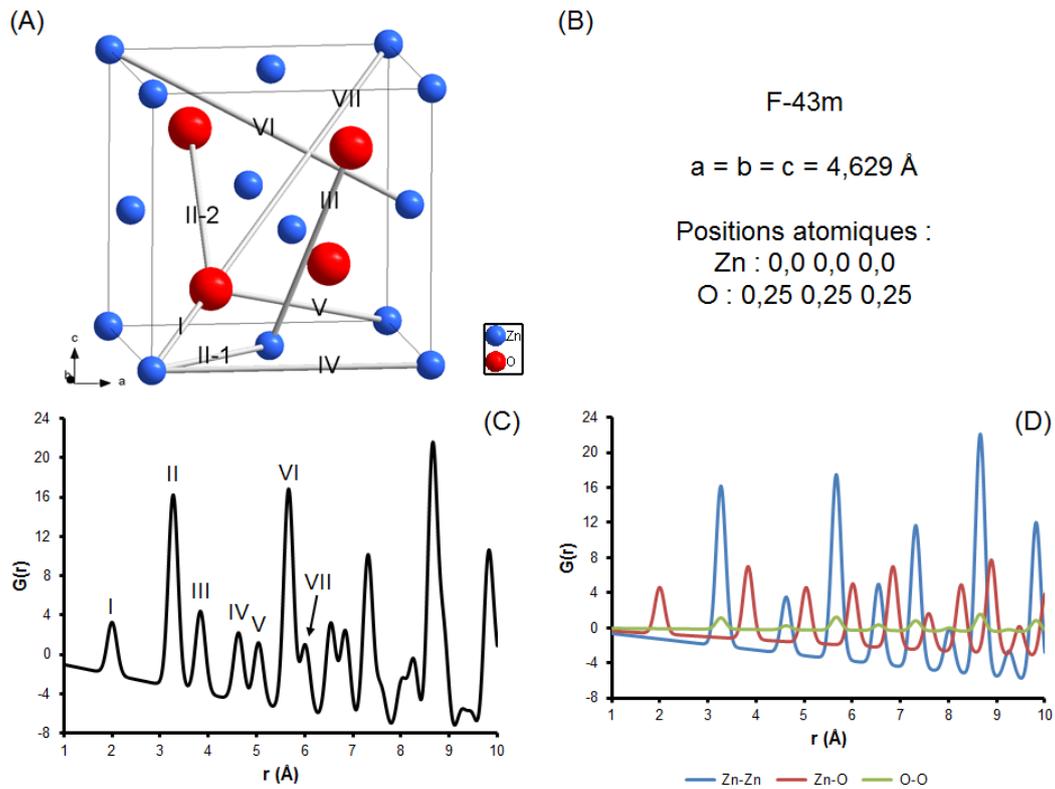


Figure 119 : (A) Représentation de la maille cubique de ZnO blende et des premières distances interatomiques, (B) paramètres structuraux, (C) PDF totale théorique et (D) PDF partielles théoriques.

Comme attendu, Les PDF des deux variétés présentent de fortes similitudes, notamment aux faibles valeurs de r , puisque dans les deux cas Zn^{2+} est en environnement tétraédrique. Les différences entre les PDF apparaissent à moyenne distance lorsque l'on considère les distances caractéristiques de la séquence d'empilement des feuillets de tétraèdres.

V.3.2. Résultats

V.3.2.1. Analyse qualitative

Les PDF des quatre échantillons sélectionnés sont présentées dans la Figure 120. Comme précédemment, elles présentent les oscillations de faibles intensités aux très faibles r dues aux petites imperfections dans la correction des données et à la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max} = 17,2 \text{ \AA}$.

Les pics de la PDF de l'échantillon ZnO-1 sont fins et encore visibles à 30 \AA . A ces valeurs, en plus de l'amortissement induit par la taille des cristaux, la résolution angulaire finie du montage de diffusion totale induit un amortissement supplémentaire qui devient prépondérant au-delà d'environ 40 \AA . Pour ZnO-2, la fin des pics de corrélation intervient pour des distances radiales plus courtes de l'ordre de 28 \AA . Cette estimation est cohérente avec celle obtenue par affinement de type Rietveld ($2,9 \text{ nm}$). La PDF de l'échantillon ZnO-3 présente un amortissement encore plus rapide et des largeurs de pics plus importantes suggérant une cohérence structurale très limitée. La taille moyenne des domaines cohérents est estimée à 14 \AA . Cette estimation est plus éloignée de celle obtenue par la méthode de Rietveld ($1,1 \text{ nm}$) mais il faut rappeler que l'affinement de Rietveld était de qualité moyenne et que la méthode de Rietveld n'est plus bien adaptée à l'étude de tels objets. Enfin, les pics peu intenses et larges de l'échantillon ZnO-4 suggèrent un fort désordre de position. La longueur de cohérence est estimée à environ 6 \AA (de l'ordre de la maille).

La diffraction des rayons X conventionnelle nous a indiqué que tous les échantillons présentaient une structure moyenne proche de ZnO wurtzite, excepté l'échantillon ZnO-4 qui présentait un caractère plutôt amorphe. Ces observations sont confirmées par l'analyse rapide des PDF que nous venons de faire. La comparaison des PDF expérimentales, présentée dans la Figure 121, met en évidence des différences au niveau des positions, des intensités et des largeurs des pics lorsque la taille des particules diminue suggérant des différences au niveau de la structure locale.

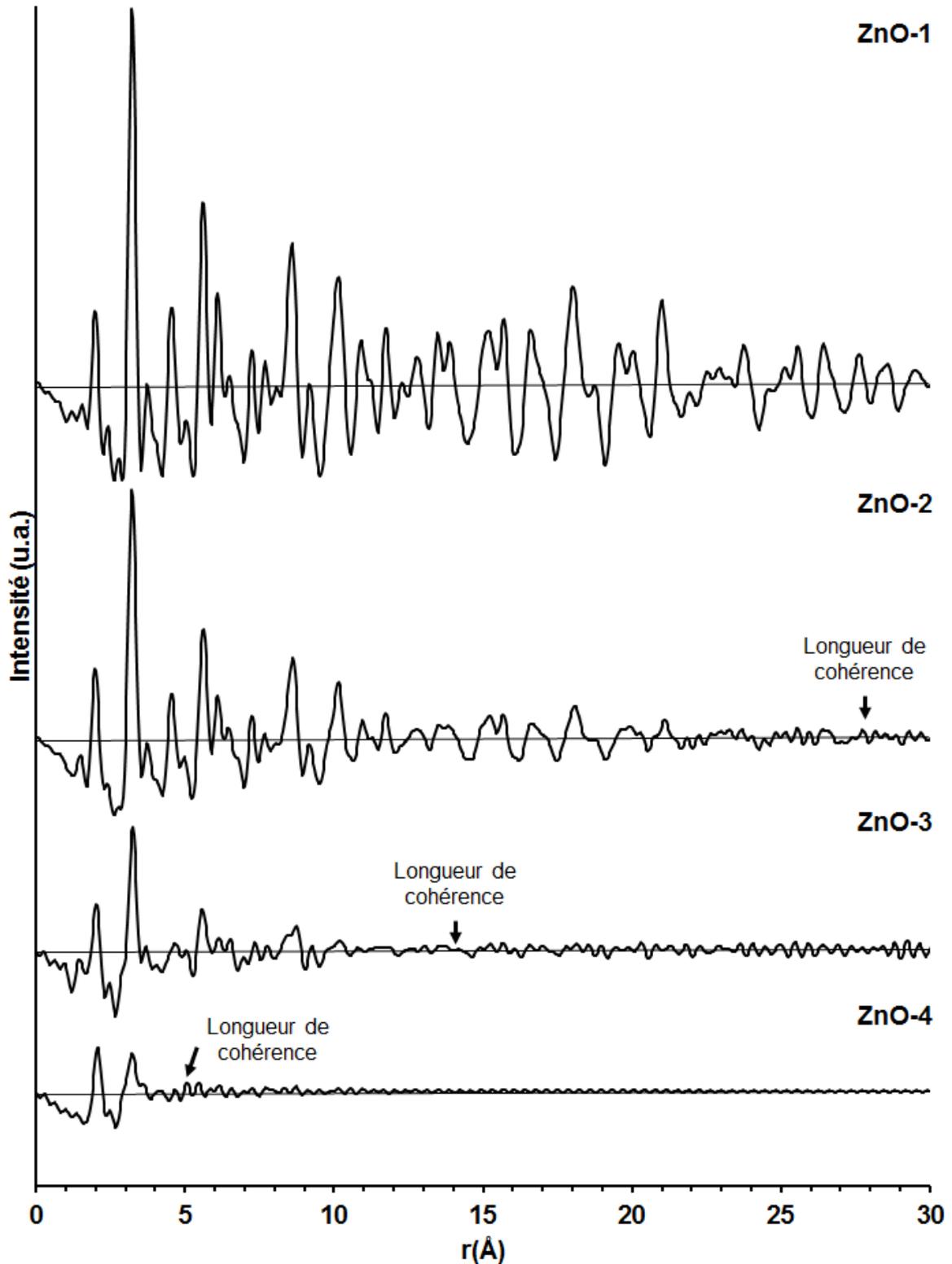


Figure 120 : PDF expérimentales de ZnO-1 (préparé dans le méthanol à 120°C), de ZnO-2 (préparé par hydrolyse basique dans l'éthanol à 60°C en présence de DMLT), de ZnO-3 (préparé par hydrolyse basique dans le méthanol à 25°C en présence de DMLT), et de ZnO-4 (préparé dans des conditions anhydres par hydrolyse basique dans le méthanol à 25°C en présence de DMLT avec vieillissement de 5 jours).

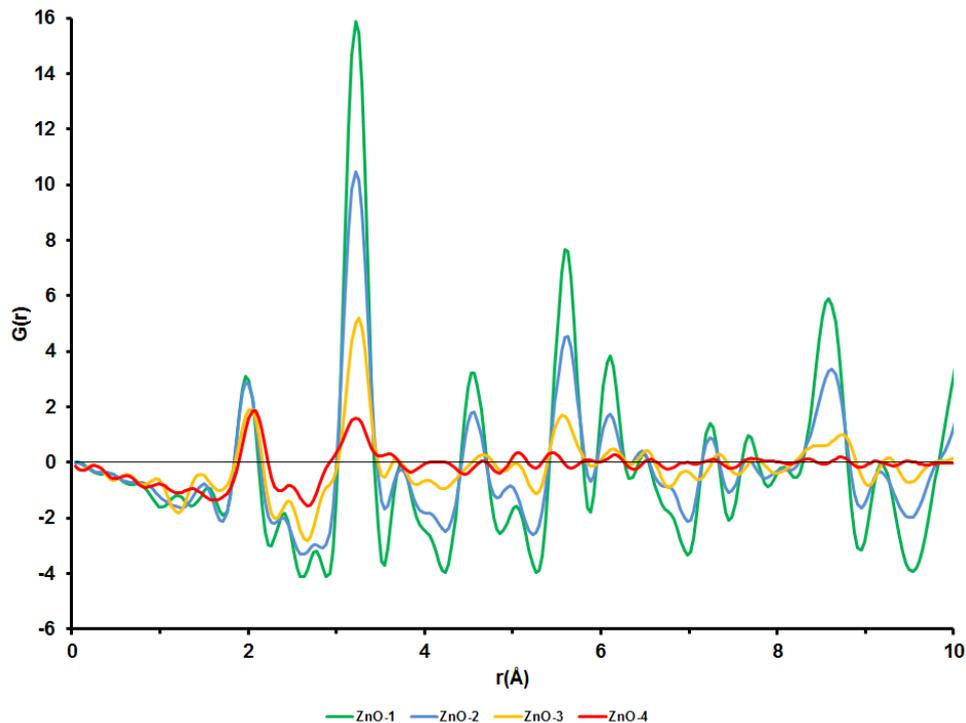


Figure 121 : Comparaison des PDF expérimentales des 4 échantillons de ZnO sélectionnés.

La Figure 122 présente la zone de 1 à 4 Å. Les échantillons 1 et 2 présentent des pics aux mêmes positions, à respectivement 1,97 Å et 3,21 Å. Ils sont matérialisés par des traits noirs. Pour les échantillons ZnO-3 et ZnO-4, le pic à 1,97 Å se décale vers les plus grandes distances, respectivement 2,00 Å et 2,06 Å. Cette observation indique une augmentation de la longueur moyenne de la liaison Zn-O et suggère une dilatation des tétraèdres. Pour ZnO-3 le second pic semble se décaler légèrement vers les grandes distances (3,25 Å) et on observe la présence d'un épaulement sur la gauche du pic. Cet épaulement est encore plus marqué pour l'échantillon ZnO-4. Ce pic correspond aux premières distances Zn-Zn (majoritairement) et O-O, soit les arêtes des tétraèdres. La présence de l'épaulement suggère donc une déformation des tétraèdres. Parallèlement, un élargissement des pics est observé quand la taille des nanocristaux diminue, indiquant une augmentation du désordre de position dans la structure. Il est difficile d'interpréter plus en détails les déplacements des pics pour les deux échantillons de faibles tailles (ZnO-3 et -4) car ces derniers sont perturbés par des rebonds induits par la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max}=17,2$ Å. Le pic aux environs de 2,5 Å est considéré comme un rebond de la PDF. Le troisième pic de PDF correspondant aux deuxièmes distances Zn-O se déplace vers les plus courtes distances radiales quand la taille diminue, partant de 3,73 Å pour ZnO-1 et -2 jusqu'à 3,69 Å pour ZnO-3 et -4.

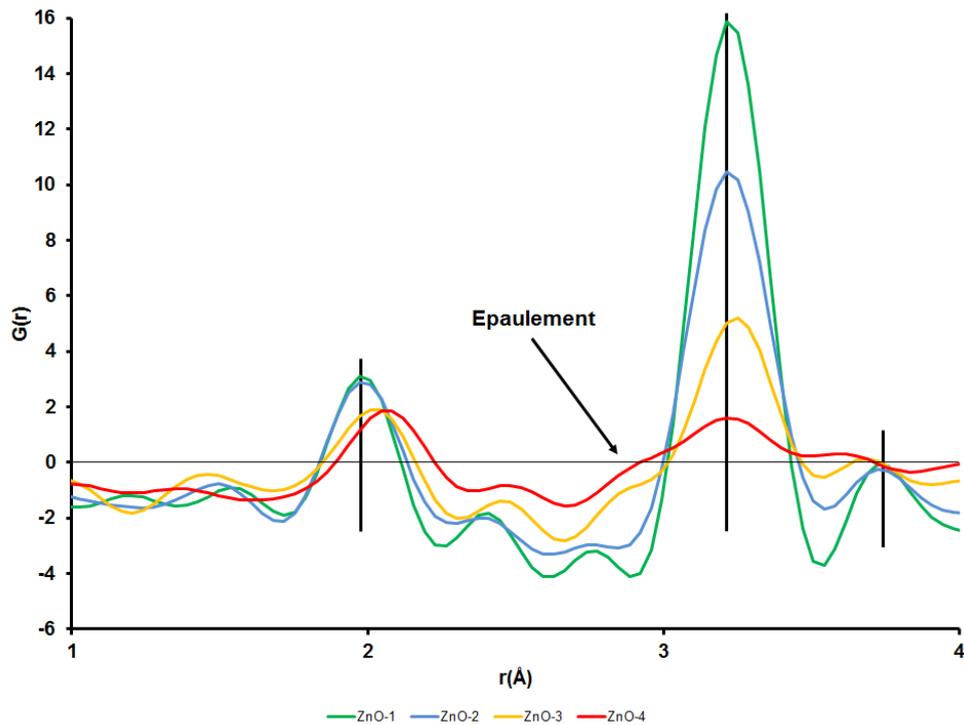


Figure 122 : Comparaison des PDF sur la zone de 1 à 4 Å des 4 échantillons de ZnO sélectionnés.

La Figure 123 présente la zone de 3 à 9 Å des PDF des échantillons 1 à 3. Comme c'était déjà le cas pour l'ordre local, les PDF expérimentales des échantillons ZnO-1 et -2 sont globalement similaires en termes de positions des pics dans cet intervalle de distances radiales, les pics sont néanmoins moins intenses et plus large pour ZnO-2. La PDF de l'échantillon ZnO-3 quant à elle présente des différences. Les pics sont beaucoup plus larges et sont plus ou moins décalés. Les pics contiennent plusieurs contributions (distances Zn-Zn, O-O et Zn-O), il est ainsi plus difficile d'interpréter les décalages observés que dans le cas des faibles valeurs de r. On peut néanmoins supposer raisonnablement que les distorsions structurales correspondantes concernent l'enchaînement des tétraèdres.

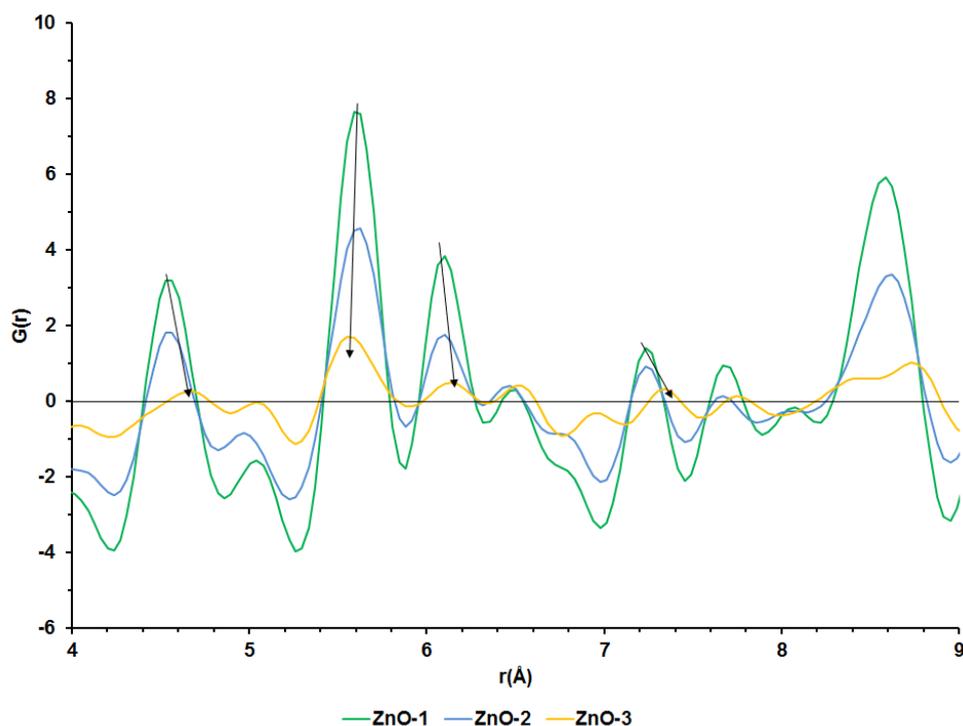


Figure 123 : Comparaison des PDF sur la zone de 3 à 9 Å des échantillons ZnO-1, -2 et -3.

