

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Sandy MOISAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

**NOUVELLES APPROCHES POUR L'ELABORATION DE
NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES
EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES**

Soutenue le 14 décembre 2006

Après avis de :

Mr	Jacques FAGES (Professeur)	Rapporteurs
Mr	Stefan MECKING (Professeur)	

Devant la commission d'examen formée de :

Mr	Mario MAGLIONE (Directeur de Recherche)	Président Rapporteur Examineurs
Mr	Jean ETOURNEAU (Professeur)	
Mr	Cyril AYMONIER (Chargé de Recherche)	
Mr	François CANSELL (Professeur)	
Mr	Jacques FAGES (Professeur)	
Mr	Stefan MECKING (Professeur)	
Mme	Isabelle RICO-LATTES (Directrice de Recherche)	
Mr	Clément SANCHEZ (Directeur de Recherche)	

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre d'une allocation de recherche ministérielle sous la direction de François Cansell, Professeur à l'Université Bordeaux 1 et Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, et de Cyril Aymonier, Chargé de recherche CNRS à l'ICMCB.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Claude Delmas, Directeur de l'ICMCB et à Jean Etourneau, Directeur de l'ICMCB quand j'ai débuté ma thèse, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Mes remerciements les plus vifs vont à mes directeurs de thèse pour leur gentillesse, leur disponibilité, pour les nombreux conseils et pour la liberté qu'ils m'ont laissée pour réaliser ce projet. Leur énergie et leur bonne humeur ont rendu ces trois années très agréables. Un grand MERCI pour tout !

J'adresse mes respectueux remerciements à Mario Maglione, Directeur de recherche et Directeur adjoint de l'ICMCB, d'avoir accepté la présidence du jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Jacques Fagès, professeur à l'Ecole des Mines d'Albi, ainsi que Stefan Mecking, professeur à l'Université de Constance en Allemagne, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie très respectueusement Isabelle Rico-Lattes, Directrice de recherche et Directrice du Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, Jean Etourneau, et Clément Sanchez, Directeur de recherche et Directeur du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir jugé ce travail.

Mes remerciements vont également à Patrick Weisbecker, Elisabeth Sellier, Michel Martineau, Christine Labrugère, Stanislav Pechev, Odile Babot, Thierry Toupance, Michel Ménétrier, Jean Louis Bobet, Dominique Denux, Philippe Dagault, Olivier N'Guyen, Thierry Cardinal, Thierry Tassaing, Marcel Besnard, David Talaga pour l'aide, les précieux conseils et les fructueuses conversations pour, entre autre, caractériser mes nanoparticules.

Je tiens également à remercier Nathalie Daro, Lydia Raison, pour leur aide. Merci à l'ensemble du personnel administratif et des services techniques de l'ICMCB, qui nous permettent de travailler dans de très bonnes conditions.

1000 mercis à :

- Sophie, pour la passation de manip, sa gentillesse et la cohabitation.*
- Loïc et Florent, pour tous les conseils sur le matériel haute pression, entre autres.*
- Teddy, Franck et Victor pour leur contribution à ce travail.*
- Fabien, pour son aide précieuse en informatique.*
- Yves, pour les conseils et les discussions.*
- Helen, Cathel, Marie, Johanna, Bénédicte, Lio et Guillaume qui m'ont soutenue.*
- David, pour tout.*
- et l'ensemble du groupe fluide supercritique (passé et présent) : Nathalie, Pascal, Olivier, Emeline, Ross, Eric, Mickaël, Carole, Caroline, Anne Claire, Samuel, Tarik, Rudy, Sylvain, Arturo, Matthieu, Anne, Manuel, Pauline, et Alexandre.*

Et bienvenue à Thibaut, Quentin, Mathilde et Amandine...