V.3.2.2. Affinements des PDF

Afin d'évaluer l'écart entre la structure réelle des échantillons et la structure wurtzite idéale et de vérifier qu'une structure de type blende déformée n'explique pas les PDF expérimentales, des affinements structuraux ont été réalisés à l'aide du logiciel PDFfit [99]. Les différents affinements réalisés pour chaque échantillon sont présentés respectivement dans les Figure 124, Figure 125, Figure 126 et Figure 127. Ils ont été réalisés sur l'ensemble des échantillons en jouant uniquement sur un nombre restreint de paramètres : les paramètres de maille, les positions atomiques et la taille des particules. Ces figures montrent tout d'abord que pour les échantillons ZnO-1 à -3, la qualité de l'affinement est meilleure si l'on utilise le modèle wurtzite, ce qui confirme que le choix de ce modèle est pertinent pour la suite de l'étude. En revanche, même avec ce modèle, la qualité de l'affinement diminue quand la taille des nanocristaux diminue indiquant des écarts croissants à la structure idéale. Cette observation est particulièrement vraie pour l'échantillon ZnO-3 dont l'affinement est plutôt de mauvaise qualité. L'affinement de la PDF de l'échantillon ZnO-4 (Figure 127) montre qu'aucun des deux modèles ne semble satisfaisant pour expliquer la PDF expérimentale.

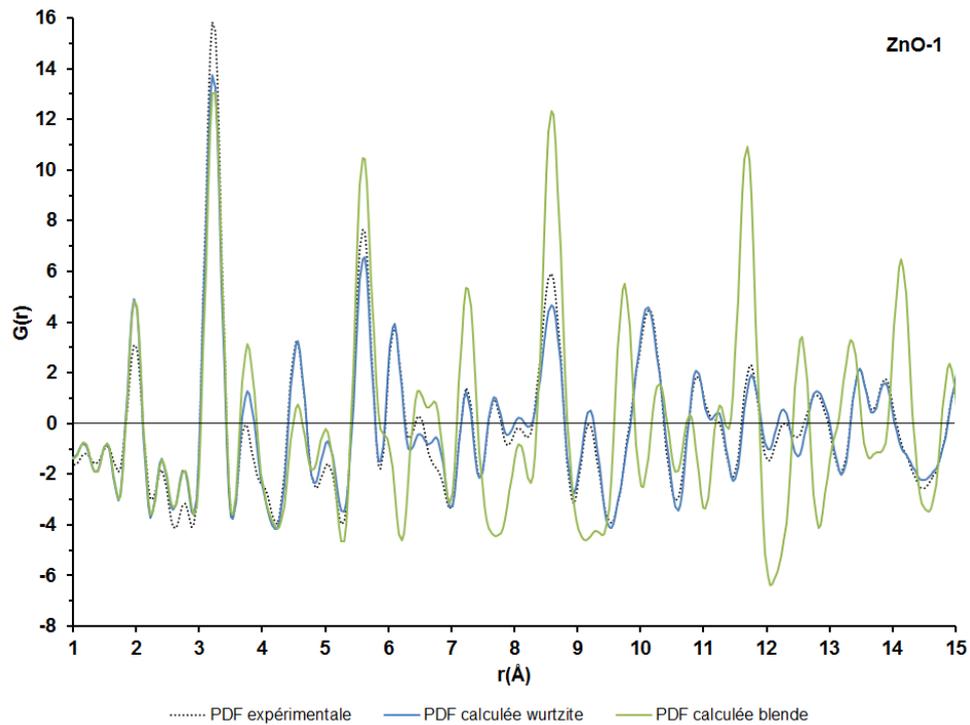


Figure 124 : Affinements préliminaires obtenus en utilisant les modèles wurtzite et blende pour ZnO-1.

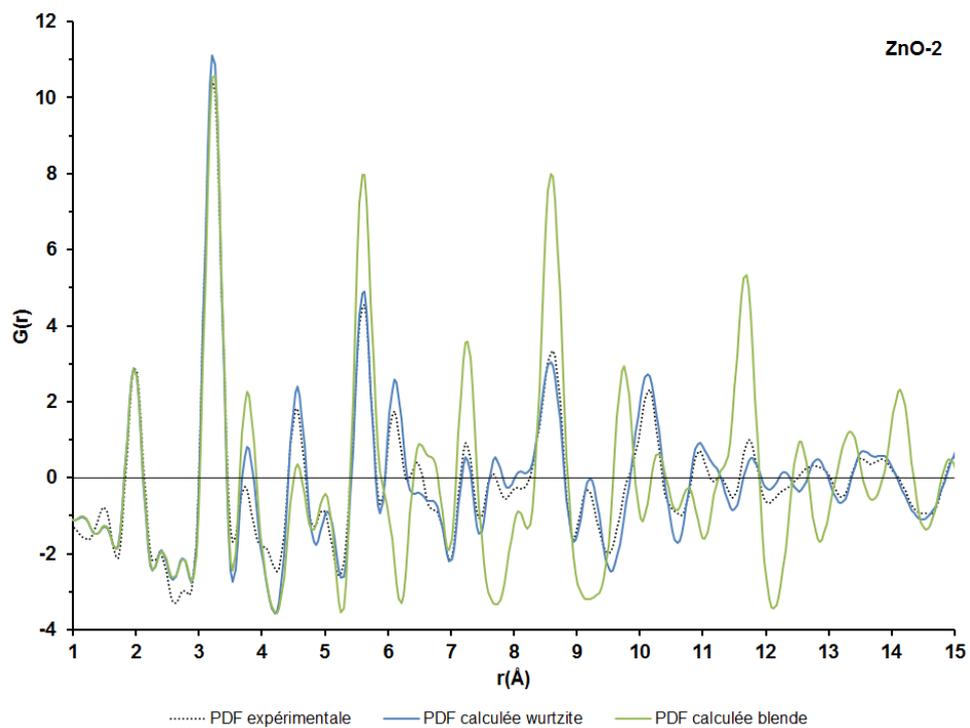


Figure 125 : Affinements préliminaires obtenus en utilisant les modèles wurtzite et blende pour ZnO-2.

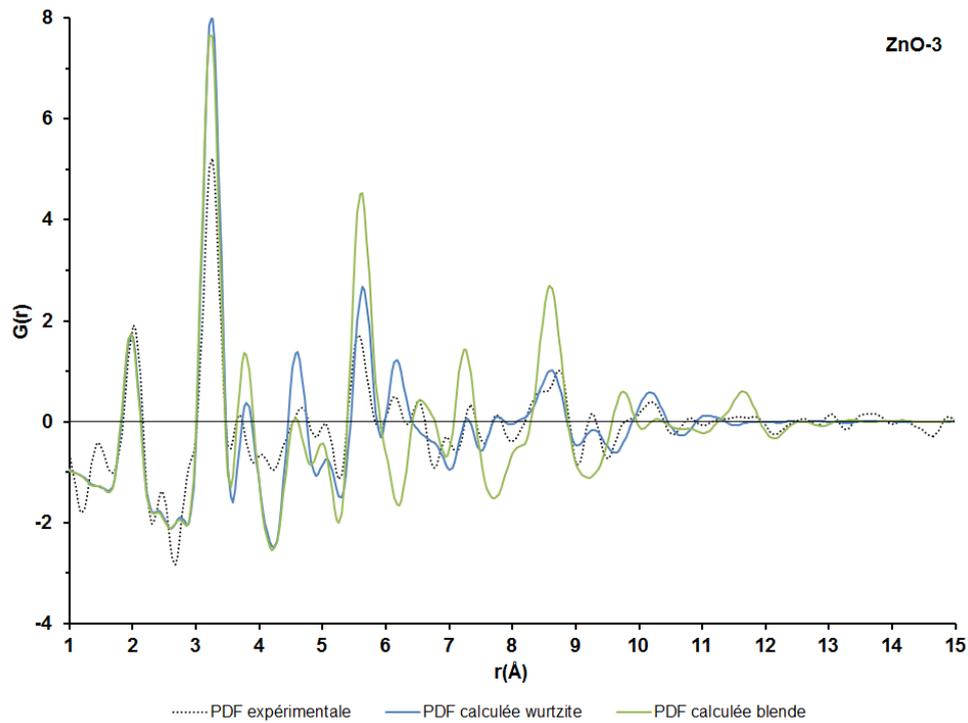


Figure 126 : Affinements préliminaires obtenus en utilisant les modèles wurtzite et blende pour ZnO-3.

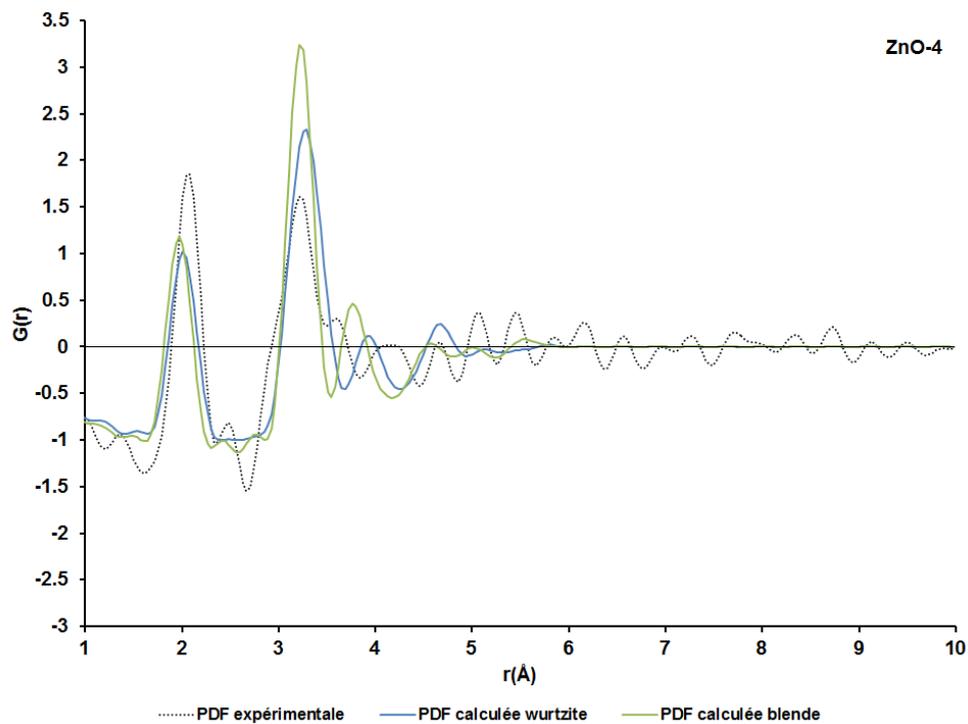


Figure 127 : Affinements préliminaires obtenus en utilisant les modèles wurtzite et blende pour ZnO-4.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les distorsions structurales présentes dans les échantillons sélectionnés, des affinements plus complets, basés sur un modèle structural de

la wurtzite, ont été réalisés en jouant sur un plus grand nombre de paramètres : paramètres de maille a et c , facteurs de déplacement atomique, taille des cristaux, facteur d'échelle et δ .

- **ZnO-1 :**

Dans un premier temps, un affinement de la PDF de l'échantillon ZnO-1 a été réalisé sur la zone de distances radiales comprises entre 5 et 25 Å afin de s'intéresser à la structure moyenne de l'échantillon sans considérer la structure locale. Cet affinement est présenté dans la Figure 128. Il est plutôt de bonne qualité et confirme que l'utilisation du modèle structural de type wurtzite est adapté à la description de cet échantillon. Les paramètres alors déterminés ont été utilisés pour calculer la PDF sur la zone de distances radiales comprises entre 1 et 7 Å afin de vérifier si ces paramètres peuvent aussi expliquer la structure locale et l'ordre à courte distance. Ce second affinement est présenté dans la Figure 129.

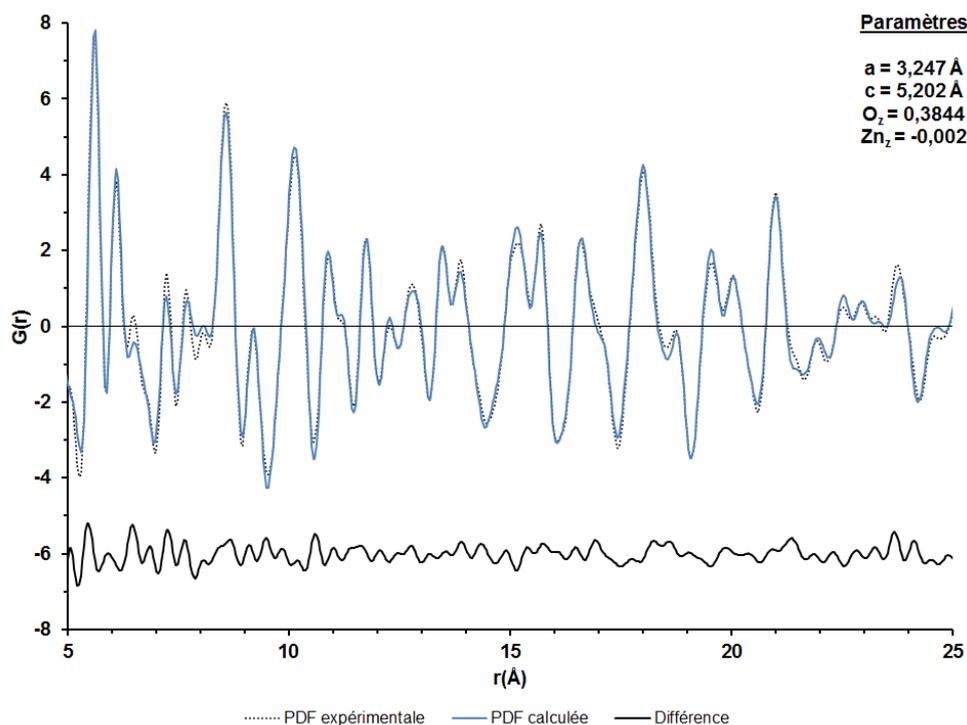


Figure 128 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 5-25 Å de l'échantillon ZnO-1.

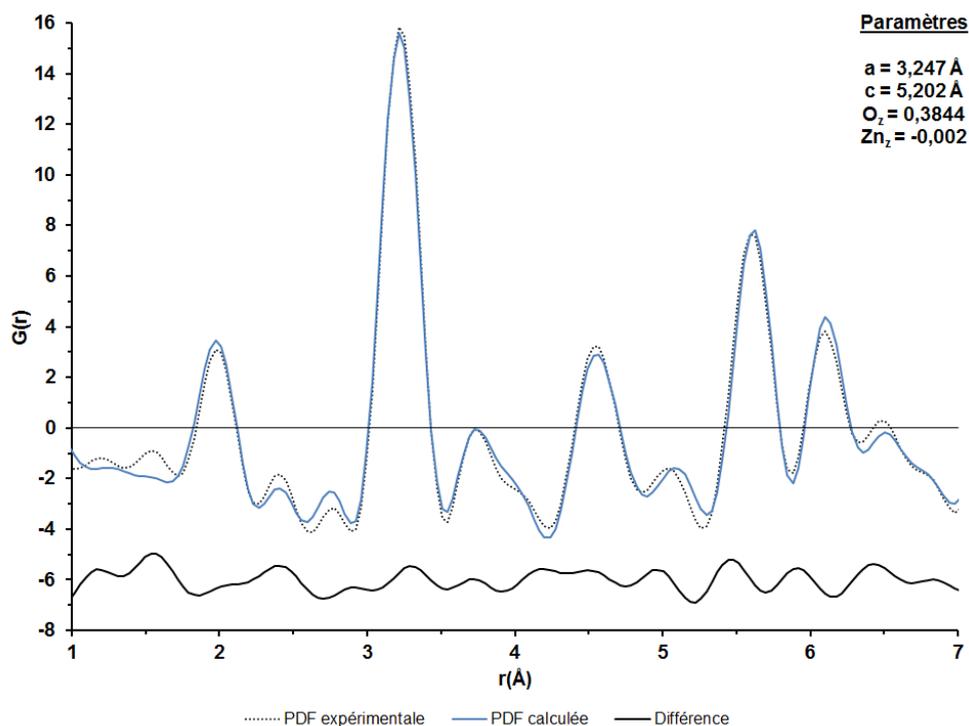


Figure 129 : Affinement avec un modèle de type wurtzite sur la zone 1-7 Å de l'échantillon ZnO-1 (à partir des paramètres donnés dans la Figure 128).

Une nouvelle fois, la qualité de l'affinement est bonne ce qui signifie que les paramètres structuraux établis précédemment permettent bien d'expliquer la structure locale de l'échantillon. On note tout de même quelques légers décalages d'intensité et des décalages de position notamment pour le pic à environ 5 Å. Un nouvel affinement a été réalisé en laissant libre les paramètres de maille et les positions atomiques afin de constater s'il y a une amélioration de la qualité de l'affinement. Ce nouvel affinement est présenté dans la Figure 130. Une très légère amélioration de la qualité de l'affinement est observée alors que les nouveaux paramètres affinés sont très peu différents de ceux obtenus à partir de l'affinement réalisé sur la zone 5-25 Å. Le modèle structural retenu et les paramètres structuraux déterminés permettent alors d'expliquer l'ensemble de la PDF de l'échantillon ZnO-1. Le Tableau 16 donne les paramètres structuraux déterminés à partir de l'affinement de l'échantillon sur une zone étendue de 1 à 40 Å (Figure 131) afin de les comparer à ceux de ZnO wurtzite.

Tableau 38 : Paramètres structuraux affinés pour l'échantillon ZnO-1.

Paramètres structuraux	Déterminés par affinement	Wurtzite
Paramètre de maille a	3,247 Å	3,25 Å
Paramètre de maille c	5,206 Å	5,21 Å
Position z de l'oxygène	0,3857	0,3825
Position z du zinc	-0,003	0,0

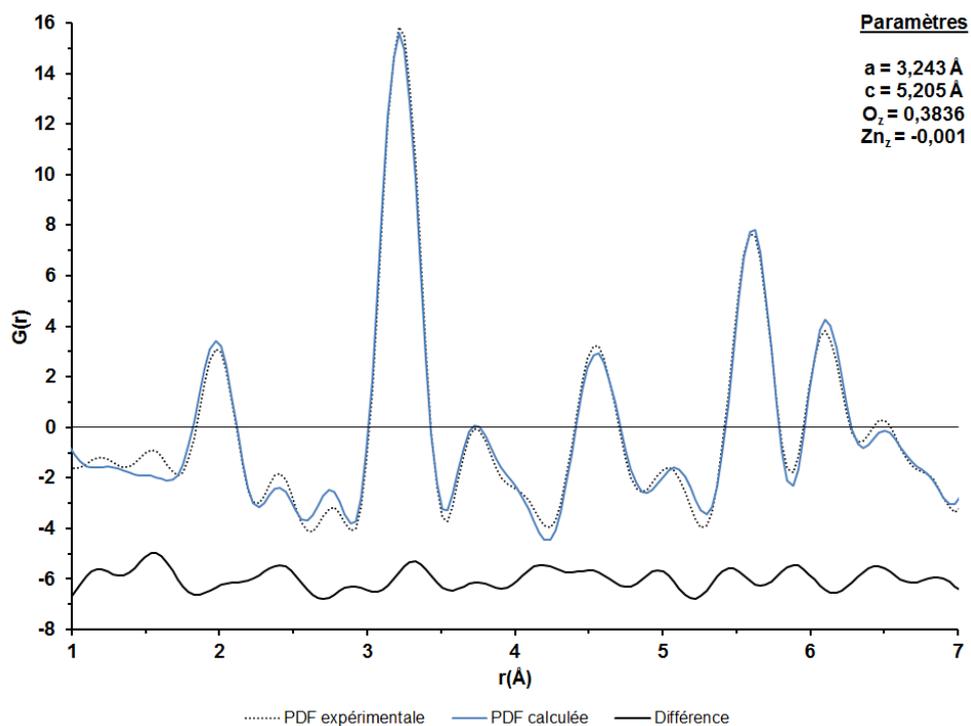


Figure 130 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 1-7 Å de l'échantillon ZnO-1.