A ma mère,

SOMMAIRE

Introduction générale	9
Chapitre 1 : Etat de l'art sur l'utilisation et l'élaboration de catalyseurs « semi-hétérogènes »	15
Sommaire.....	17
I. Introduction.....	19
II. Nanoparticules de palladium pour la catalyse « semi-hétérogène ».....	22
III. Elaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles par chimie douce.....	28
IV. Elaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques.....	40
V. Conclusion.....	51
Chapitre 2 : Elaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles : croissance en milieux fluides supercritiques et fonctionnalisation en solution	53
Sommaire.....	55
I. Introduction.....	57
II. Partie expérimentale.....	59
III. Elaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles.....	66
IV. Etude des agrégats de nanoparticules et de leur fonctionnalisation.....	80
V. Conclusion.....	95
Chapitre 3 : Elaboration de nanoparticules métalliques stabilisées par des polymères dendritiques dans du CO₂ supercritique	99
Sommaire.....	101
I. Introduction.....	103
II. Quantification de la solubilité des structures dendritiques dans le CO ₂ supercritique....	104
III. Elaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles.....	113
IV. Conclusion.....	135
Conclusion générale	137
Références bibliographiques	143
Annexe 1 : Mécanisme de formation des nanoparticules hybrides inorganique/organique	161
Annexe 2 : Techniques de caractérisation des nanoparticules	169

INTRODUCTION GENERALE

Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...

Faire plus petit, c'est travailler avec les atomes, les utiliser et les manipuler. Les nouvelles disciplines qui étudient et manipulent les systèmes à l'échelle des atomes et des molécules à des dimensions comprises entre un et la centaine de nanomètres sont les nanosciences et les nanotechnologies. A cette échelle, les propriétés physiques et chimiques des systèmes sont étroitement liées et dépendent fortement de la manière dont ces systèmes sont élaborés.

En plus de propriétés nouvelles, les nanosciences et nanotechnologies doivent être porteuses d'un développement durable, c'est à dire un développement économique (recherche, production et commercialisation) et un respect de l'environnement (économie d'énergie, minimisation de la pollution, etc.) en harmonie avec le développement des personnes.

Dans le domaine de la catalyse, l'étude d'un nouveau concept dit de catalyse « colloïdale », « hétérogène soluble » ou « semi-hétérogène » en est une illustration. En effet, la catalyse tient aujourd'hui une place majeure dans l'industrie chimique, pétrochimique ou encore pharmaceutique. La catalyse « semi-hétérogène » est à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène et utilise des nanoparticules comme centre catalytique actif. Ce concept semble apporter un bon compromis en terme d'activité, de sélectivité, de récupération et de réutilisation des catalyseurs.

Ainsi un des challenges en catalyse « semi-hétérogène » est de délivrer des nanoparticules de taille, de morphologie et de propriétés de surface contrôlées, problématique qui mobilise de nos jours de nombreux chercheurs. Ceci a notamment conduit à la découverte de nouvelles propriétés catalytiques avec les nanoparticules d'or, l'or étant traditionnellement considéré comme catalytiquement inactif. Le « design », l'élaboration, la manipulation et la caractérisation des nanoparticules est maintenant au centre de nombreux projets de recherche en catalyse comme le schématise la Figure.1.

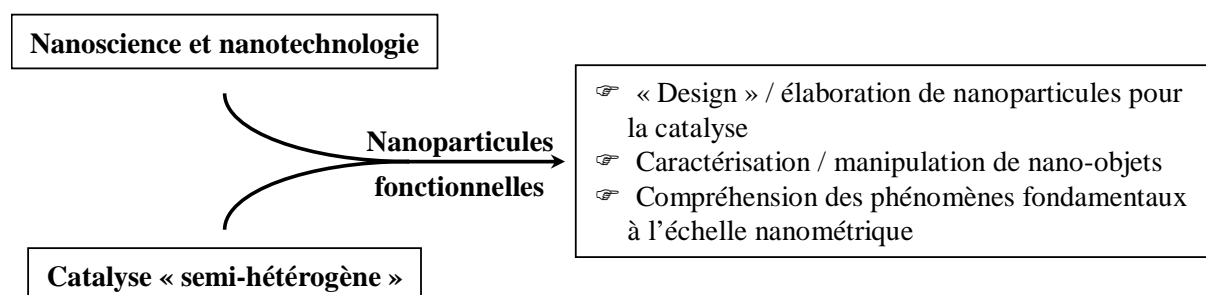


Figure.1. Les enjeux dans le domaine de recherche des nanoparticules en catalyse.

Les objectifs sont, (i) de développer des stratégies pour le « design » et l'élaboration de nanocatalyseurs avec un contrôle précis de la taille, de la forme et des propriétés de surface ;

(ii) d'utiliser les nano-sondes pour caractériser ou manipuler ces nanocatalyseurs, et (iii) d'approfondir, d'un point de vue fondamental, la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la catalyse à l'échelle nanométrique.