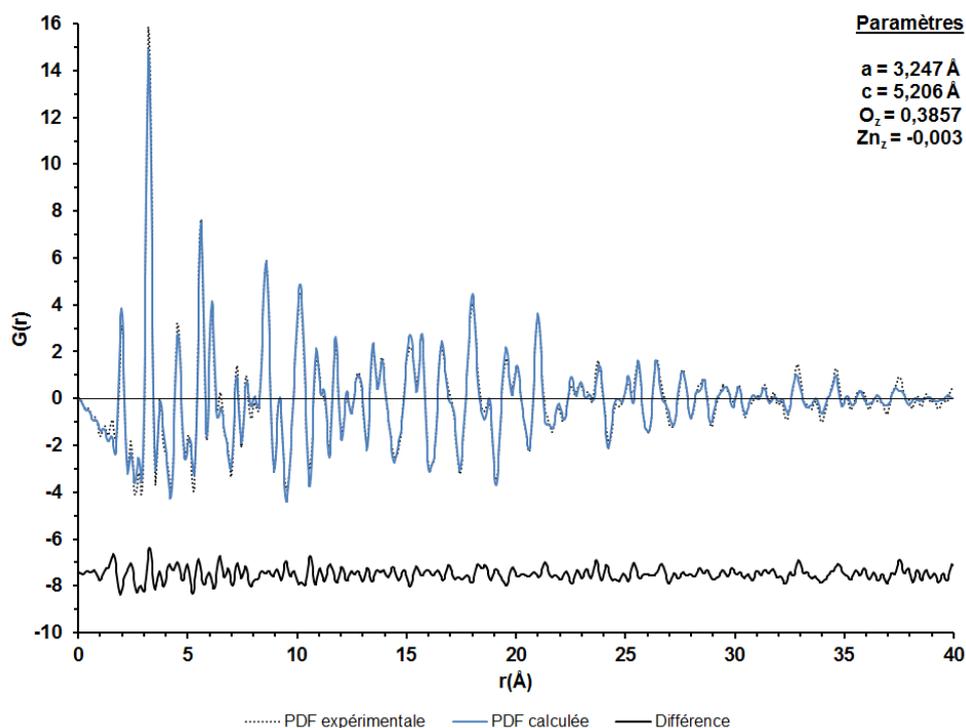


Figure 131 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 0-40 Å de l'échantillon ZnO-1.

Nous pouvons constater que les paramètres affinés sont proches de ceux de ZnO wurtzite. Ainsi la taille des nanocristaux, ici estimée à 5,4 nm, ne semble pas impacter la structure locale de l'échantillon.

- **ZnO-2 :**

La même démarche a alors été appliquée pour l'échantillon ZnO-2. L'affinement réalisé sur la zone 5-25 Å est présenté dans la Figure 132.

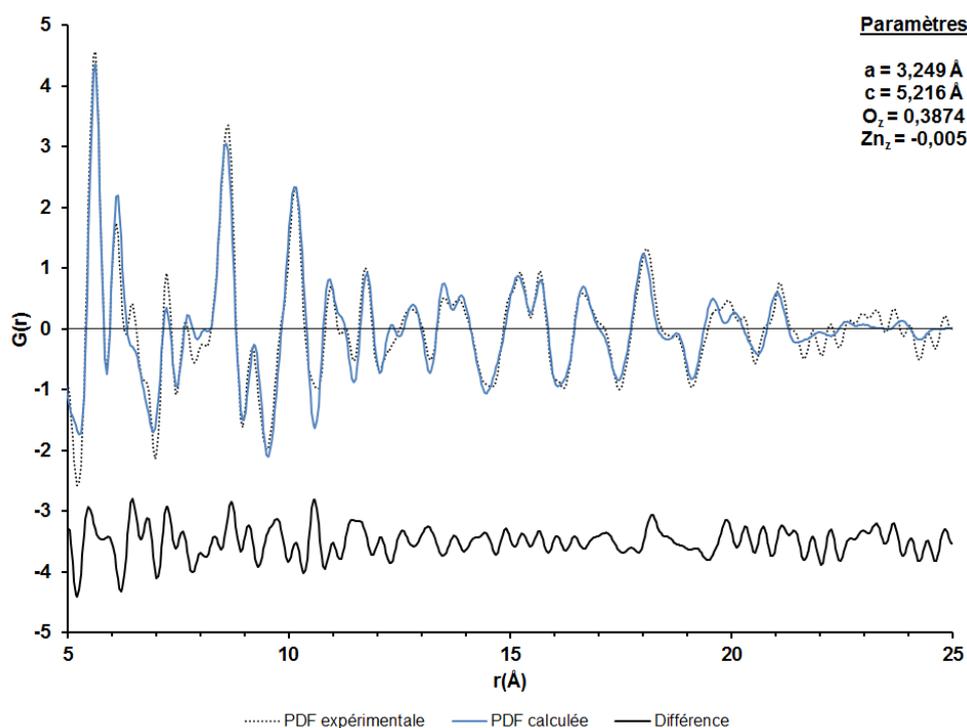


Figure 132 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 5-25 Å de l'échantillon ZnO-2.

Il donne un résultat correct bien que l'accord soit moins bon que pour l'échantillon précédent. Des écarts importants sont en effet observés pour les distances supérieures à 19 Å où des décalages de position et d'intensité sont observés. Les paramètres structuraux obtenus pour cet affinement ont été utilisés pour calculer la PDF sur la zone 1-7 Å, présentée dans la Figure 133. L'accord sur cette zone est lui aussi très correct, bien qu'un peu moins bon que celui de l'échantillon précédent. Les deux premiers pics de la PDF expérimentale sont en effet très bien décrits par ces paramètres structuraux.

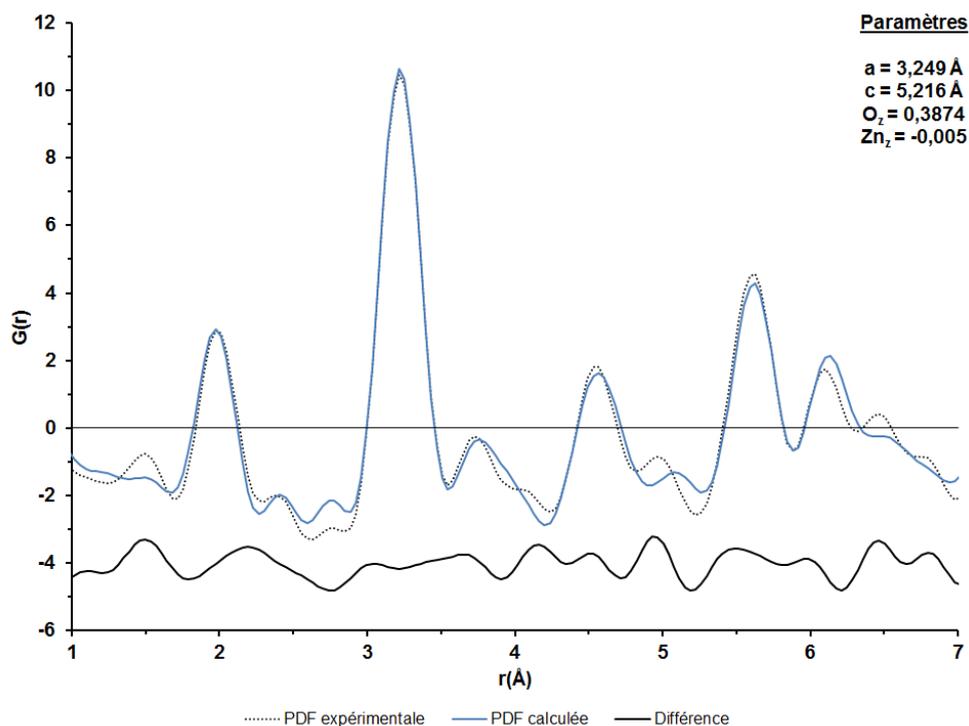


Figure 133 : Affinement avec un modèle de type wurtzite sur la zone 1-7 Å de l'échantillon ZnO-2 (à partir des paramètres donnés par Figure 132).

La Figure 134 présente l'affinement de la zone 1-7 Å en libérant les paramètres de maille et les positions atomiques. Les valeurs des paramètres affinés sont données dans le Tableau 39. Une légère amélioration de l'affinement est observée. Les seules différences notables concernent la légère diminution du paramètre de maille c et celle de la position z de l'oxygène, qui s'éloignent tous deux des valeurs théoriques.

Tableau 39 : Paramètres structuraux affinés pour l'échantillon ZnO-2.

Paramètres structuraux	Déterminés par affinement	Wurtzite
Paramètre de maille a	3,247 Å	3,25 Å
Paramètre de maille c	5,203 Å	5,21 Å
Position z de l'oxygène	0,3791	0,3825
Position z du zinc	0,003	0,0

Le modèle structural de la wurtzite commence à montrer une limite descriptive pour cette taille de particule car bien que l'enveloppe globale de la PDF et l'ordre local soient encore très bien décrits, des imperfections plus flagrantes sont apparues, notamment pour les distances radiales importantes ; ces dernières n'étant pas corrigées par l'ajustement des paramètres structuraux.

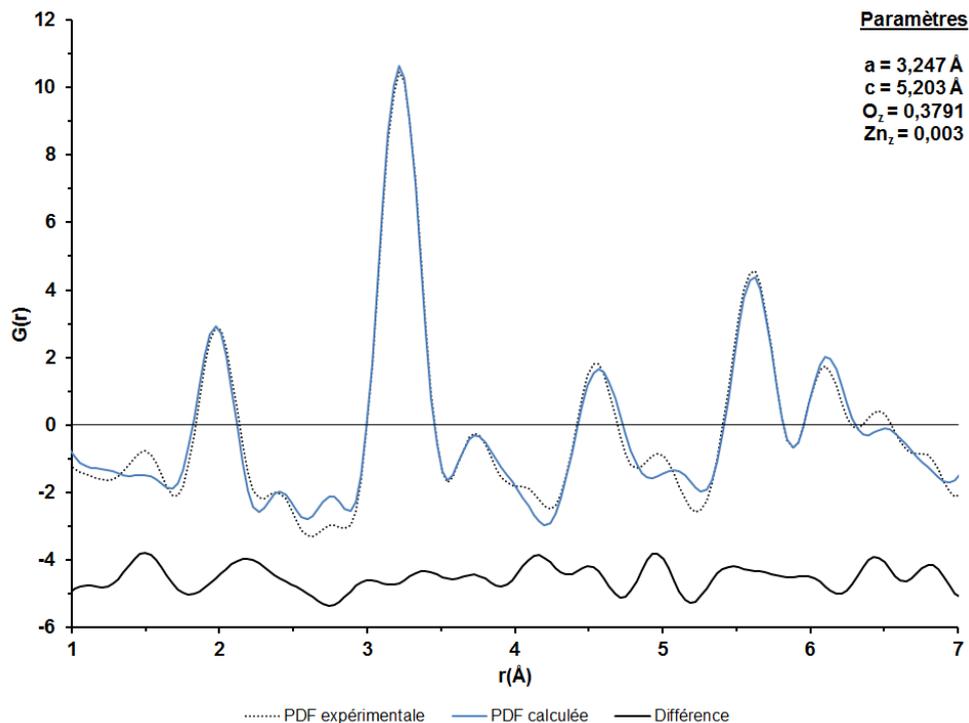


Figure 134 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 1-7 Å de l'échantillon ZnO-2.

- **ZnO-3 :**

Concernant l'échantillon ZnO-3, qui présente une taille extrêmement faible (1,4 nm), seul un affinement sur la zone 0-15 Å a été réalisé, présenté dans la Figure 135. Cet affinement est clairement de moins bonne qualité que les précédents. Les deux premiers pics de la PDF sont bien décrits, tandis que les pics visibles aux distances plus importantes le sont moins, avec des décalages de positions et en intensité. On peut donc en conclure que les nanocristaux présentent du désordre et des distorsions pour l'ordre à moyenne distance. L'enveloppe globale de la PDF est tout de même décrite de façon acceptable ce qui indique que la structure des nanocristaux est relativement proche de ZnO wurtzite. Les paramètres structuraux affinés sont récapitulés et comparés à ceux de ZnO wurtzite dans le Tableau 40. L'analyse des différences entre les valeurs affinées et théoriques montre que la maille s'est dilatée notamment dans la direction z (1,2 %), ce qui est cohérent avec la littérature [181]. Néanmoins les valeurs restent proches. Les nanocristaux semblent présenter une structure de type wurtzite à courte distance avec des distorsions et du désordre s'exprimant uniquement à moyenne distance.

Tableau 40 : Paramètres structuraux affinés pour l'échantillon ZnO-3.

Paramètres structuraux	Déterminés par affinement	Wurtzite
Paramètre de maille a	3,258 Å	3,25 Å
Paramètre de maille c	5,274 Å	5,21 Å
Position z de l'oxygène	0,3816	0,3825
Position z du zinc	0,001	0,0

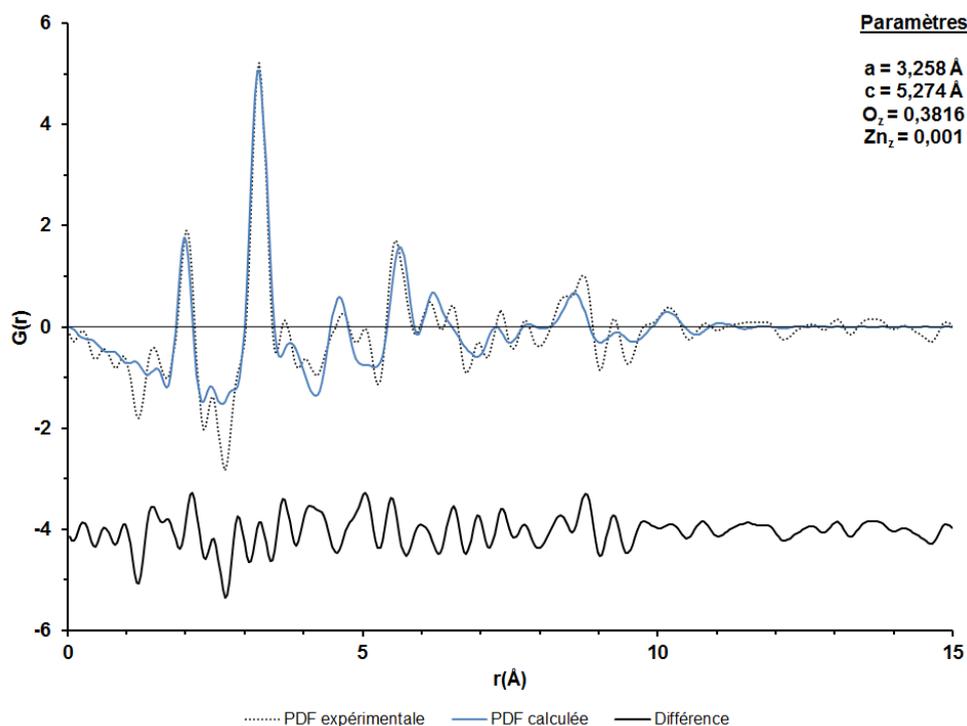


Figure 135 : Affinement obtenu avec un modèle de type wurtzite sur la zone 0-15 Å de l'échantillon ZnO-3.

- **ZnO-4 :**

Les affinements simples menés sur l'échantillon ZnO-4 ont montré que les modèles *blende* et *wurtzite* ne permettaient pas de décrire fidèlement la PDF expérimentale. Des affinements plus complets ont alors été réalisés pour chaque modèle. Ces affinements, réalisés sur la zone 1-8 Å respectivement avec les modèles structuraux ZnO wurtzite et ZnO blende, sont présentés dans la Figure 136. Les deux affinements présentés ne sont pas de bonne qualité suggérant que la structure réelle de l'échantillon n'est ni ZnO wurtzite, ni ZnO blende.

Cette méthode nous a permis de constater que la diminution de la taille des particules induisait du désordre et des distorsions au sein de la structure. Néanmoins, les structures des échantillons ZnO-1 à -3 restent bien décrites par la structure wurtzite. Afin d'envisager la nature du désordre et de le quantifier plusieurs hypothèses et méthodes vont être étudiées, à

commencer par l'étude de la présence potentielle de fautes d'empilement dans la structure qui ont déjà été proposées dans la littérature pour ce type de composé.

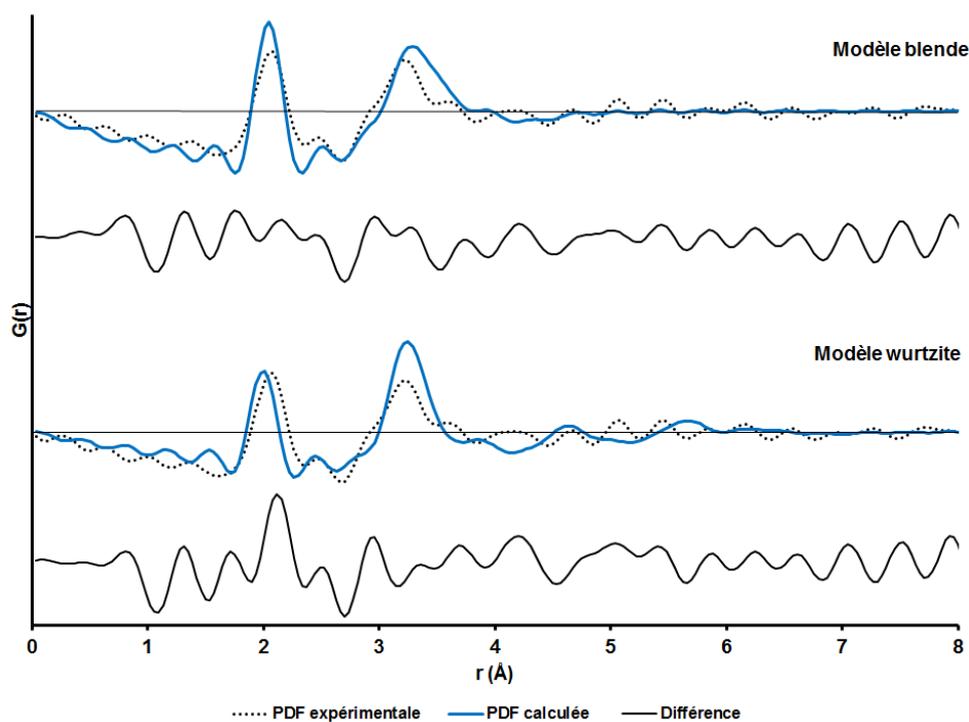


Figure 136 : Affinements obtenus avec les modèles de type wurtzite et de type *blende* sur la zone 0-8 Å de l'échantillon ZnO-4.