Pour développer des nanocatalyseurs, deux paramètres sont à définir : (i) les dimensions (architecture 0D, 1D, 2D ou 3D et taille) et (ii) la fonctionnalisation contre les phénomènes d'agrégation et pour la dispersion du nanocatalyseur en solution. En effet, l'agrégation des nanoparticules conduit à une éventuelle perte de l'activité catalytique. Cependant une interaction trop forte entre la surface de la nanoparticule et son système de fonctionnalisation (molécules organiques, films mésoporeux, etc.) peut altérer l'activité catalytique. L'enjeu est de trouver un compromis entre stabilisation et activité catalytique.

Dans ce contexte, l'objet de ce travail de thèse concerne l'élaboration en utilisant les milieux fluides supercritiques de catalyseurs « semi-hétérogènes » à base de nanoparticules hybrides fonctionnelles.

Dans le premier chapitre, suite à une brève présentation de la catalyse « semi-hétérogène » par rapport à la catalyse homogène et à la catalyse hétérogène, les méthodes par chimie douce existant pour l'élaboration de nanoparticules hybrides sont présentées. En parallèle, nous introduisons également l'élaboration des nanomatériaux en milieux fluides supercritiques, développée depuis une quinzaine d'années.

L'analyse critique de la littérature nous a permis de proposer deux nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en utilisant les potentialités des milieux fluides supercritiques.

Dans le second chapitre, nous présentons la première approche que nous avons développée pour élaborer des nanoparticules hybrides fonctionnelles. Sur la base du procédé développé à l'ICMCB pour la synthèse de nanomatériaux en continu en milieux fluides supercritiques, nous décrivons ce nouveau concept. Il est illustré par l'élaboration de nanoparticules de palladium fonctionnalisées soit par un thiol, un polymère ou un liquide ionique. Nous discutons l'ensemble des caractéristiques de ces nanoparticules hybrides fonctionnalisées, de la nanoparticule de palladium à leur stabilité en solution.

Dans le troisième chapitre, nous exposons une autre stratégie d'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles pour la catalyse « semi-hétérogène » dans le CO₂ supercritique. Suite à la description de cette nouvelle approche, nous validons ce nouveau concept par l'élaboration de nanoparticules métalliques de palladium fonctionnalisées par des polymères à structures dendritiques. Ensuite, nous investiguons l'influence des différents

paramètres du procédé sur les caractéristiques des nanoparticules hybrides fonctionnalisées obtenues. Ces résultats permettent la proposition d'un mécanisme de formation des nano-objets hybrides fonctionnels dans le CO₂ supercritique.

Enfin, nous concluons sur les résultats significatifs obtenus au cours de ce projet de thèse et nous proposons des perspectives de recherche ouvertes par les travaux réalisés.

- NOTES -

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART SUR L'UTILISATION ET L'ELABORATION DE CATALYSEURS « SEMI-HETEROGENES »

I	INTRODUCTION.....	19
II	NANOPARTICULES DE PALLADIUM POUR LA CATALYSE « SEMI-HETEROGENE »	22
II.1	DEFINITIONS ET ENJEUX DE LA CATALYSE « SEMI-HETEROGENE »	23
II.2	EFFET DE TAILLE SUR LES NANOCATALYSEURS DE PALLADIUM.....	23
II.3	QUELQUES EXEMPLES D'UTILISATION DE CATALYSEUR « SEMI-HETEROGENE » ..	25
III	ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES PAR CHIMIE DOUCE.....	28
III.1	LA REDUCTION	30
III.1.1	La réduction chimique.....	30
III.1.2	La réduction par radiolyse, photolyse et sonochimie.....	33
III.2	LA DECOMPOSITION THERMIQUE.....	35
III.3	LA PRECIPITATION AU SEIN DE MICELLES	36
III.4	LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE.....	37
III.5	EXCITATION PHOTONIQUE EN SOLUTION.....	37
IV	ELABORATION DE NANOMATERIAUX EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES.....	40
IV.1	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES FLUIDES SUPERCRITIQUES.....	42
IV.2	SYNTHESE DE POUDRES NANOSTRUCTUREES INORGANQUES	43
IV.3	ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES	47
IV.3.1	La réduction chimique.....	47
IV.3.2	La décomposition thermique.....	49
IV.3.3	La précipitation au sein de micelles inverses.....	49
V	CONCLUSION	51

I INTRODUCTION

Le développement de la « chimie verte » correspond à la mise au point de procédés propres plus respectueux de l'environnement et économiquement compétitifs. La catalyse tient une place importante pour relever ce challenge. Pour mieux respecter l'environnement, les industries chimiques tendent à remplacer les réactions stœchiométriques par des réactions catalytiques (homogènes, hétérogènes ou enzymatiques). En effet, 90% des procédés de l'industrie chimique comportent au moins une étape catalytique. 80% des réactions catalytiques emploient des catalyseurs hétérogènes et 20% utilisent des catalyseurs homogènes. Les catalyseurs hétérogènes, très souvent inorganiques, sont majoritairement utilisés en chimie lourde et en pétrochimie, mais ils sont difficilement utilisables en chimie fine car ils sont généralement peu sélectifs. Les meilleurs catalyseurs homogènes présentent une forte activité et une bonne sélectivité (chimio-, régio-, stéréosélectivité). Cependant, l'inconvénient majeur de la catalyse homogène est qu'il est très difficile de séparer le catalyseur des produits de la réaction. La séparation implique des conditions expérimentales qui détruisent généralement le catalyseur, qui ne peut donc pas être réutilisé et qui risque en plus de contaminer le produit final. Pour pallier cette limitation, deux approches sont actuellement développées : la catalyse homogène supportée (immobilisation du catalyseur homogène sur un support) et la catalyse « semi-hétérogène » (dispersion de nanoparticules fonctionnalisées dans le milieu). L'objet de ce travail de thèse est l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles pour la catalyse « semi-hétérogène ».

Cette catalyse « semi-hétérogène » est à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Elle met en jeu des nanoparticules solubilisées dans un milieu grâce à l'utilisation de stabilisants. L'objet de cette catalyse colloïdale est d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du catalyseur tout en facilitant sa récupération et sa réutilisation. Ces avancées ont été liées en partie au développement des agents de fonctionnalisation avec l'apparition de nouvelles familles de composés telles que les dendrimères et les liquides ioniques qui viennent compléter celles des tensioactifs, ligands, polymères déjà employés [1]. Dans ce

projet, le palladium* a été sélectionné comme catalyseur modèle car il est aujourd'hui un des métaux le plus utilisé en catalyse. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau I.1. Ce métal rare est trouvé généralement en tant que platinoïde, lié à d'autres métaux tels que l'or, le nickel et le cuivre dans la nature. Le groupe des platinoïdes se compose du platine, du palladium, du rhodium, du ruthénium, de l'iridium et de l'osmium ; ces éléments sont appelés métaux nobles du fait de leur forte résistance à l'oxydation.

Tableau I.1. Description physico-chimique du palladium bulk.

Généralités	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Palladium, Pd, 46
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	106,42
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰
Etat physique naturel	solide
Aspect	Métallique blanc argenté
Propriétés physiques	
Densité (g.cm ⁻³)	12,02
Température de fusion	1828 K - 1554,9 °C
Température d'ébullition	3236 K - 2963 °C
Propriétés atomiques	
Structure cristalline	Cubique à face centrée
Groupe d'espace	Fm-3m (225)
Paramètre de maille (nm)	0,389
Rayon atomique (nm)	0,138
Etat d'oxydation	+2, +4
Energie de première ionisation (eV)	8,3369

* Le palladium a été découvert en 1803 par William Hyde Wollaston (1766-1828). Ce chimiste britannique lui a attribué son nom actuel en référence à l'astéroïde « pallas » découvert peu de temps auparavant et à la déesse grecque de la sagesse « Pallas ». Cette appellation s'inscrit dans une tradition des chimistes qui consistait à associer les métaux aux objets de l'astronomie.

Dans la première partie de ce chapitre, la catalyse « semi-hétérogène » est définie après avoir effectué quelques rappels sur la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. L'accent est mis sur l'étude des nanoparticules de palladium déjà utilisées pour ce type de catalyse. La seconde partie présente les méthodes de synthèse de nanoparticules fonctionnelles par chimie douce. Pour finir, les principes de l'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques sont présentés ainsi que différentes méthodes permettant d'élaborer des nanoparticules hétérogènes solubles. En conclusion, nous présentons comment, en combinant les avantages de la chimie douce et de la chimie en milieux fluides supercritiques, nous avons développé deux nouvelles stratégies d'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles pour la catalyse « semi-hétérogène ».