V.3.3. Etude de l'impact de fautes d'empilement

V.3.3.1. Présentation de la démarche

La présence de fautes d'empilement a déjà été mise en évidence dans les composés nanométriques de faible taille adoptant les structures wurtzite ou blende tels que ZnSe, ZnS et bien évidemment ZnO [44] [181] [182] [183] [32]. Ces études se basent sur la construction de modèles structuraux incluant des fautes d'empilements et dont les diagrammes de DRX ou les PDF sont ensuite calculés. La proportion de fautes d'empilement est alors optimisée afin d'expliquer au mieux les données expérimentales. Les résultats de ces études ne sont pas univoques car certains donnent des pourcentages relativement importants [44] [181] [183], tandis que d'autres concluent sur l'absence de fautes [182] [32]. Enfin, la présence de fautes d'empilement est certainement reliée à l'histoire de la synthèse de l'échantillon ainsi qu'à la taille des particules dont il est composé. La construction des modèles sur lesquels s'appuient les études précédemment citées est réalisée *via* le logiciel DISCUS [100]. DISCUS permet de simuler des structures cristallines et de calculer les distributions d'intensité correspondantes

dans le réseau réciproque. Le programme donne la possibilité de générer facilement une structure en y introduisant toutes sortes de défauts, et notamment des fautes d'empilement tout en permettant de jouer sur la taille, la forme, la décoration de surface, etc., des nanoparticules ainsi construites. Le logiciel DISCUS permet en effet de calculer des PDF à partir de modèles structuraux contenant des défauts. Le calcul de la PDF se fait exactement de la même façon que pour le programme PDFgui utilisé précédemment [184]. Notre démarche est la suivante : les paramètres structuraux obtenus après affinement des PDF des différents échantillons nous ont permis de construire des modèles de nanocristaux, dépourvus alors de fautes d'empilement. A partir de ces modèles « parfaits », différentes populations de nanocristaux présentant des probabilités de fautes d'empilement différentes ont été générées. Les PDF moyennes des différentes populations ont alors été calculées et comparées aux PDF expérimentales des échantillons correspondants afin de mettre en évidence l'effet de ces fautes d'empilement et le cas échéant de déterminer leur proportion.

V.3.3.2. Construction des modèles

Cette partie sera consacrée aux étapes de construction des modèles de nanocristaux présentant des fautes d'empilement [184]. Tout d'abord, il est important de définir précisément ce qu'est une faute d'empilement. Comme énoncé dans la présentation des deux structures de référence de ZnO, à savoir wurtzite et blende, chacune des deux structures est composée de couches diatomiques (Zn, O) ou de feuillets de tétraèdres identiques. La structure type dépend alors seulement de la séquence d'empilement de ces couches/tétraèdres. On appelle faute d'empilement un événement qui vient perturber la séquence d'empilement initiale (les lettres majuscules et minuscules correspondent aux deux types d'atomes composant la couche diatomique) :

Séquence d'empilement de la *wurtzite*
 ...AaBbAaBbAaBbAaBbAa...

Séquence d'empilement de la *blende*
 ...AaBbCcAaBbCcAaBbCcAa...

Séquence d'empilement de la *wurtzite* contenant une faute d'empilement de type *blende*
 ...AaBbAaBbCcBbCcBbCcBb...

Séquence d'empilement de la *blende* contenant une faute d'empilement de type *wurtzite*
 ...AaBbCcAaBbAaBbCcAaBbCcAa...

Pour simuler une structure wurtzite ou une structure blende contenant des fautes d'empilements, il faut tout d'abord grouper des couches d'atomes Zn et d'atomes O adjacentes pour construire la double-couche, en considérant les atomes Zn à $z = 0$ et les atomes de O à $z = -1/8$. Cette mesure permet de faire en sorte que chaque atome constituant la couche ait

trois voisins immédiats dans la couche adjacente et ainsi de garantir une certaine stabilité aux couches externes. Il est à noter que ces couches atomiques sont construites à partir des paramètres structuraux fournis en entrée (paramètres de maille, positions atomiques, groupe d'espace, etc.). Si les doubles-couches sont empilées selon le même vecteur inter-couche $[1/3, -1/3, 1/2]$, la structure blende en résulte. En alternant les vecteurs inter-couche $[1/3, -1/3, 1/2]$ et $[-1/3, 1/3, 1/2]$, c'est la structure wurtzite qui est obtenue. Dans ce dernier cas, la seconde couche subit également une rotation de 180° autour de l'axe c. On peut alors définir deux types de couches : le type 1 sans rotation et le type 2 avec rotation.

Pour perturber la séquence d'empilement, il faut alors injecter une probabilité de faute au moment où le choix des vecteurs inter-couches est fait lors de la construction de la particule.

Considérons deux matrices (2x2) P_{ij} où :

- L'élément (1,1) correspond à la probabilité de passage d'une couche de type 1 à une couche de type 1 identique selon le vecteur inter-couche $[1/3, -1/3, 1/2]$
- L'élément (1,2) correspond à la probabilité de passage d'une couche de type 1 à une couche de type 2 selon le vecteur inter-couche $[-1/3, 1/3, 1/2]$
- L'élément (2,1) correspond à la probabilité de passage d'une couche de type 2 à une couche de type 1 selon le vecteur inter-couche $[1/3, -1/3, 1/2]$
- L'élément (2,2) correspond à la probabilité de passage d'une couche de type 2 à une couche de type 2 identique selon le vecteur inter-couche $[-1/3, 1/3, 1/2]$

La première matrice $P_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ donne lieu à la formation d'une structure purement wurtzite car les séquences d'empilement 11 et 22 sont impossibles. On a alors une succession de couches de type 1 et de type 2 selon la séquence d'empilement AaBbAaBb.

La seconde matrice $P_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ donne à l'inverse lieu à la formation d'une structure purement blende car les séquences d'empilement 12 et 21 sont évitées. On a alors une succession de couches de type 1 (ou de type 2) toujours séparées par le vecteur $[1/3, -1/3, 1/2]$ donnant lieu à la séquence d'empilement AaBbCcAa.

Nous avons montré précédemment que les échantillons avaient une structure moyenne de type wurtzite. Afin d'introduire des fautes d'empilement dans une structure initiale de type wurtzite, il suffit alors de définir la matrice P_{ij} suivante :

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} \text{prob} & 1-\text{prob} \\ 1-\text{prob} & \text{prob} \end{pmatrix}$$

avec prob la probabilité d'avoir une faute d'empilement de type *blende* à considérer. Si $prob = 0$, on se retrouve dans le cas d'une structure purement wurtzite, et à l'inverse quand $prob = 1$, on obtient une structure purement *blende*. Une probabilité de 0,5 donnerait alors une structure complètement aléatoire.

Le nombre de couches construites et leur largeur dans le plan sont conditionnés par la taille et la forme que l'on souhaite donner à la particule. Dans notre cas, nous souhaitons travailler avec des particules sphériques. La taille dans le plan des couches est directement corrélée au nombre de mailles dans les directions a et b. Ce nombre peut être estimé en prenant la partie entière de $(4,5 \cdot r/a)$, où a est la constante du réseau et r le rayon de la sphère à considérer. Le nombre de couches à empiler est aussi fonction du rayon de la sphère à construire. Comme il y a deux couches par maille wurtzite, le nombre total de couches à considérer est $(2 \cdot r/c) + 2$, où c est le paramètre de maille et r le rayon de la sphère à considérer, l'ajout de deux couches est une simple précaution au moment du découpage de la sphère pour garantir le caractère sphérique de la nanoparticule.

Il ne reste maintenant plus qu'à découper la sphère dans le bloc de couches ainsi formé. Pour cela, il convient de placer l'origine de la sphère au point de coordonnées $(0,0, z/2)$, où z est la coordonnée fractionnaire de l'atome O. De cette façon, le centre de la sphère est placé entre un atome Zn et un atome O ce qui garantit la stœchiométrie (1:1) entre les atomes Zn et O dans le nanocristal. Les atomes à l'extérieur de la sphère de rayon r sont alors simplement supprimés.

Comme les nanocristaux considérés sont de faible taille (<6 nm), ils ne sont constitués que d'un faible nombre de couches, typiquement entre 5 et 20. Ils ne vont contenir alors qu'une faible quantité de fautes d'empilement. Cependant, la structure de chaque nanocristal individuel dépend de la localisation exacte des fautes d'empilements dans le nanocristal ce qui va se traduire par des PDF légèrement différentes pour chaque « configuration ». Ainsi pour que la probabilité de fautes d'empilement corresponde à la proportion effective de fautes d'empilement et pour prendre en compte le maximum de configurations possibles, un ensemble de nanocristaux doit être considéré en moyennant les PDF individuelles. Ainsi, un ensemble de 100 nanocristaux est considéré dans chacun des cas. Les PDF individuelles sont calculées puis moyennées à l'aide du logiciel Kuplot [185]. La PDF moyenne est alors comparée aux données expérimentales.

La Figure 137 illustre un modèle de nanocristal sphérique de 1,4 nm de diamètre contenant une faute d'empilement issue de la procédure décrite précédemment.

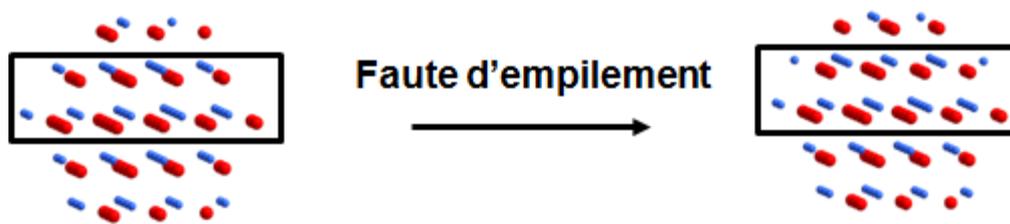


Figure 137 : Modèle de nanocristal sphérique de 1,4 nm de diamètre contenant une faute d'empilement (à gauche structure wurtzite exempte de faute d'empilement, à droite structure wurtzite avec une faute d'empilement de type blende).

V.3.3.3. Confrontation entre les PDF calculées et expérimentales

Comme la PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-1 est très bien décrite par un modèle structural de type *wurtzite*, nous nous sommes intéressés aux échantillons ZnO-2 et -3 afin de voir si la présence de fautes d'empilement pouvait expliquer les différences entre les PDF expérimentales et les PDF calculées. L'échantillon ZnO-4 n'est pas étudié ici.

La Figure 138 présente les PDF moyennes calculées de nanocristaux de ZnO sphériques de 2,8 nm de diamètre construits à partir des paramètres structuraux obtenus par affinement (Figure 134) pour des probabilités de fautes d'empilement de 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 1,0, comparées à la PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-2.

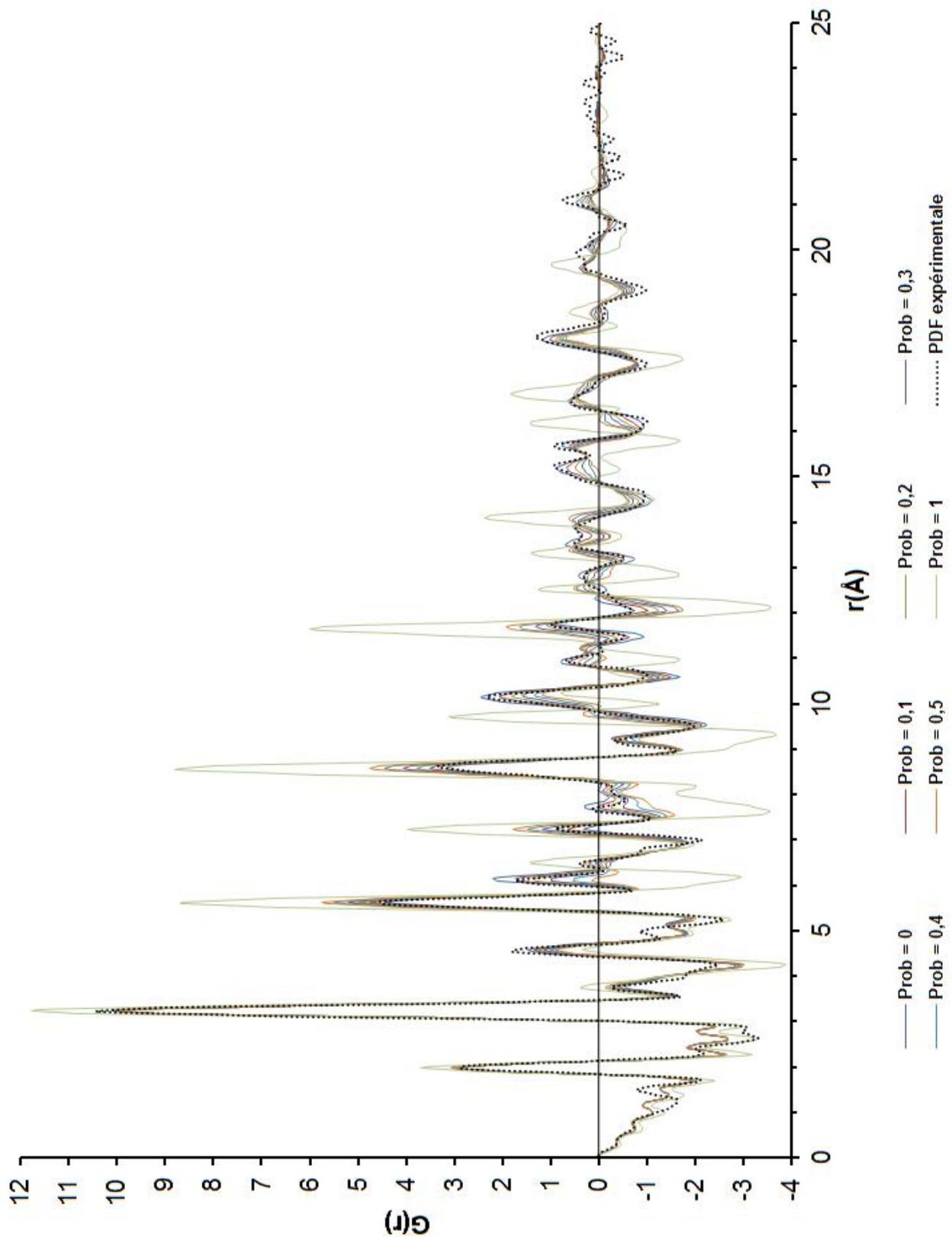


Figure 138 : PDF expérimentale de l'échantillon et ZnO-2 et PDF moyennes calculées à partir d'ensembles de nanocristaux de ZnO sphériques (2,8 nm) avec différentes probabilités de fautes d'empilement où la PDF calculée avec Prob = 0 correspond à la *wurtzite* sans faute et où la PDF avec Prob = 1 correspond à la *blende* sans faute.

La présence de fautes d'empilement dans la structure des nanocristaux se manifeste sur la PDF par la modulation des intensités des pics en fonction de la proportion de phase cubique *blende* et de phase hexagonale wurtzite. L'ordre à courte distance est peu influencé par la présence de fautes d'empilement, ce qui est compréhensible car quelle que soit la séquence des couches les unités tétraédriques du réseau restent intactes. L'ordre à moyenne distance est plus fortement impacté car il traduit l'enchaînement des couches ou des feuillets de tétraèdres. Il apparaît déjà que les PDF calculées avec des probabilités de fautes d'empilement élevées s'éloignent de la PDF expérimentale.

Pour une meilleure visibilité, la Figure 139 présente la comparaison de la PDF expérimentale de ZnO-2 avec les PDF calculées pour des probabilités de fautes d'empilement de 0,1 et 0,2 sur la zone 5-25 Å. Dans la zone 5-15 Å, l'interprétation de l'effet des fautes d'empilement sur la structure est difficile. Pour les pics de cette zone, la présence de fautes d'empilement est discutable car les PDF calculées pour des fautes d'empilement de 0,1 et 0,2 semblent en meilleur accord que celle exempte de fautes. Néanmoins, il existe toujours des décalages en position et en intensité. A partir de 15 Å, la présence de fautes d'empilement n'améliore clairement pas la qualité de l'affinement, notamment pour le massif situé à 20 Å.

L'échantillon ZnO-3 présente des distorsions structurales plus marquées par rapport à la structure wurtzite idéale. La présence ou non de fautes d'empilement sera donc plus évidente. La comparaison de la PDF expérimentale de cet échantillon avec les PDF calculées de nanocristaux de ZnO sphériques de 1,4 nm de diamètre construits à partir des paramètres structuraux obtenus par affinement (Figure 135) pour des probabilités de fautes d'empilement de 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 est présentée dans la Figure 140.

L'allure des PDF calculées avec différentes probabilités de fautes d'empilement suggère ici clairement que la présence de fautes d'empilements ne permet pas d'améliorer la qualité de l'affinement pour l'échantillon ZnO-3 car les déplacements et les intensités des pics de la PDF expérimentale ne sont pas du tout reproduits. On peut notamment voir que le pic situé à 6,2 Å est complètement atténué par la présence de fautes et que, sur la zone 5-10 Å (insert Figure 140), aucune position des pics de la PDF expérimentale n'est respectée.

Ainsi, les fautes d'empilement introduites dans la structure ne permettent pas d'expliquer les distorsions structurales mises en évidence pour les nanocristaux de ZnO de faibles tailles notamment quand leur taille est inférieure à 2 nm. Afin d'expliquer ces distorsions, il est alors nécessaire d'envisager d'autres types de défauts ou alors d'autres types de méthodes.

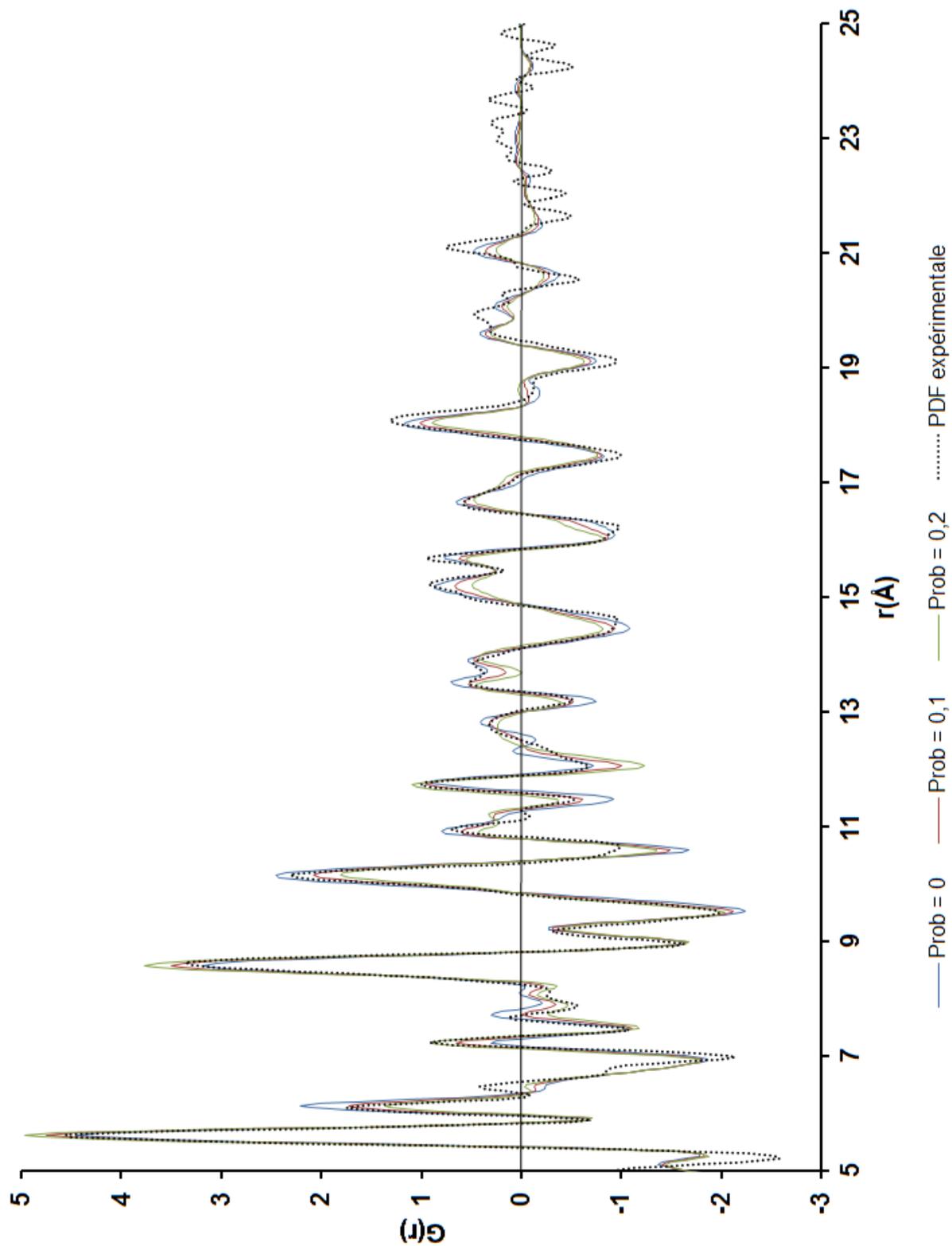


Figure 139 : PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-2 et PDF moyennes calculées à partir d'ensembles de nanocristaux de ZnO sphériques avec des probabilités de fautes d'empilement de 0,1 et 0,2.