II NANOPARTICULES DE PALLADIUM POUR LA CATALYSE «SEMI-HETEROGENE»

La catalyse « semi-hétérogène » se positionne à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Les catalyseurs homogènes de palladium présentent plusieurs avantages : (i) ces complexes possèdent une grande gamme de ligands organiques, (ii) la plupart de ces complexes sont facilement synthétisables et leur stockage ne nécessite pas de précautions particulières, (iii) les réactions catalysées avec du palladium sont très reproductibles et simples à mettre en œuvre dans les équipements courants [2]. Cependant, la principale limitation de l'emploi des catalyseurs homogènes est leur récupération.

Pour les applications en catalyse hétérogène, l'utilisation du palladium est restée restreinte aux réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation jusque dans les années 1990 [3]. Cette situation change lentement avec l'utilisation du palladium supporté pour la formation de couplage C-C (réaction de Heck par exemple).

De nombreux facteurs influencent les propriétés des catalyseurs hétérogènes, comme : (i) le type de catalyseur : le palladium est en général supporté, ou bien peut être parfois utilisé sous forme de poudre, (ii) la charge du métal : la concentration est donnée dans la description du catalyseur, par exemple, 5% en masse de palladium métallique sur du carbone, noté 5% Pd/C, (iii) le type du support : carbone, Al₂O₃, etc.

Les paramètres importants pour un métal actif en catalyse sont la surface exposée, la dispersion (seulement 10 à 60 % des atomes de métal sont exposés), la taille des cristallites (de 2 à 20 nm), l'arrangement des atomes dans les pores et l'état d'oxydation. Pour le support, ce sont les tailles des particules (entre 1 à 100 µm), l'aire (entre 100 et 1500 m²/g), la structure des pores (volume, distribution de la taille de pore) et les propriétés acido-basiques qui influencent l'activité catalytique. Cependant, les mécanismes moléculaires restent incompris et sont souvent choisis sur des bases empiriques [4].

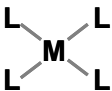
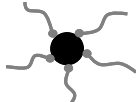

D'un point de vue industriel, ce sont les catalyseurs hétérogènes qui sont utilisés. Ils peuvent être sous la forme de microbilles pour une utilisation dans les réacteurs en lit fluidisé ou enduits sur les parois d'un réacteur tubulaire (pour une utilisation comme brûleur catalytique pour la production d'énergie ou comme pot catalytique). Le principal désavantage de ces catalyseurs est la perte d'activité due à l'interaction avec le support.

Dans ces conditions, la volonté et le besoin de créer des catalyseurs actifs, sélectifs et recyclables, qui rassemblent les avantages de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène ont conduit au développement de la catalyse « semi-hétérogène ».

II.1 DEFINITIONS ET ENJEUX DE LA CATALYSE « SEMI-HETEROGENE »

En catalyse semi-hétérogène, les nanoparticules métalliques sont comparables à la fois aux catalyseurs homogènes, puisqu'elles sont solubilisées dans le milieu réactionnel et aux catalyseurs hétérogènes car elles sont séparables des produits de la réaction (Tableau II.1). La solution contenant ces nanocatalyseurs est assimilable à une solution colloïdale, c'est à dire une dispersion d'une phase solide finement divisée (de 1 à 100 nm) dans un solvant.

Tableau II.1. Comparaison entre la catalyse homogène, semi-hétérogène et hétérogène.

Type de catalyse	homogène	semi-hétérogène	hétérogène
	complexes	nanoparticules	solides microporeux
Type de catalyseur			
Echelle	moléculaire	nanométrique	micro/nanométrique
Efficacité	+	+	+/-
Accessibilité	+	+	+/-
Sélectivité	+	+	+/-
Stabilité/recyclage	-	+	+
Récupération	-	+	+

De tels nanocatalyseurs sont constitués par une partie inorganique, c'est à dire la partie active en catalyse et par une partie organique qui vient stabiliser et fonctionnaliser la nanoparticule inorganique. Grâce à la partie organique, la nanoparticule peut être solubilisée dans un milieu donné. Elle peut permettre aussi d'introduire de la sélectivité sur la réaction catalytique.