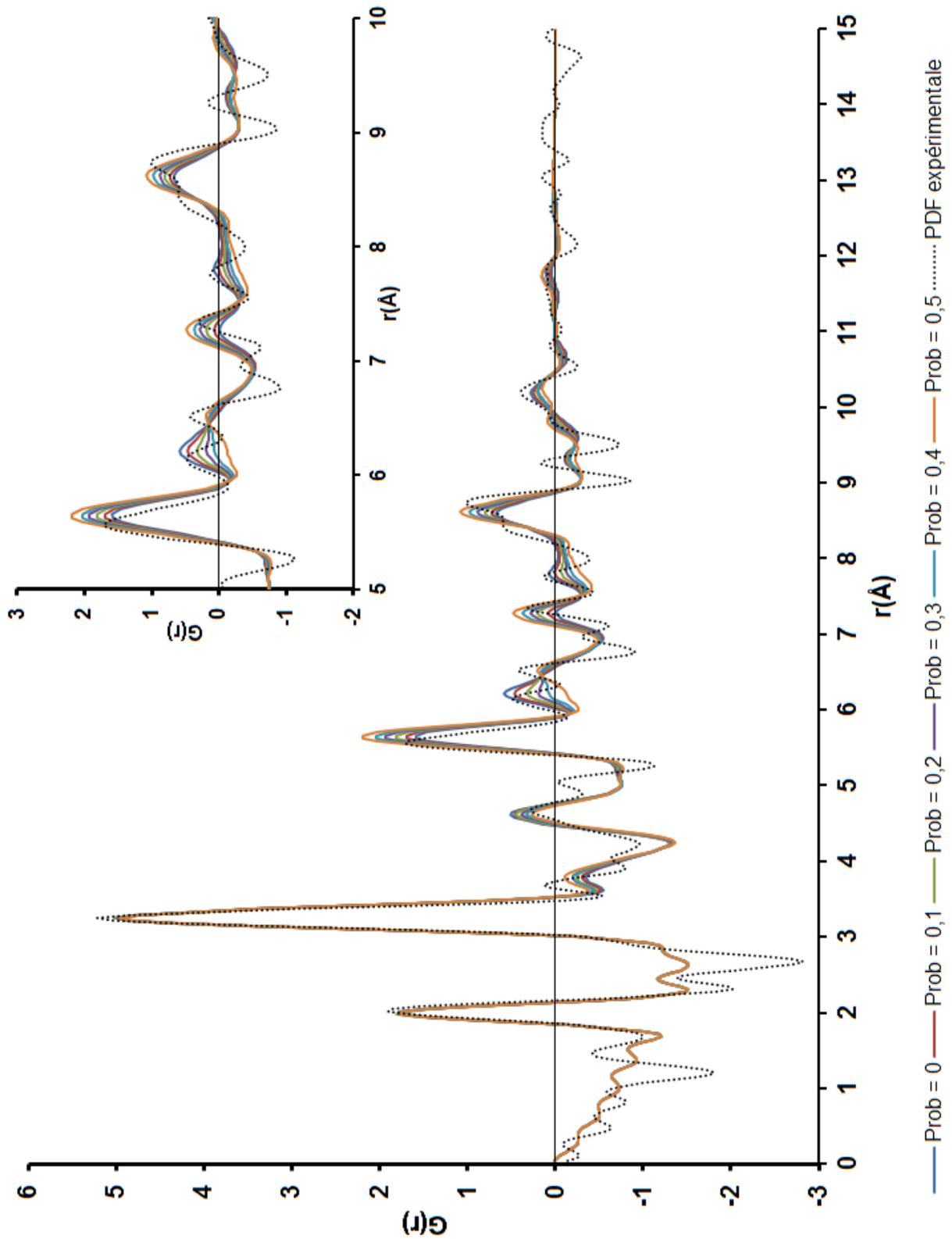


Figure 140 : PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-3 et PDF moyennes calculées à partir d'ensembles de nanocristaux de ZnO sphériques (1,4 nm) avec différentes probabilités de fautes d'empilement. Insert : Zoom sur la zone 5-10 \AA .

V.3.4. Modélisation

Nous nous intéressons ici à la construction de modèles structuraux des nanocristaux de ZnO de faible taille.

Nous avons vu précédemment que la structure de l'échantillon ZnO-1 était très bien décrite par la structure ZnO wurtzite. En revanche, les structures des échantillons ZnO-2 et ZnO-3 présentent des écarts significatifs par rapport à la structure wurtzite. Nous nous sommes donc intéressés à ces deux échantillons en particulier. Les modèles initiaux ont été construits avec une structure wurtzite en utilisant les valeurs des paramètres structuraux affinés dans la partie précédente et avec une forme sphérique de rayon 14 Å et 7 Å pour respectivement ZnO-2 et ZnO-3. Nous avons suivi la même procédure que dans le cas de TiO₂ en fixant la contrainte de valence sur le zinc et en décorant les cations Zn²⁺ avec les oxygènes pour que la contrainte de leur valence puisse être satisfaite sans induire de trop fortes distorsions structurales de surface. L'optimisation locale a été réalisée avec NanoPDF [103] en pénalisant les écarts de valence du zinc par rapport à la valence idéale de (+2).

- ZnO-2 :

Les comparaisons entre les PDF calculées à partir des modèles initial et optimisé et la PDF expérimentale sont présentées dans la Figure 141. L'accord entre la PDF calculée à partir du modèle optimisé et la PDF expérimentale est très bon. Le modèle est donc compatible avec les données expérimentales. Dans ce modèle, les atomes de Zn sont toujours en environnement tétraédrique (les tétraèdres constituant la structure ne sont pas représentés pour plus de clarté sur la figure). Les tétraèdres d'oxygène semblent relativement peu déformés et les atomes de zinc sont souvent déplacés vers les faces. On remarque d'ailleurs un plus grand désordre de déplacement des atomes de zinc par rapport aux oxygènes. L'empilement des couches Zn-O perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale reste similaire à celui trouvé dans la wurtzite. Afin d'investiguer plus en détail la modification des sous-réseaux cationique et anionique, nous nous sommes intéressés aux PDF partielles du modèle optimisé. La comparaison des PDF partielles du modèle avant et après optimisation sont présentées dans la Figure 141. On observe que les PDF partielles du modèle optimisé présentent toutes globalement la même enveloppe que celles du modèle avant optimisation. Un élargissement des pics est observé pour toutes les PDF partielles attestant d'un désordre de position pour chaque sous-réseau. On remarque cependant que l'élargissement est plus important pour la PDF partielle Zn-Zn que pour la PDF partielle O-O. Cette observation semble à première vue surprenante car les sous-réseaux cationique et anionique sont identiques dans la wurtzite. On pourrait donc s'attendre à ce que les deux sous-réseaux soient désordonnés de façon équivalente. Cependant à l'échelle nanométrique ils ne sont plus nécessairement équivalents, ce qui entraîne peut-être cette observation. Il n'est également pas à exclure que

ce soit conséquent à la procédure d'optimisation. Le premier pic de la PDF partielle Zn-O, correspondant à la longueur des liaisons chimiques Zn-O formant les tétraèdres, présente une largeur quasi-identique avant et après l'optimisation ce qui signifie que les tétraèdres ne sont pas ou très peu déformés.

Toutes ces observations indiquent que la structure des nanocristaux de l'échantillon ZnO-2 peut être expliquée de façon cohérente par une structure très proche de la wurtzite avec un léger désordre de position qui semble s'exprimer majoritairement sur le sous-réseau cationique.

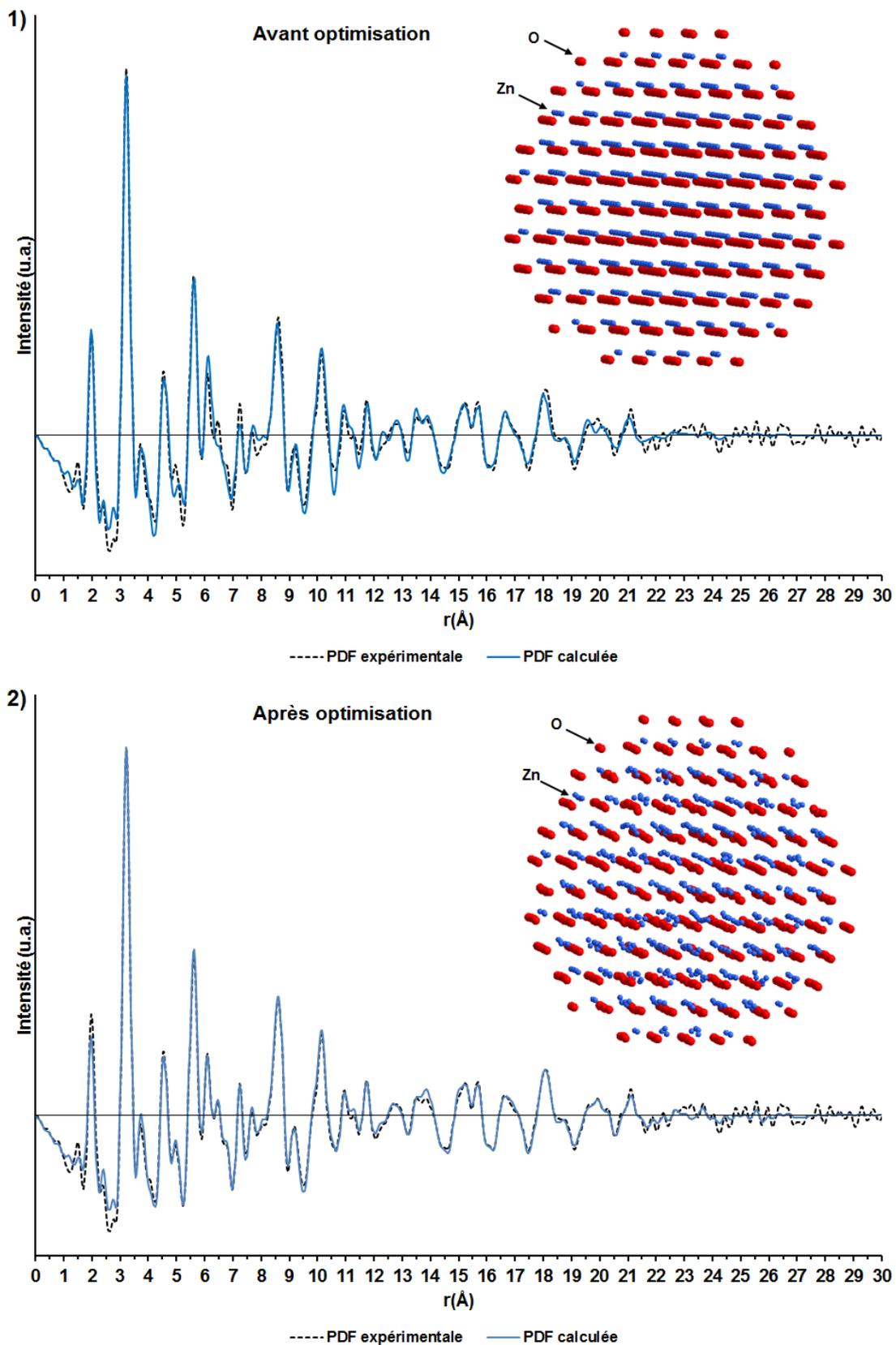


Figure 141 : Comparaison de la PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-2 avec la PDF calculée avant optimisation (1) et après optimisation (2). Modèle de nanoparticule sphérique de 14 Å correspondant à la PDF calculée avant (1) et après optimisation (2). Modèles : en rouge l'oxygène et en bleu le zinc.

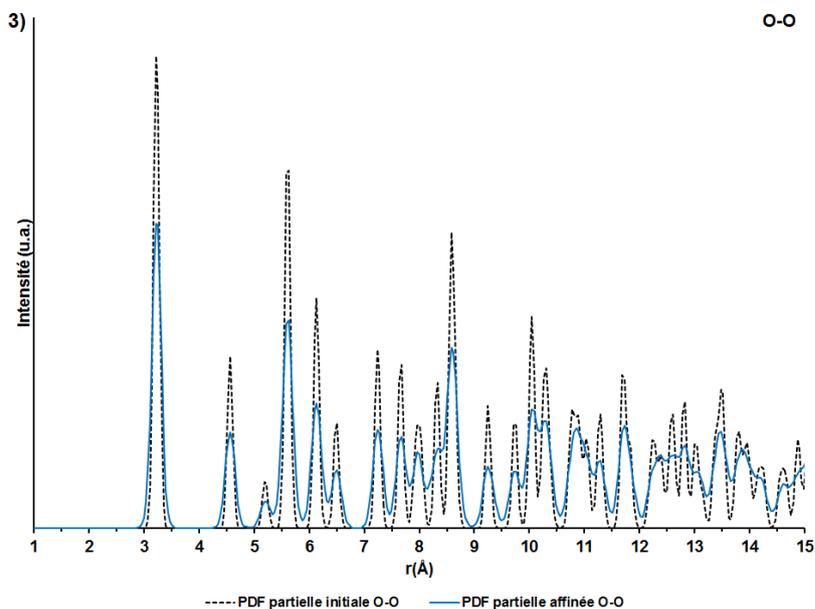
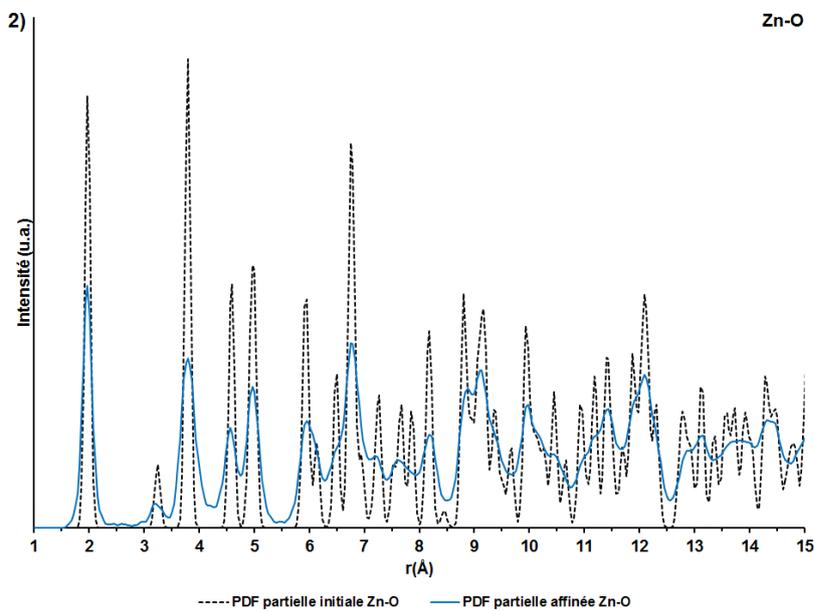
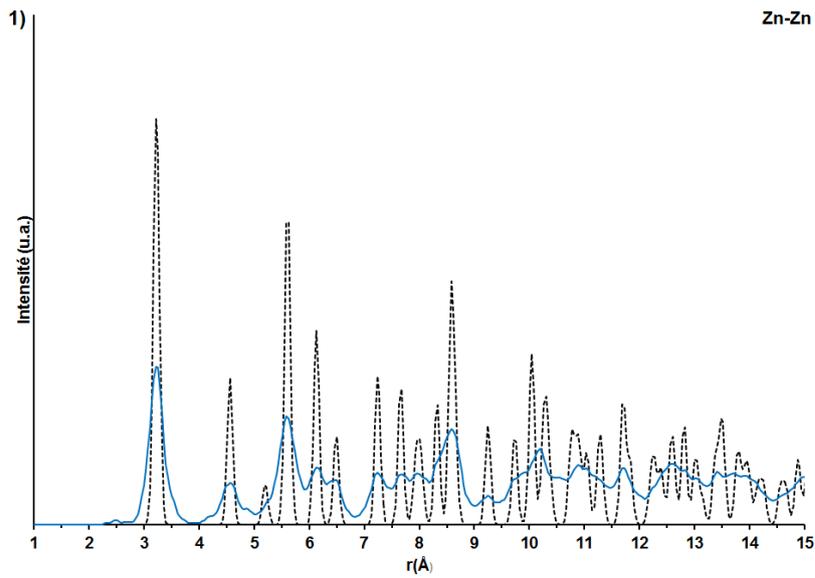


Figure 142 : PDF partielles Zn-Zn (1) Zn-O (2) et O-O (3) calculées à partir du modèle optimisé pour ZnO-2.

- ZnO-3 :

Les comparaisons entre les PDF calculées à partir des modèles initial et optimisé et la PDF expérimentale sont présentées dans la Figure 143. L'accord entre la PDF du modèle optimisé et la PDF expérimentale est plutôt bon ce qui indique que le modèle est compatible avec les données expérimentales. Au sein du modèle, les atomes de zinc sont toujours en environnement tétraédrique. On observe néanmoins que les tétraèdres d'oxygène sont très déformés, et que les atomes de zinc sont fortement déplacés. Certains sortent même des tétraèdres. Comme dans le cas précédent, il semblerait que les atomes de zinc présentent un plus grand désordre de position que les atomes d'oxygène. Globalement, on observe que les feuillets de tétraèdres sont un peu distordus, mais leur séquence d'empilement reste similaire à celle présente dans la wurtzite. Afin d'investiguer plus en détails les modifications structurales, nous nous sommes intéressés à l'évolution des PDF partielles avant et après optimisation qui sont représentées sur Figure 65. Les PDF partielles du modèle optimisé présentent toutes des pics très larges venant confirmer l'observation d'un désordre de position important pour chaque sous-réseau. L'enveloppe de la PDF partielle Zn-Zn semble être conservée mais les pics sont très élargis. Le premier pic s'est splitté en plusieurs contributions, dont certaines à des distances de l'ordre de 2 Å, peu réalistes, correspondant probablement aux distances impliquant les atomes de zinc sortis des tétraèdres. On retrouve également l'épaule à 2,8 Å visible sur les PDF expérimentales des échantillons ZnO-3 et 4 qui serait donc lié à la présence d'un désordre de position dans le sous-réseau cationique. Le deuxième pic à environ 4,5 Å a quasiment disparu attestant d'un désordre de position important dans le sous-réseau cationique. L'enveloppe de la PDF partielle O-O est assez bien conservée et l'élargissement des pics de la PDF partielle O-O est un peu moins important que pour la PDF partielle Zn-Zn, suggérant comme précédemment que le désordre est plus important dans le sous-réseau cationique. Les remarques précédentes concernant la plus grande perturbation du sous-réseau cationique par rapport au sous-réseau anionique sont également valables. Le premier pic de la PDF partielle Zn-O est cette fois-ci plus large et semble se splitter en plusieurs contributions confirmant la déformation des tétraèdres d'oxygène.