II.2 EFFET DE TAILLE SUR LES NANOCATALYSEURS DE PALLADIUM

Cet effet de taille implique d'importantes évolutions quant aux propriétés des nanoparticules métalliques. La diminution de la taille de la nanoparticule entraîne l'augmentation de la fraction d'atomes en surface et de l'énergie spécifique de surface ainsi que la diminution du paramètre de maille.

En comparaison avec le matériau massif où la plupart des atomes constitue le cœur du matériau avec une minorité d'atomes en surface, à l'échelle nanométrique, cette tendance s'inverse. Si pour un matériau macroscopique, les atomes de surface jouent un rôle

négligeable sur ses propriétés volumiques, le fait qu'une grande partie des atomes pour un nanomatériau (<10 nm) se trouve à la surface de l'objet modifie grandement ses propriétés. Par exemple, pour une nanoparticule de palladium (cubique à faces centrées) de 1,2 nm, 76% des atomes sont en surface [5] comme le montre la Figure II.1. De plus, avec une diminution de la taille, la concentration des atomes de surface devient très grande aux coins et sur les arêtes.

Du fait de l'augmentation du rapport surface/volume, les nanoparticules sont dans un état thermodynamiquement instable et possèdent une grande énergie de surface. Cette énergie de surface peut être représentée comme l'énergie produite par le clivage d'un cristal divisée par l'aire de la surface ainsi créée. Cette déformation de surface induit alors des contraintes de surface. Ces contraintes de surface se traduisent aussi par une contraction du réseau cristallin. Sur le Tableau II.2, nous voyons ainsi les variations du paramètre de maille de nanoparticules de palladium en fonction de leur taille.

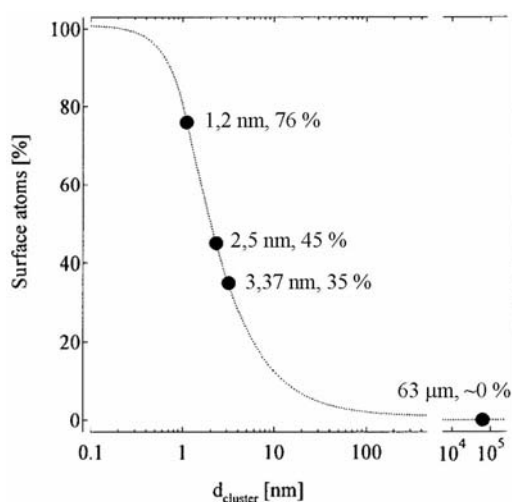


Figure II.1. Pourcentage des atomes en surface en fonction du diamètre de la nanoparticule de palladium [5].

Tableau II.2. Taille de particule moyenne, déviation standard, et paramètre de maille des particules de palladium synthétisées par une méthode plasma et stabilisées par une matrice en polymère [6] ($a_{Pd \text{ bulk}} = 0,389 \text{ nm}$ [7]).

Echantillon	1	2	3	4	5
Taille moyenne (nm)	1,4	2	2,5	3	5
Déviations standard	0,36	0,36	0,5	0,5	0,5
Paramètre de maille (nm)	0,377 ± 0,007	0,380 ± 0,006	0,381 ± 0,005	0,383 ± 0,004	0,386 ± 0,004

Au niveau des propriétés structurales, il faut noter que la nanoparticule n'est pas forcément le simple découpage du cristal correspondant. Des changements de structures peuvent apparaître en fonction de l'état énergétique le plus favorable, qui dépend du métal considéré.

De manière générale, la diminution en taille peut s'avérer positive vis-à-vis du processus catalytique, en induisant une meilleure activité et/ou une meilleure sélectivité dans le produit recherché mais peut aussi induire des effets non désirés comme la désactivation des sites catalytiques. En effet, ces matériaux cherchent à minimiser leur énergie par : (i) la relaxation de surface : les atomes de surface se rapprochent de l'intérieur de la particule, (ii) l'adsorption physique ou chimique d'espèces par la formation de liaisons chimiques ou physiques comme les forces électrostatiques ou de Van der Waals.

Pour développer les particules nanométriques pour la catalyse, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes de synthèse qui permettent à la fois le contrôle des dimensions (taille et morphologie) et des propriétés de surface.

II.3 QUELQUES EXEMPLES D'UTILISATION DE CATALYSEUR « SEMI-HETEROGENE »

Les catalyseurs « semi-hétérogènes », encore en phase de développement, peuvent être utilisés en catalyse soit en tant que catalyseur dit « libre » ou bien adsorbé dans un support [1, 8-11].

Les nanocatalyseurs peuvent être stabilisés par des polymères, des copolymères, des dendrimères, des polymères hyperbranchés ou des liquides ioniques [1, 12, 13]. Des micelles ou tensioactifs peuvent aussi être utilisés pour stabiliser les nanocatalyseurs.

La catalyse colloïdale peut se dérouler en milieux aqueux ou organique. Le CO₂ supercritique ou encore les liquides ioniques sont aussi étudiés du fait de leur impact bénin sur l'environnement [14-16]. Des systèmes d'ultrafiltration en milieu liquide [17] ou en milieu fluide supercritique [18] sont à l'étude pour permettre la récupération et le recyclage des catalyseurs colloïdaux.

Deux grands types de réactions sont catalysés par les nanocatalyseurs de palladium : les réactions d'addition (hydrogénation) et de couplage C-C (Heck et Suzuki, par exemple).

Les nanoparticules fonctionnalisées par des liquides ioniques sont de très bons catalyseurs pour les réactions d'hydrogénation [12, 16, 19-21]. Le CO₂ supercritique est aussi utilisé pour l'hydrogénation avec des nanoparticules de palladium stabilisées par un polymère [18]. L'hydrogénation sélective d'alcènes conjuguées a été obtenue en présence de nanoparticules de palladium stabilisées par du polysiloxane [22]. Des nanoparticules de

palladium stabilisées par des dendrimères ont aussi été utilisées dans plusieurs types d'hydrogénation en catalyse biphasique [23].

La réaction de Suzuki se produit entre un acide arylboronique et un halogénure d'aryle (Cl et Br) pour conduire à la formation d'une liaison C-C. Les activités catalytiques et la stabilité des colloïdes de palladium pour les réactions de Suzuki en solution aqueuse ont été comparées pour des systèmes fonctionnalisés par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), des polyamidoamines (dendrimère) de génération 2, 3 et 4 et du polystyrène-*b*-poly(sodium acrylate) (copolymère) [24]. Les nanoparticules stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), du polystyrène-*b*-poly(sodium acrylate) et du polyamidoamine de troisième génération sont des catalyseurs efficaces pour la réaction de Suzuki entre l'acide phénylboronique et l'iodobenzène. La stabilité des particules de palladium est contrôlée par le type de stabilisants ainsi que les bases, les solvants et aussi les réactifs utilisés dans le système réactionnel. Le dendrimère (PAMAM) de génération 4 est un stabilisant très efficace ; cependant, cette forte encapsulation entraîne une diminution de l'activité catalytique. Les nanoparticules stabilisées par le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) et le dendrimère de deuxième génération précipitent au cours de la réaction. L'utilisation du copolymère et du dendrimère de troisième génération conduit à de bons catalyseurs colloïdaux pour ce système.

Quant à la réaction de Heck, elle représente un couplage entre un composé aromatique (ou vinylique) halogéné (X = Br; I) et un composé vinylique. Les nanoparticules stabilisées par du polystyrène-*b*-poly-4-vinylpyridine (copolymère) sont aussi de bons catalyseurs pour la réaction de Heck entre le styrène et la 4-bromoacétophénone [25]. Des nanoparticules de palladium encapsulées dans des dendrimères se sont aussi montrées efficaces pour la réaction de Heck dans le CO₂ supercritique [26].

L'activité catalytique de nanoparticules de palladium fonctionnalisées par du liquide ionique a été également testée [27, 28] et est comparable aux performances des catalyseurs existants.

Il existe aujourd'hui une controverse quant au rôle des nanoparticules de palladium pour la réaction de Heck : sont-elles actives de par leur surface ou bien sont-elles un réservoir d'atomes de palladium [1] ? Une tentative de réponse a été apportée par le suivi de l'évolution de la taille des nanoparticules pendant la réaction [29]. Une croissance des nanoparticules est observée et le mécanisme proposé est présenté Figure II.2.