Ces observations montrent que le modèle que nous proposons n'est pas parfait mais fournit tout de même de précieuses informations sur la structure de si petits objets. En effet, même si les tétraèdres sont déformés et que leur agencement en feuillet n'est plus parfait, la structure des nanoparticules garde une cohérence relativement forte avec la structure wurtzite. Les modèles que nous avons obtenus ne tendent visiblement pas vers la présence de fautes d'empilement et la diminution de la taille semble plutôt induire un désordre de position croissant au sein de la structure des nanoparticules.

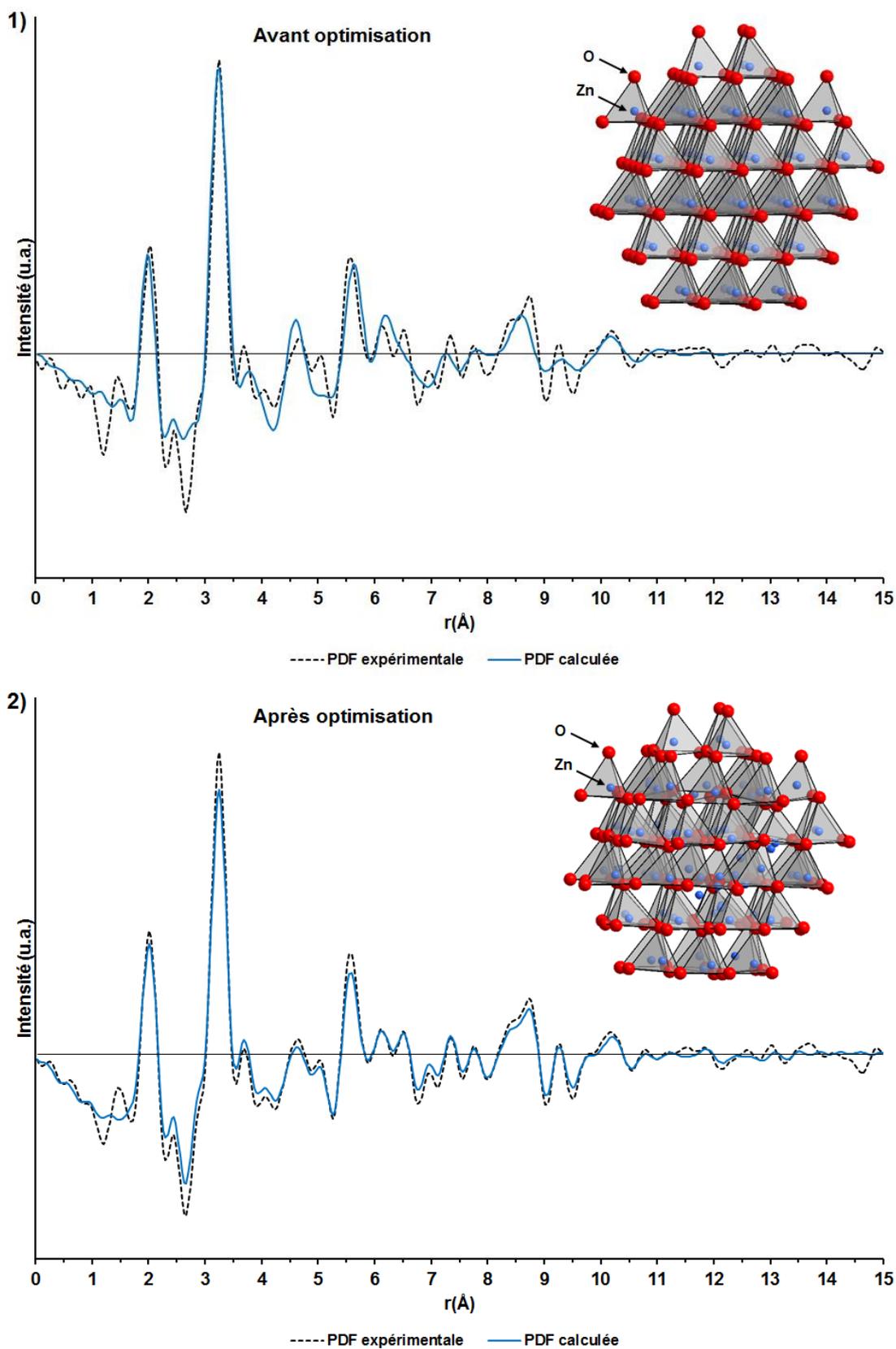


Figure 143 : Comparaison de la PDF expérimentale de l'échantillon ZnO-3 avec la PDF calculée avant optimisation (1) et après optimisation (2). Modèle de nanoparticule sphérique de 14 Å correspondant à la PDF calculée avant (1) et après optimisation (2). Modèles : en rouge l'oxygène et en bleu le zinc.

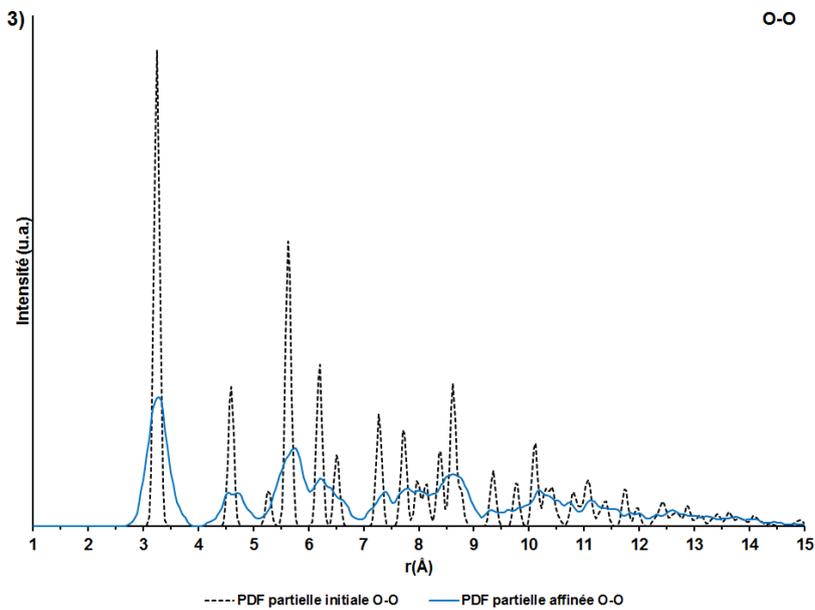
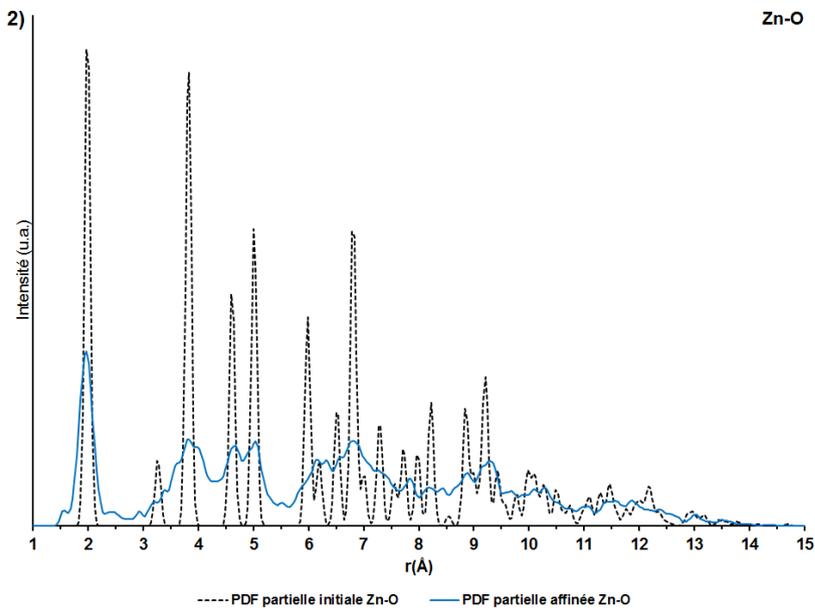
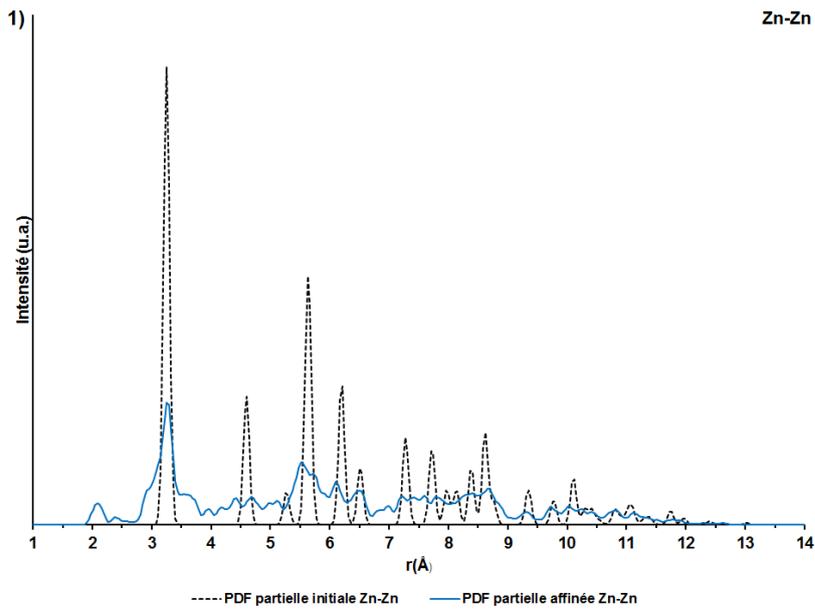


Figure 144 : PDF partielles Zn-Zn (1) Zn-O (2) et O-O (3) calculées à partir du modèle optimisé pour ZnO-3.

V.4. Conclusion du chapitre

Dans ce travail, nous avons revisité la synthèse de nanocristaux de ZnO par deux méthodes sol-gel non-aqueuses basées d'une part sur l'alcoolyse d'un acétate de zinc assistée par chauffage microonde et d'autre part, sur l'hydroxylation d'une solution alcoolique d'acétate de zinc en présence d'un agent complexant du zinc. Au travers de cette étude, nous avons montré qu'il était possible d'avoir un bon contrôle sur la taille des nanocristaux de ZnO en jouant sur de nombreux paramètres aussi bien physiques que chimiques : température, durée, concentration et nature de précurseur métallique, solvant, effet de l'eau, etc.

La première méthode, basée sur l'alcoolyse d'un acétate de zinc, permet d'obtenir des nanocristaux d'oxyde de zinc relativement rapidement (≈ 50 min) à des températures comprises entre 120°C et 150°C avec des tailles variant de 3,9 nm à plusieurs dizaines de nm. Le changement de solvant (substitution de l'alcool benzylique par le méthanol) s'est révélé particulièrement efficace en ce qui concerne la diminution de la taille des nanocristaux. Néanmoins, l'énergie d'activation de la conversion de l'acétate de zinc en ZnO impose l'utilisation d'une certaine température qu'il est impossible de diminuer de manière à réduire davantage la taille des nanocristaux.

La seconde méthode, basée sur l'hydroxylation basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc en présence de DMLT, permet de travailler à température ambiante et d'obtenir des nanocristaux de taille extrêmement faible globalement inférieure à 4 nm. En jouant notamment sur le solvant, la température et l'hydratation du précurseur, il a été possible de synthétiser des nanocristaux dont la taille est proche de 1 nm. Nous avons également mis en évidence l'impact de l'eau sur les différentes étapes du protocole de synthèse, montrant que des précautions de conservation doivent être prises pour certains solvants particulièrement hygroscopiques afin d'éviter la formation d'hydroxydes doubles lamellaires (Zn-HDS).

Dans l'optique de travailler dans un système concentré, de réduire les quantités de solvant, tout en maintenant l'obtention de nanocristaux de ZnO de taille inférieure à 5 nm, un protocole de synthèse hybride entre les deux méthodes précédentes a été mis en place. Cela consiste à coupler mélange réactionnel concentré d'acétate de zinc et de base en présence de DMLT et chauffage par microonde à 100°C . Des nanocristaux de ZnO de taille inférieure à 3 nm (2,6 nm) ont été obtenus par cette méthode.

L'analyse structurale par la méthode de la PDF d'une sélection de 4 échantillons nous a permis de mettre en évidence que des distorsions n'apparaissaient dans la structure que pour des tailles nettement inférieures à 5 nm. Une première analyse qualitative basée sur l'affinement des PDF nous a permis de montrer que la structure wurtzite ne permettait pas de décrire complètement de façon pertinente les données expérimentales dans le cas de particules de

taille inférieure à 5 nm. Nous avons alors vérifié si la présence de fautes d'empilement dans la structure pouvait expliquer les écarts à la structure idéale. La présence de fautes d'empilement n'a cependant pas permis d'améliorer de façon significative la qualité des affinements structuraux. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes basés sur une méthode d'optimisation locale pour construire des modèles structuraux permettant d'expliquer les données expérimentales pour les échantillons ZnO-2 et ZnO-3, de tailles respectives respectivement évaluées à 2,8 nm et 1,4 nm. Les modèles obtenus suggèrent que la structure des cristaux conserve une forte cohérence avec la structure wurtzite puisque les feuillets de tétraèdres sont maintenus avec la séquence d'empilement caractéristique de la wurtzite. Un désordre de position localisé au niveau du réseau cationique a cependant été mis en évidence de façon croissante à mesure que la taille diminue. La structure wurtzite semble donc suffisamment robuste pour s'accommoder d'un fort effet de taille.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la synthèse et la caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques simples, à savoir le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), de faible taille ($\sim 1\text{-}3\text{nm}$). Les synthèses ont été réalisées suivant des méthodes sol-gel non-aqueuses voire strictement non-hydrolytiques sous contrôle cinétique. La caractérisation structurale s'est principalement appuyée sur la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission et la méthode des fonctions de distribution de paires couplée à des méthodes de modélisation à l'échelle atomique.

Pour chacun des systèmes chimiques étudiés, notre démarche s'est articulée autour des trois points suivants :

- la synthèse de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm, en portant un intérêt particulier à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la taille et à la compréhension du mécanisme de formation des particules dans le milieu,
- la caractérisation structurale des échantillons les plus intéressants, essentiellement au travers de l'analyse des fonctions des distributions de paires atomiques obtenues par diffusion totale des rayons X,
- la construction de modèles structuraux réalistes permettant d'expliquer les données expérimentales à l'aide d'une méthode de modélisation à l'échelle atomique.

Dans le cas du **dioxyde de titane**, les méthodes de synthèse que nous avons utilisées, basées respectivement sur la réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure de titane (IV) et sur la réaction de l'éther dibenzylique sur ce même précurseur métallique ont conduit à l'obtention de nanoparticules de TiO_2 anatase bien cristallisées avec des tailles variant entre 4 nm et 8 nm. Les deux systèmes présentent des réactivités similaires et nous avons mis en évidence que le rapport molaire (donneur d'oxygène:titane) était un paramètre crucial pour contrôler la taille et la morphologie des particules. En effet, de faibles rapports molaires d'alcool ou d'éther par rapport au titane, à savoir (2,5 :1) et (3:1), favorisent la formation de chloroalcoxydes intermédiaires, typiquement $\text{TiCl}_3(\text{OBn})$, qui sont très actifs par rapport aux réactions de condensation conduisant à la formation efficace d'anatase. En revanche, nous avons mis en évidence que la formation d'une phase intermédiaire, caractérisée par des nanoparticules faiblement cristallisées de très faible taille avait lieu dans les premiers stades de la précipitation des nanocristaux. Sa conversion en anatase nécessite des températures élevées ou des temps de traitement longs rendant inévitable le grossissement des particules.

Des affinements structuraux menés sur la PDF de la phase intermédiaire, isolée dans le cas de la procédure basée sur l'utilisation de l'éther dibenzyle à basse température (75°C), ont révélé que sa structure était plus proche de celle de la brookite que de la rutile ou de l'anatase. A partir de l'optimisation locale d'un modèle initial de structure brookite avec une contrainte sur la valence du titane, un modèle structural permettant d'expliquer les données expérimentales a été obtenu. Ce modèle suggère que la phase intermédiaire adopte une structure de type brookite très désordonnée avec des octaèdres TiO_6 allongés. Il serait alors intéressant d'étudier l'évolution des PDF à différents stades de la conversion de cette structure vers l'anatase afin d'appréhender le remaniement structural important subit par la nanoparticule.

Dans le cas du **dioxyde d'étain**, les méthodes de synthèse que nous avons utilisées sont assez similaires aux précédentes puisque basées sur la réaction de l'alcool benzylique, de l'éther diisopropylique ou de l'éther dibenzyle sur le tétrachlorure d'étain (IV). Nous avons également envisagé la réaction de l'alcool benzylique sur le *tert*-butoxyde d'étain (IV), mais cette méthode n'a pas conduit, dans notre cas, à l'obtention de nanoparticules de faible taille. A partir de la réaction de l'alcool benzylique sur le tétrachlorure d'étain (IV), des nanoparticules de SnO_2 rutile ont ainsi été synthétisées avec une taille ajustable variant entre 2 nm et 4 nm. Nous avons mis en évidence qu'il était possible d'ajuster la taille des particules en jouant notamment sur le rapport molaire d'alcool (BnOH:Sn). Nous avons pu corréliser cet effet à la formation d'eau dans le milieu de synthèse à partir de la condensation de l'alcool benzylique en éther dibenzyle, réaction que nous avons alors incluse dans une proposition de mécanisme pour la formation des nanoparticules de SnO_2 dans le milieu. Les échantillons obtenus par les réactions des deux éthers sur le tétrachlorure d'étain ont permis de mettre en évidence que le processus de formation des nanoparticules de SnO_2 rutile était complexe et impliquait la formation d'une phase intermédiaire et d'une phase organique polymère formant un assemblage complexe. Cette phase se restructure ensuite pour former SnO_2 rutile. Nous supposons que la phase polymère agit alors comme un site de nucléation hétérogène dont l'énergie est nettement abaissée par rapport à la nucléation homogène, conduisant à la formation et à la stabilisation de cette phase intermédiaire. Dans le cas de l'éther diisopropylique, des particules de SnO_2 rutile de taille inférieure à 3 nm ont été obtenues après des temps de traitement longs accompagnés d'une hausse de la température de synthèse. Dans le cas de l'éther dibenzyle, le phénomène de polymérisation est beaucoup plus marqué et s'accompagne étonnamment de la formation d'eau dans le milieu. Cette eau permet une structuration rapide des nanocristaux, conduisant à l'obtention de particules de SnO_2 rutile de 2-3 nm également.

Le couplage de différentes méthodes d'analyse structurale (analyse qualitative et affinements des PDF, analyse de l'élargissement des raies, modélisation à l'échelle atomique) d'échantillons sélectionnés à différents stades de la restructuration de la phase intermédiaire vers la structure rutile, dans le cas de la procédure utilisant l'éther diisopropylique, nous a permis de proposer une hypothèse expliquant le mécanisme de formation des particules de SnO₂ rutile. Les nanocristaux de SnO₂ seraient initialement formés à partir de la condensation de rubans d'octaèdres SnO₆ allongés dans la direction parallèle à la normale aux plans (101) de la structure rutile. Au sein des nanoparticules primo-formées et piégées dans la matrice organique polymère, les rubans ne présenteraient aucune cohérence entre eux dans les directions perpendiculaires à la normale aux plans (101). La disparition de la matrice organique permettrait alors aux nanoparticules de se restructurer par une mise en ordre *in situ* des rubans d'octaèdres les uns par rapport aux autres.

Dans le cas de l'**oxyde de zinc**, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse basées respectivement sur la réaction d'un alcool sur l'acétate de zinc et sur l'hydroxylation basique d'une solution alcoolique d'acétate de zinc en présence d'un agent complexant du zinc. Dans le cas de la réaction d'un alcool sur l'acétate de zinc, nous avons mis en évidence qu'un rapport du nombre de groupements alcool par rapport au nombre de groupements acétate élevé favorisait l'obtention de particule de petite taille. L'utilisation du méthanol qui possède un volume molaire très faible a alors permis d'obtenir des particules de ZnO wurtzite de 3,9 nm. Cependant, l'énergie d'activation de la conversion de l'acétate de zinc en ZnO impose l'utilisation d'une certaine température (>100°C) qu'il est impossible de diminuer de manière à réduire davantage la taille des nanocristaux. L'utilisation d'une base organique (TMAH) pour initier la formation du réseau oxyde et du méthanol en présence d'un agent complexant du zinc (DMLT), nous a permis de synthétiser des nanocristaux de ZnO wurtzite de taille proche du nanomètre à température ambiante. Nous avons également mis en évidence que la taille des particules était très sensible aux caractéristiques du solvant, notamment à son caractère dissociant.

L'analyse structurale par la méthode de la PDF d'une sélection de 4 échantillons nous a permis de mettre en évidence que l'effet de taille sur la structure n'intervenait que pour des tailles inférieures à 3 nm. Les affinements des PDF des différents échantillons ont en effet montré les limites du modèle wurtzite pour les tailles les plus faibles (1,4 nm et 2,8 nm). Nous avons alors vérifié que la présence de fautes d'empilement dans la structure ne pouvait expliquer les écarts à la structure idéale. Puis, à partir de l'optimisation locale de modèles structuraux initiaux de structure wurtzite avec une contrainte sur la valence du zinc, des modèles permettant d'expliquer les données expérimentales ont été obtenus. Ces modèles suggèrent que la structure des cristaux conserve une forte cohérence avec la structure wurtzite avec un

désordre de position localisé au niveau du réseau cationique qui augmente à mesure que la taille diminue. La structure wurtzite semble donc suffisamment robuste pour s'accommoder d'un fort effet de taille.

Les différents systèmes étudiés ont montré que les mécanismes de synthèse étaient relativement complexes et ne se cantonnaient pas aux réactions sol-gel non-aqueuses ou non-hydrolytiques invoquées dans la littérature. Par exemple, nous avons mis en évidence la formation d'une phase aqueuse *via* des réactions de condensation et de polymérisation dans des systèmes initialement non-aqueux basés sur l'utilisation de donneur d'oxygène, protique ou non, présentant des cycles aromatiques. Cette observation montre que la réactivité et les propriétés de chaque réactif doivent être considérées, tout comme celles des produits de réaction intermédiaires ou secondaires, qui sont susceptibles de réagir à leur tour, afin de proposer un mécanisme de réaction global et réaliste. La mise en évidence de phases intermédiaires différentes de celles attendues suggère aussi que les modèles classiques de formation des nanoparticules en solution ne sont pas toujours adaptés surtout lorsque le mécanisme est gouverné par un régime cinétique.

Nous avons ainsi mis en évidence qu'au cours de la synthèse, la formation des particules passait souvent par des phases de structures inattendues. Dans le cas du dioxyde de titane, nous avons pu isoler des nanoparticules présentant une structure brookite désordonnée qui évolue ensuite en anatase. Dans le cas de SnO_2 , nous avons mis en évidence la formation d'une phase intermédiaire présentant des similitudes avec la structure rutile mais différente.

Ce travail de thèse offre de nombreuses perspectives pour des études futures. Nous avons vu que travailler à température ambiante dans le cas de ZnO permettait de synthétiser des particules de très faible taille. Il serait alors intéressant de considérer des méthodes de synthèse pour TiO_2 et SnO_2 permettant de travailler à plus basse température afin d'envisager la production de particules de taille plus faible tout en court-circuitant la formation des phases intermédiaires. Il serait également intéressant de pouvoir quantifier en temps réel la formation des produits de synthèse afin d'affiner la compréhension des mécanismes de synthèse. En ce qui concerne la construction des modèles structuraux, il serait intéressant de prendre en compte la présence de groupements à la surface des particules et de tester d'autres types de contraintes pour l'optimisation locale, toujours dans le but d'obtenir des modèles réalistes permettant d'expliquer les données expérimentales.

Références bibliographiques

- [1] E. Roduner, « Size matters: why nanomaterials are different », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 7, p. 583-592, juin 2006.
- [2] A. P. Alivisatos, « Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots », *Science*, vol. 271, p. 933-937, févr. 1996.
- [3] H. Dosch, « Some general aspects of confinement in nanomaterials », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 182, n° 3, p. 192-195, oct. 2001.
- [4] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, et J. F. Banfield, « Nanoparticles: Strained and Stiff », *Science*, vol. 305, n° 5684, p. 651-654, juill. 2004.
- [5] S. J. L. Billinge et I. Levin, « The problem with determining atomic structure at the nanoscale », *Science*, vol. 316, n° 5824, p. 561-565, avr. 2007.
- [6] M. Niederberger et N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. London: Springer-Verlag, 2009.
- [7] P. H. Mutin et A. Vioux, « Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 4, p. 582-596, févr. 2009.
- [8] T. Egami et S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Elsevier, 2003.
- [9] R. P. Feynman, « There's plenty of room at the bottom [data storage] », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 1, n° 1, p. 60-66, 1959.
- [10] U. Leonhardt, « Optical metamaterials: Invisibility cup », *Nat. Photonics*, vol. 1, n° 4, p. 207-208, avr. 2007.
- [11] S. Horikoshi et N. Serpone, « Introduction to Nanoparticles », in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, Wiley-Blackwell, 2013, p. 1-24.
- [12] Futura, « Les grands vitraux : Chartres, Notre-Dame de Paris... », *Futura*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-couleur-mysteres-757/page/13/>. [Consulté le: 19-sept-2018].
- [13] N. TANIGUCHI, « On the Basic Concept of Nano-Technology », *Proc Intl Conf Prod Lond. 1974*, 1974.
- [14] G. Binnig et H. Rohrer, « Scanning tunneling microscopy », *Surf. Sci.*, vol. 152-153, p. 17-26, avr. 1985.
- [15] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, nov. 1991.
- [16] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, et J. P. Kintzinger, « Une nouvelle famille de molécules : les metallo-catenanes », *Tetrahedron Lett.*, vol. 24, n° 46, p. 5095-5098, janv. 1983.
- [17] W. E. Buhro et V. L. Colvin, « Semiconductor nanocrystals: Shape matters », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 138-139, mars 2003.
- [18] « Prof. Dr. H. Weller : working groups : Physical Chemistry : Universität Hamburg ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/weller/index_e.html. [Consulté le: 19-sept-2018].
- [19] C. N. R. Rao, « Transition Metal Oxides », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 291-326, oct. 1989.

- [20] T. Tsuzuki, « Commercial scale production of inorganic nanoparticles », *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 5-6, p. 567-578, janv. 2009.
- [21] M. Fernández-García et J. A. Rodriguez, « Metal Oxide Nanoparticles », in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, American Cancer Society, 2011.
- [22] I. F. Guillatt et N. H. Brett, « Lattice constant variations in finely divided magnesium oxide », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, n° 0, p. 3328-3333, 1969.
- [23] I. F. Guillatt et N. H. Brett, « Variations in the lattice constant of calcium oxide », *J. Mater. Sci.*, vol. 5, n° 7, p. 615-617, juill. 1970.
- [24] V. M. Samsonov, N. Y. Sdobnyakov, et A. N. Bazulev, « On thermodynamic stability conditions for nanosized particles », *Surf. Sci.*, vol. 532-535, p. 526-530, juin 2003.
- [25] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, et R. Vijayaraghavan, « Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃ », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, n° 11, p. 2229, 1988.
- [26] R. C. Garvie et M. F. Goss, « Intrinsic Size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, p. 1253-1257, avr. 1986.
- [27] G. Skandan, C. M. Foster, H. Frase, M. N. Ali, J. C. Parker, et H. Hahn, « Phase characterization and stabilization due to grain size effects of nanostructured Y₂O₃ », *Nanostructured Mater.*, vol. 1, n° 4, p. 313-322, juill. 1992.
- [28] M. D. Hernández-Alonso *et al.*, « Confinement effects in quasi-stoichiometric CeO₂ nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 13, p. 3524-3529, juill. 2004.
- [29] A. C. Nunes et D. Lin, « Effects of Surface Relaxation on Powder Diffraction Patterns of Very Fine Particles », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 28, n° 3, p. 274-278, juin 1995.
- [30] B. Palosz *et al.*, « Microstructure of nanocrystalline diamond powders studied by powder diffractometry », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 6, p. 064316, mars 2005.
- [31] S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, et S. Seal, « Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 13, p. 133113, sept. 2005.
- [32] F. Niederdraenk *et al.*, « Ensemble modeling of very small ZnO nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*, vol. 13, n° 2, p. 498-505, janv. 2011.
- [33] V. S. Gurin, « Ab-initio calculations of cadmium sulfide clusters—fragments of thiolate complexes », *Solid State Commun.*, vol. 112, n° 11, p. 631-636, oct. 1999.
- [34] H. Zhang et J. F. Banfield, « Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania », *J. Mater. Chem.*, vol. 8, n° 9, p. 2073-2076, janv. 1998.
- [35] F. Maglia, M. Dapiaggi, I. Tredici, B. Maroni, et U. Anselmi-Tamburini, « Synthesis of Fully Dense Nanostabilized Undoped Tetragonal Zirconia », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 7, p. 2092-2097, juill. 2010.
- [36] S. J. L. Billinge, « Nanoscale structural order from the atomic pair distribution function (PDF): There's plenty of room in the middle », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 7, p. 1695-1700, juill. 2008.
- [37] C. Tyrsted *et al.*, « Understanding the Formation and Evolution of Ceria Nanoparticles Under Hydrothermal Conditions », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 36, p. 9030-9033, sept. 2012.

- [38] M. Gateshki, M. Niederberger, A. S. Deshpande, Y. Ren, et V. Petkov, « Atomic-scale structure of nanocrystalline CeO₂–ZrO₂ oxides by total x-ray diffraction and pair distribution function analysis », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n° 15, p. 156205, 2007.
- [39] M. Gateshki, V. Petkov, G. Williams, S. Pradhan, et Y. Ren, « Atomic-Scale Structure of Nanocrystalline ZrO₂ Prepared by High-Energy Ball Milling », *Phys. Rev. B*, vol. 71, juin 2005.
- [40] M. Gateshki, V. Petkov, T. Hyeon, J. Joo, M. Niederberger, et Y. Ren, « Interplay between the local structural disorder and the length of structural coherence in stabilizing the cubic phase in nanocrystalline ZrO₂ », *Solid State Commun.*, vol. 138, n° 6, p. 279-284, mai 2006.
- [41] C. Tyrsted *et al.*, « Evolution of atomic structure during nanoparticle formation », *IUCrJ*, vol. 1, n° 3, p. 165-171, mai 2014.
- [42] J. Gambe, « Non-hydrolytic synthesis and structure of ZrO₂ nanoparticles », thesis, Limoges, 2017.
- [43] R. B. Neder et V. I. Korsunskiy, « Structure of nanoparticles from powder diffraction data using the pair distribution function », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 5, p. S125, 2005.
- [44] M. Zobel, « Nanoparticle crystallization and solvent interface restructuring especially for ZnO nanoparticles in organic solvents », 2016.
- [45] M. Zobel, H. Chatterjee, G. Matveeva, U. Kolb, et R. B. Neder, « Room-temperature sol-gel synthesis of organic ligand-capped ZnO nanoparticles », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, n° 5, p. 200, mai 2015.
- [46] M. Zobel *et al.*, « The evolution of crystalline ordering for ligand-ornamented zinc oxide nanoparticles », *CrystEngComm*, vol. 18, n° 12, p. 2163-2172, mars 2016.
- [47] V. Petkov, G. Holzhüter, U. Tröge, T. Gerber, et B. Himmel, « Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 231, n° 1, p. 17-30, juill. 1998.
- [48] H. Zhang, B. Chen, J. F. Banfield, et G. A. Waychunas, « Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 21, p. 214106, déc. 2008.
- [49] J.-L. Mi, K. M. Ø. Jensen, C. Tyrsted, M. Bremholm, et B. B. Iversen, « In situ total X-ray scattering study of the formation mechanism and structural defects in anatase TiO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 36, p. 6868-6877, sept. 2015.
- [50] K. M. Ø. Jensen *et al.*, « Revealing the Mechanisms behind SnO₂ Nanoparticle Formation and Growth during Hydrothermal Synthesis: An In Situ Total Scattering Study », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 15, p. 6785-6792, avr. 2012.
- [51] « Complex Modeling and Nanostructure Determination », *The Billinge Group: Columbia University*, 17-oct-2014. .
- [52] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 2013.
- [53] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, n° 4, p. 259-341, janv. 1988.
- [54] J. Livage et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 145, p. 11-19, janv. 1992.
- [55] P. H. Mutin et A. Vioux, « Non-Hydrolytic Sol-Gel Routes », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.

- [56] I. Bilecka et M. Niederberger, « Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis », *Nanoscale*, vol. 2, n° 8, p. 1358-1374, août 2010.
- [57] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods », *J. Mater. Chem.*, vol. 6, n° 12, p. 1925-1932, janv. 1996.
- [58] H. Zhang, M. Finnegan, et J. F. Banfield, « Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature », *Nano Lett.*, vol. 1, n° 2, p. 81-85, févr. 2001.
- [59] H. Zhang et J. F. Banfield, « Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 10, p. 4145-4154, oct. 2002.
- [60] M. Niederberger, M. H. Bartl, et G. D. Stucky, « Benzyl Alcohol and Transition Metal Chlorides as a Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Synthesis of Crystalline Nano-Objects with Controlled Dimensionality », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 46, p. 13642-13643, nov. 2002.
- [61] M. Niederberger et G. Garnweitner, « Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles », *Chem. – Eur. J.*, vol. 12, n° 28, p. 7282-7302, sept. 2006.
- [62] N. Pinna et M. Niederberger, « Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, n° 29, p. 5292-5304, juill. 2008.
- [63] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing », *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 43, n° 33, p. 4345-4349, 2004.
- [64] M. Zimmermann et G. Garnweitner, « Spontaneous water release inducing nucleation during the nonaqueous synthesis of TiO₂ nanoparticles », *CrystEngComm*, vol. 14, n° 24, p. 8562-8568, nov. 2012.
- [65] M. Zimmermann, K. Ibrom, P. G. Jones, et G. Garnweitner, « Formation of a Dimeric Precursor Intermediate during the Nonaqueous Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals », *ChemNanoMat*, vol. 2, n° 12, p. 1073-1076, déc. 2016.
- [66] M. Zimmermann, B. Temel, et G. Garnweitner, « Parameter studies of the synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Effect on particle formation and size », *Chem. Eng. Process.*, vol. 74, août 2013.
- [67] C. Ortali, « Synthèse par voie sol-gel non-hydrolytique et propriétés structurales de nanocristaux d'oxyde de titane TiO₂ », 2014.
- [68] J. Ba, J. Polleux, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures », *Adv. Mater.*, vol. 17, n° 20, p. 2509-2512, 2005.
- [69] M. Niederberger, M. H. Bartl, et G. D. Stucky, « Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 10, p. 4364-4370, oct. 2002.
- [70] A. Vioux, « Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides », *Chem. Mater.*, vol. 9, n° 11, p. 2292-2299, nov. 1997.
- [71] A. Aboulaich, B. Boury, et P. H. Mutin, « Reactive and Organosoluble Anatase Nanoparticles by a Surfactant-Free Nonhydrolytic Synthesis », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 16, p. 4519-4521, août 2010.

- [72] A. Aboulaich, B. Boury, et P. H. Mutin, « Reactive and organosoluble SnO₂ nanoparticles by a surfactant-free non-hydrolytic sol-gel route », *Eur. J. Inorg. Chem.*, n° 24, p. 3644-3649, 2011.
- [73] I. Bilecka, P. Elser, et M. Niederberger, « Kinetic and thermodynamic aspects in the microwave-assisted synthesis of ZnO nanoparticles in benzyl alcohol », *ACS Nano*, vol. 3, n° 2, p. 467-477, févr. 2009.
- [74] E. R. Leite et C. Ribeiro, *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. New York: Springer-Verlag, 2012.
- [75] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde : Chimie aqueuse des cations métalliques ; Synthèse de nanostructures*, 2e édition. EDP Sciences, 2015.
- [76] N. T. K. Thanh, N. Maclean, et S. Mahiddine, « Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 15, p. 7610-7630, août 2014.
- [77] V. K. L. Mer, « Nucleation in Phase Transitions. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 1270-1277, juin 1952.
- [78] E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, et N. A. J. M. Sommerdijk, « The initial stages of template-controlled CaCO₃ formation revealed by cryo-TEM », *Science*, vol. 323, n° 5920, p. 1455-1458, mars 2009.
- [79] A. Dey *et al.*, « The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 12, p. 1010-1014, déc. 2010.
- [80] D. Gebauer et H. Cölfen, « Prenucleation clusters and non-classical nucleation », *Nano Today*, vol. 6, n° 6, p. 564-584, déc. 2011.
- [81] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, et H. Cölfen, « Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 7, p. 2348-2371, 2014.
- [82] J. Baumgartner *et al.*, « Nucleation and growth of magnetite from solution », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 4, p. 310-314, avr. 2013.
- [83] J. Ba, A. Feldhoff, D. F. Rohlfig, M. Wark, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Crystallization of indium tin oxide nanoparticles: From cooperative behavior to individuality », *Small*, vol. 3, n° 2, p. 310-317, 2007.
- [84] J. Ba, « Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles and their assembly into mesoporous materials », Thèse, Université de Potsdam, 2006.
- [85] T. H. Zhang et X. Y. Liu, « How does a transient amorphous precursor template crystallization », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 44, p. 13520-13526, nov. 2007.
- [86] R. C. Garvie, « Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals », *J. Phys. Chem.*, vol. 82, n° 2, p. 218-224, janv. 1978.
- [87] S. G. Kwon et T. Hyeon, « Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods », *Small Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 7, n° 19, p. 2685-2702, oct. 2011.
- [88] I. M. Lifshitz et V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, n° 1, p. 35-50, avr. 1961.
- [89] C. Wagner, « Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) », *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 65, n° 7-8, p. 581-591, sept. 1961.

- [90] P. Scherrer, « Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen », *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.*, vol. 1918, p. 98-100, 1918.
- [91] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, juin 1969.
- [92] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1995.
- [93] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, n° 1, p. 55-69, oct. 1993.
- [94] M. J. Järvinen, « Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect », *J. Appl. Crystallogr. - J APPL CRYST*, vol. 26, p. 525-531, août 1993.
- [95] O. Masson, « Peakoc ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.esrf.eu/computing/scientific/PEAKOC/MAIN.htm>. [Consulté le: 01-juin-2018].
- [96] R. Mayet, « Propriétés structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques : utilisation de diffusion totale des rayons X et des calculs quantiques », Université de Limoges, 2008.
- [97] O. Masson, *XTSScan*. .
- [98] O. Masson, *pyReduWaxs*. .
- [99] C. L. Farrow *et al.*, « PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n° 33, p. 335219, 2007.
- [100] T. Proffen et R. B. Neder, « DISCUS: a program for diffuse scattering and defect-structure simulation », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 30, n° 2, p. 171-175, avr. 1997.
- [101] B. E. Warren, H. Krutter, et O. Morningstar, « FOURIER ANALYSIS OF X-RAY PATTERNS OF VITREOUS SiO₂ AND B₂O₃ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 1-12, p. 202-206, janv. 1936.
- [102] R. Grena *et al.*, « Stabilization Effect of Surface Impurities on the Structure of Ultrasmall ZrO₂ Nanoparticles: An Ab-Initio Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 27, p. 15618-15626, juill. 2015.
- [103] O. Masson, *NanoPDF*. .
- [104] O. Masson et P. Thomas, « Exact and explicit expression of the atomic pair distribution function as obtained from X-ray total scattering experiments », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, n° 2, p. 461-465, avr. 2013.
- [105] H. Zhang et J. F. Banfield, « Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂ », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 19, p. 9613-9644, oct. 2014.
- [106] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, et E.-K. Suh, « TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia », *Mater. Charact.*, vol. 58, n° 8-9 SPEC. ISS., p. 680-684, 2007.
- [107] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, et S. A. Akbar, « Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 11, p. 2964-2968, 1992.
- [108] O. Carp, C. L. Huisman, et A. Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 1-2, p. 33-177, 2004.

- [109]M. K. Nazeeruddin *et al.*, « Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, n° 8, p. 1613-1624, 2001.
- [110]H. Lachheb *et al.*, « Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, n° 1, p. 75-90, 2002.
- [111]P. Di, E. García-López, G. Marcì, et L. Palmisano, « A survey of photocatalytic materials for environmental remediation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 211-212, p. 3-29, 2012.
- [112]C. Feldmann, « Preparation of Nanoscale Pigment Particles », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 17, p. 1301-1303, sept. 2001.
- [113]X. Chen et S. S. Mao, « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 7, p. 2891-2959, juill. 2007.
- [114]M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, et S. Novak, « Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? », *Radiol. Oncol.*, vol. 45, n° 4, p. 227-247, nov. 2011.
- [115]A. Navrotsky, « Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism† », *Geochem. Trans.*, vol. 4, p. 34, nov. 2003.
- [116]M. Niederberger, M. H. Bartl, et G. D. Stucky, « Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 46, p. 13642-13643, nov. 2002.
- [117]M. Niederberger et G. Garnweitner, « Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles », *Chem. – Eur. J.*, vol. 12, n° 28, p. 7282-7302, sept. 2006.
- [118]M. Hu, J. Xu, J. Gao, S. Yang, J. S. P. Wong, et R. K. Y. Li, « Benzyl alcohol-based synthesis of oxide nanoparticles: the perspective of SN1 reaction mechanism », *Dalton Trans.*, vol. 42, n° 26, p. 9777-9784, juin 2013.
- [119]R. Deshmukh et M. Niederberger, « Mechanistic Aspects in the Formation, Growth and Surface Functionalization of Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents », *Chem. – Eur. J.*, vol. 23, n° 36, p. 8542-8570, juin 2017.
- [120]G. Garnweitner et C. Grote, « In situ investigation of molecular kinetics and particle formation of water-dispersible titania nanocrystals », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 19, p. 3767-3774, mai 2009.
- [121]G. V. Jensen *et al.*, « Anisotropic Crystal Growth Kinetics of Anatase TiO₂ Nanoparticles Synthesized in a Nonaqueous Medium », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 22, p. 6044-6055, nov. 2010.
- [122]J. Polleux *et al.*, « Ligand Functionality as a Versatile Tool to Control the Assembly Behavior of Preformed Titania Nanocrystals », *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, n° 12, p. 3541-3551, juin 2005.
- [123]P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « A Solution Chemistry Study of Nonhydrolytic Sol–Gel Routes to Titania », *Chem. Mater.*, vol. 9, n° 3, p. 694-698, mars 1997.
- [124]R. L. Penn et J. F. Banfield, « Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, n° 10, p. 1549-1557, mai 1999.

- [125]R. L. Penn et J. F. Banfield, « Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂ », *Am. Mineral.*, vol. 83, n° 9-10, p. 1077–1082, 2015.
- [126]M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2, p. 47-154, janv. 2005.
- [127]Z. Zhang *et al.*, « Hydrogen gas sensor based on metal oxide nanoparticles decorated graphene transistor », *Nanoscale*, vol. 7, n° 22, p. 10078-10084, 2015.
- [128]S. Wang *et al.*, « Preparation, characterization and catalytic behavior of SnO₂ supported Au catalysts for low-temperature CO oxidation », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 259, n° 1-2, p. 245-252, 2006.
- [129]P. Rajaram, Y. C. Goswami, S. Rajagopalan, et V. K. Gupta, « Optical and structural properties of SnO₂ films grown by a low-cost CVD technique », *Mater. Lett.*, vol. 54, n° 2-3, p. 158-163, 2002.
- [130]J. Haines et J. M. Léger, « X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 17, p. 11144-11154, mai 1997.
- [131]S. Das et V. Jayaraman, « SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, p. 112-255, 2014.
- [132]P. Makowski, R. Rothe, A. Thomas, M. Niederberger, et F. Goettmann, « Chlorine borrowing: an efficient method for an easier use of alcohols as alkylation agents », *Green Chem.*, vol. 11, n° 1, p. 34-37, janv. 2009.
- [133]G. Garnweitner et C. Grote, « In situ investigation of molecular kinetics and particle formation of water-dispersible titania nanocrystals », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 19, p. 3767-3774, mai 2009.
- [134]L. Zhang, G. Garnweitner, I. Djerdj, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Generalized nonaqueous sol-gel synthesis of different transition-metal niobate nanocrystals and analysis of the growth mechanism », *Chem. Asian J.*, vol. 3, n° 4, p. 746-752, avr. 2008.
- [135]J. De Roo, K. De Keukeleere, J. Feys, P. Lommens, Z. Hens, et I. Van Driessche, « Fast, microwave-assisted synthesis of monodisperse HfO₂ nanoparticles », *J. NANOPARTICLE Res.*, vol. 15, n° 7, 2013.
- [136]J. De Roo, I. Van Driessche, J. C. Martins, et Z. Hens, « Colloidal metal oxide nanocrystal catalysis by sustained chemically driven ligand displacement », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 5, p. 517-521, 2016.
- [137]J. Wang, F. Cao, Z. Bian, M. K. H. Leung, et H. Li, « Ultrafine single-crystal TiO₂ nanocubes with mesoporous structure, high activity and durability in visible light driven photocatalysis », *Nanoscale*, vol. 6, n° 2, p. 897-902, déc. 2013.
- [138]D. G. Stroppa *et al.*, « Anomalous oriented attachment growth behavior on SnO₂ nanocrystals », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 11, p. 3117-3119, mars 2011.
- [139]Z. Zhuang, J. Zhang, F. Huang, Y. Wang, et Z. Lin, « Pure multistep oriented attachment growth kinetics of surfactant-free SnO₂ nanocrystals », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 38, p. 8516-8521, 2009.
- [140]I. Olliges-Stadler, M. D. Rossell, et M. Niederberger, « Co-operative formation of monolithic tungsten oxide-polybenzylene hybrids via polymerization of benzyl alcohol and study of the catalytic activity of the tungsten oxide nanoparticles », *Small Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 6, n° 8, p. 960-966, avr. 2010.

- [141]T. M'Hiri, C. Catusse, R. Catusse, et J. L. J. Dubry, « Polymerization of benzyl alcohol and its derived compounds with an ion exchange resin », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 22, n° 3-4, p. 425-428, sept. 1983.
- [142]T. Matsumoto, T. Nakano, Y. Yokoyama, et T. Makiguchi, « Process for producing isopropyl chloride », US20040215041A1, 28-oct-2004.
- [143]F. H. Gayer, « The Catalytic Polymerization of Propylene », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 25, n° 10, p. 1122-1127, oct. 1933.
- [144]L. Shibryaeva, *Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene - Structure Effects*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [145]C. P. Tsonis, « Homogeneous catalytic polymerization of benzyl chloride leading to linear high molecular weight polymers: an elusive goal », *J. Mol. Catal.*, vol. 57, n° 3, p. 313-323, janv. 1990.
- [146]R. A. Jacobson, « POLYMERS FROM BENZYL CHLORIDE AND RELATED COMPOUNDS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 4, p. 1513-1518, avr. 1932.
- [147]O. C. Dermer et E. Hooper, « Catalysts for the Polymerization of Benzyl Chloride », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, n° 12, p. 3525-3526, déc. 1941.
- [148]Z. Wang, « Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 25, p. R829-R858, 2004.
- [149]Q. Zhang, C. Dandeneau, X. Zhou, et G. Cao, « ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 4087-4108, nov. 2009.
- [150]C. Klingshirn, « ZnO: Material, Physics and Applications », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 6, p. 782-803, avr. 2007.
- [151]P. Singh *et al.*, « Surface modified ZnO nanoparticles: structure, photophysics, and its optoelectronic application », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, n° 7, p. 1758, juill. 2013.
- [152]Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, p. 041301, août 2005.
- [153]S. Desgreniers, « High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 21, p. 14102-14105, déc. 1998.
- [154]L. Spanhel et M. A. Anderson, « Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, n° 8, p. 2826-2833, avr. 1991.
- [155]M. Ali et M. Winterer, « ZnO Nanocrystals: Surprisingly 'Alive' », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 1, p. 85-91, janv. 2010.
- [156]A. Kawska, P. Duchstein, O. Hochrein, et D. Zahn, « Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: ion association, proton transfer, and self-organization », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2336-2340, août 2008.
- [157]D. Raymand, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, K. Hermansson, et D. Spångberg, « Hydroxylation Structure and Proton Transfer Reactivity at the Zinc Oxide-Water Interface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 17, p. 8573-8579, mai 2011.
- [158]S. Sakohara, M. Ishida, et M. A. Anderson, « Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 50, p. 10169-10175, déc. 1998.
- [159]A. Wood *et al.*, « Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition », *Aust. J. Chem. - AUST J CHEM*, vol. 56, janv. 2003.

- [160] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, et Đ. Dragčević, « Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 347, n° 1-2, p. 324-332, janv. 2002.
- [161] C. Chory *et al.*, « Influence of liquid-phase synthesis parameters on particle sizes and structural properties of nanocrystalline ZnO powders », *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, n° 9, p. 3260-3269.
- [162] J. Liang, J. Liu, Q. Xie, S. Bai, W. Yu, et Y. Qian, « Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 19, p. 9463-9467, mai 2005.
- [163] R. M. Cornell et P. W. Schindler, « Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III)hydroxide », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 258, n° 10, p. 1171-1175, oct. 1980.
- [164] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, et D. Talbot, « Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 255, n° 2, p. 293-298, nov. 2002.
- [165] R. Renuka, S. Ramamurthy, et K. Muralidharan, « Effect of citrate, tartrate and gluconate ions on the behaviour of zinc in 3 M NaOH », *J. Power Sources*, vol. 76, p. 197-209, 1998.
- [166] J. Zhang et L. Gao, « Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method », *J. Solid State Chem. Fr.*, vol. 177, p. 1425-1430, avr. 2004.
- [167] M. Chatry, M. Henry, et J. Livage, « Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles », *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, n° 5, p. 517-522, mai 1994.
- [168] S. de Monredon *et al.*, « Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 12, n° 8, p. 2396-2400, janv. 2002.
- [169] L. Spanhel, « Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, n° 1, p. 7-24, juill. 2006.
- [170] A. Kawska, P. Duchstein, O. Hochrein, et D. Zahn, « Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: ion association, proton transfer, and self-organization », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2336-2340, août 2008.
- [171] V. Briois *et al.*, « *In situ* and simultaneous nanostructural and spectroscopic studies of ZnO nanoparticle and Zn-HDS formations from hydrolysis of ethanolic zinc acetate solutions induced by water », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, n° 1, p. 25-36, juill. 2006.
- [172] Y. Inubushi, R. Takami, M. Iwasaki, H. Tada, et S. Ito, « Mechanism of Formation of Nanocrystalline ZnO Particles through the Reaction of [Zn(acac)₂] with NaOH in EtOH », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 200, p. 220-227, avr. 1998.
- [173] M. IWASAKI, Y. INUBUSHI, et S. ITO, « New route to prepare ultrafine ZnO particles and its reaction mechanism », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, p. 1503-1505, janv. 1997.
- [174] V. Ptatschek *et al.*, « Quantized aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 102, n° 1, p. 85-95, janv. 1998.
- [175] E. A. Meulenkaamp, « Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 29, p. 5566-5572, juill. 1998.
- [176] F. Grasset, O. Lavastre, C. Baudet, T. Sasaki, et H. Haneda, « Synthesis of alcoholic ZnO nanocolloids in the presence of piperidine organic base: Nucleation-growth evidence

- of $Zn_5(OH)_8Ac_2 \cdot 2H_2O$ fine particles and ZnO nanocrystals », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, n° 2, p. 493-500, janv. 2008.
- [177]V. Briois *et al.*, « Dynamical Study of ZnO Nanocrystal and Zn-HDS Layered Basic Zinc Acetate Formation from Sol-Gel Route », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 8, p. 3253-3258, mars 2007.
- [178]H. Wang, C. Xie, D. Zeng, et Z. Yang, « Controlled organization of ZnO building blocks into complex nanostructures », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, n° 2, p. 570-577, mai 2006.
- [179]E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, et H. Imai, « Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 272, n° 2, p. 391-398, avr. 2004.
- [180]S. Baruah et J. Dutta, « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, n° 1, p. 013001, 2009.
- [181]R. B. Neder *et al.*, « Structural characterization of II-VI semiconductor nanoparticles », *Phys. Status Solidi C Conf.*, vol. 4, n° 9, p. 3221-3233, 2007.
- [182]F. Niederdraenk *et al.*, « Structure of small II-VI semiconductor nanoparticles: A new approach based on powder diffraction », *Phys Stat Sol C 420073234*, vol. 4, sept. 2007.
- [183]C. Kumpf, « Structure determination of very small (1–5 nm) nano-particles », *Appl. Phys. A*, vol. 85, n° 4, p. 337-343, déc. 2006.
- [184]R. B. Neder et T. Proffen, *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations: A cook book using the program DISCUS*. Oxford University Press, 2008.
- [185]« Diffuse - KUPLOT ». [En ligne]. Disponible sur: <https://web.pa.msu.edu/cmp/billinge-group/programs/discus/kuplot.html>. [Consulté le: 20-août-2018].

Synthèse par chimie douce et étude structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation structurale de nanocristaux de faible taille (~1-3 nm) d'oxydes métalliques simples, à savoir le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) et le monoxyde de zinc (ZnO). Les synthèses ont été réalisées au moyen de méthodes sol-gel non-aqueuses voire strictement non-hydrolytiques sous contrôle cinétique. La caractérisation structurale s'est principalement appuyée sur la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission et la méthode des fonctions de distribution de paires atomiques, obtenues grâce à la diffusion totale des rayons X, couplées à des méthodes de modélisation à l'échelle atomique. Dans le cas de TiO_2 , des nanoparticules d'anatase bien cristallisées de 4 nm à 8 nm ont été synthétisées. Le ratio molaire de donneur d'oxygène par rapport au titane s'est avéré être un paramètre influençant fortement la taille des particules. Nous avons également mis en évidence la formation d'une phase intermédiaire caractérisée par des nanoparticules faiblement cristallisées de très faible taille dont la structure pourrait s'apparenter à une structure brookite désordonnée. Pour SnO_2 , des nanocristaux présentant une structure rutile ont été obtenus avec des tailles comprises entre 2 nm et 4 nm. Dans le cas de l'utilisation d'un éther, nous avons mis en évidence la formation concomitante d'une phase organique polymérisée et de nanoparticules primaires dont la structure intermédiaire présente de fortes similitudes avec la structure rutile. L'utilisation de solvants possédant une fonction benzyle en présence de tétrachlorure d'étain a conduit à la formation d'eau dans le système. Dans le cas de ZnO , nous avons montré que l'utilisation d'une base organique pour initier la formation du réseau oxyde dans une solution méthanolique d'acétate de zinc en présence d'un agent complexant du zinc permettait d'obtenir des nanoparticules de l'ordre de 1 nm. Même pour les faibles valeurs de taille, les nanoparticules présentent une structure très proche de la wurtzite avec un désordre croissant au niveau du réseau cationique.

Mots-clés : Nanocristaux, Oxydes métalliques, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Synthèse par voie sol-gel non-aqueuse, Synthèse par voie sol-gel non-hydrolytique, Fonction de distribution de paires atomiques (PDF), Modélisation à l'échelle atomique, Optimisation locale

Soft chemistry synthesis and structural study of metal oxide nanoparticles

The aim of this work was to synthesize small size (~1-3 nm) metal oxide nanocrystals namely titanium dioxide (TiO_2), tin dioxide (SnO_2) and zinc oxide (ZnO), and to study their structure. Syntheses were conducted via non-aqueous or even strictly non-hydrolytic sol-gel methods under kinetic control. The structural characterization was mainly carried out by X-Ray diffraction methods, transmission electronic microscopy and the study of pair distribution functions, obtained by X-Ray total scattering, coupled with atomic scale modelling methods. In the case of TiO_2 , anatase nanocrystals were obtained with sizes ranging between 4 nm and 8 nm. The molar ratio of the oxygen donor with respect to titanium was shown to be an important parameter to control the nanoparticle size. In peculiar conditions we have been able to isolate an intermediate phase characterized by very small sized and poorly crystallized nanoparticles which the structure can be assimilated to a disordered brookite structure. Concerning SnO_2 , rutile-type nanocrystals were synthesized with sizes ranging between 2 nm and 4 nm. The use of an ether as oxygen donor led to the simultaneous formation of an organic polymeric phase and of primary nanoparticles characterized by an intermediate structure close but still different from the rutile-type structure. Moreover, the use of benzyl-type solvents in the presence of tin tetrachloride led to the formation of water in the system. Lastly, for ZnO , we have shown that using an organic base to induce the formation of the metal oxide network in a methanolic solution of zinc acetate in the presence of a strong complexing agent of the zinc allowed us to obtain wurtzite nanocrystals of ultrasizes around 1 nm. Even for the smallest sizes, the nanoparticles exhibit a structure very close to that of wurtzite with an increasing disorder of the cationic network.

Keywords: Nanocrystals, Metal oxide, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Non-aqueous sol-gel synthesis, Non-hydrolytic sol-gel synthesis, Pair distribution function (PDF), Atomic scale modelling method, Local optimization