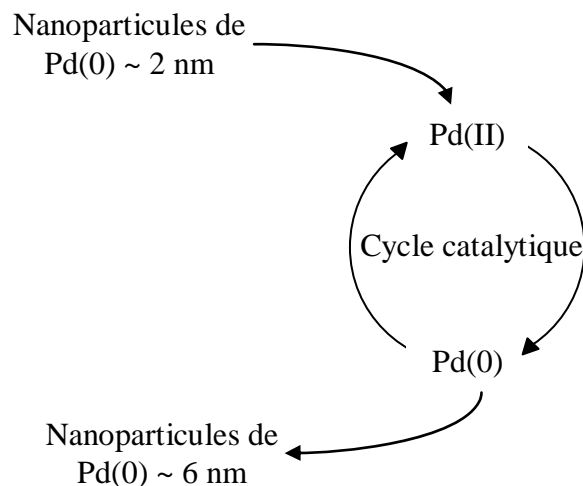


Figure II.2. Mécanisme proposé pour le rôle des nanoparticules de palladium dispersées dans du liquide ionique imidazolium [29].

Avec l'augmentation de la taille des particules, cette étude tend à montrer que les nanoparticules constituent un réservoir d'espèces (Pd^{2+}) actives en catalyse.

Aujourd'hui, le développement de la catalyse « semi-hétérogène » repose en particulier sur deux aspects. Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu en catalyse constitue le premier aspect. Le deuxième aspect, qui nous a intéressé dans ce travail de thèse, concerne le contrôle au niveau de l'élaboration des catalyseurs hétérogènes solubles c'est à dire un contrôle des caractéristiques de la partie inorganique et des propriétés de surface assurées par la fonctionnalisation.

III ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES PAR CHIMIE DOUCE

La formation des nanoparticules hybrides inorganique/organique repose sur la précipitation de la partie inorganique en solution en présence d'un agent de fonctionnalisation organique. Les mécanismes de stabilisation les plus utilisés sont les stabilisations stérique ou « électrostérique » qui protègent le plus efficacement les nanoparticules (voir Annexe 2).

Les propriétés des nanoparticules dépendent de nombreux paramètres dont les principaux sont :

- (i) la composition chimique des nanoparticules et leur structure,
- (ii) leur taille (1 à 100 nm),
- (iii) leur distribution en taille,
- (iv) leur morphologie,
- (v) leur interface avec le milieu extérieur.

Ces caractéristiques sont contrôlées pendant la phase d'élaboration par les voies de chimie douce par la nature et la concentration du stabilisant mais aussi par la nature de l'interaction nanoparticule-stabilisant.

Bien que de petite taille, le nombre d'atomes constituant les particules est suffisamment élevé (de 10^2 à 10^5 atomes) pour que des fluctuations inhérentes au procédé de synthèse choisi induisent des distributions dans les caractéristiques physicochimiques des particules obtenues (taille, morphologie, état de surface, etc.). Par exemple, les particules d'un échantillon ne sont jamais parfaitement monodisperses et il y a toujours une certaine distribution en taille. Ce n'est que dans certains cas avec des particules très petites (moins de quelques dizaines d'atomes) qu'il est possible d'avoir des échantillons parfaitement monodisperses car le nombre des configurations possibles des atomes reste limité et les énergies correspondantes sont suffisamment différentes.

Ces distributions en taille compliquent très souvent l'étude et l'interprétation des propriétés, car les mesures sont le résultat d'une convolution entre le signal propre d'une particule et la distribution des paramètres qui influencent la propriété étudiée. Dans ces conditions, l'amélioration des voies d'élaboration afin de contrôler au mieux la propriété des particules est un problème souvent déterminant.

Les techniques d'élaboration des nanoparticules reposent de façon générale soit sur des transformations physiques, soit sur des transformations chimiques. Les voies de chimie des solutions regroupées sous la dénomination de « chimie des colloïdes » se sont révélées particulièrement riches, tant par le nombre important de composés qui ont pu être synthétisés que par la souplesse des procédés qui permettent de faire varier un grand nombre de

paramètres. Cependant, aucune tendance générale ne se dégage de ces méthodes, c'est à dire, qu'en fonction de l'application, il faut déterminer la meilleure méthode et le stabilisant le plus adapté pour chaque métal ou oxyde, etc.

Les méthodes de préparation de nanoparticules hybrides inorganique-organique fonctionnelles (Figure III.1) sont présentées dans cette partie, l'objectif étant de donner une vision générale des techniques de chimie douce [8, 30-36].

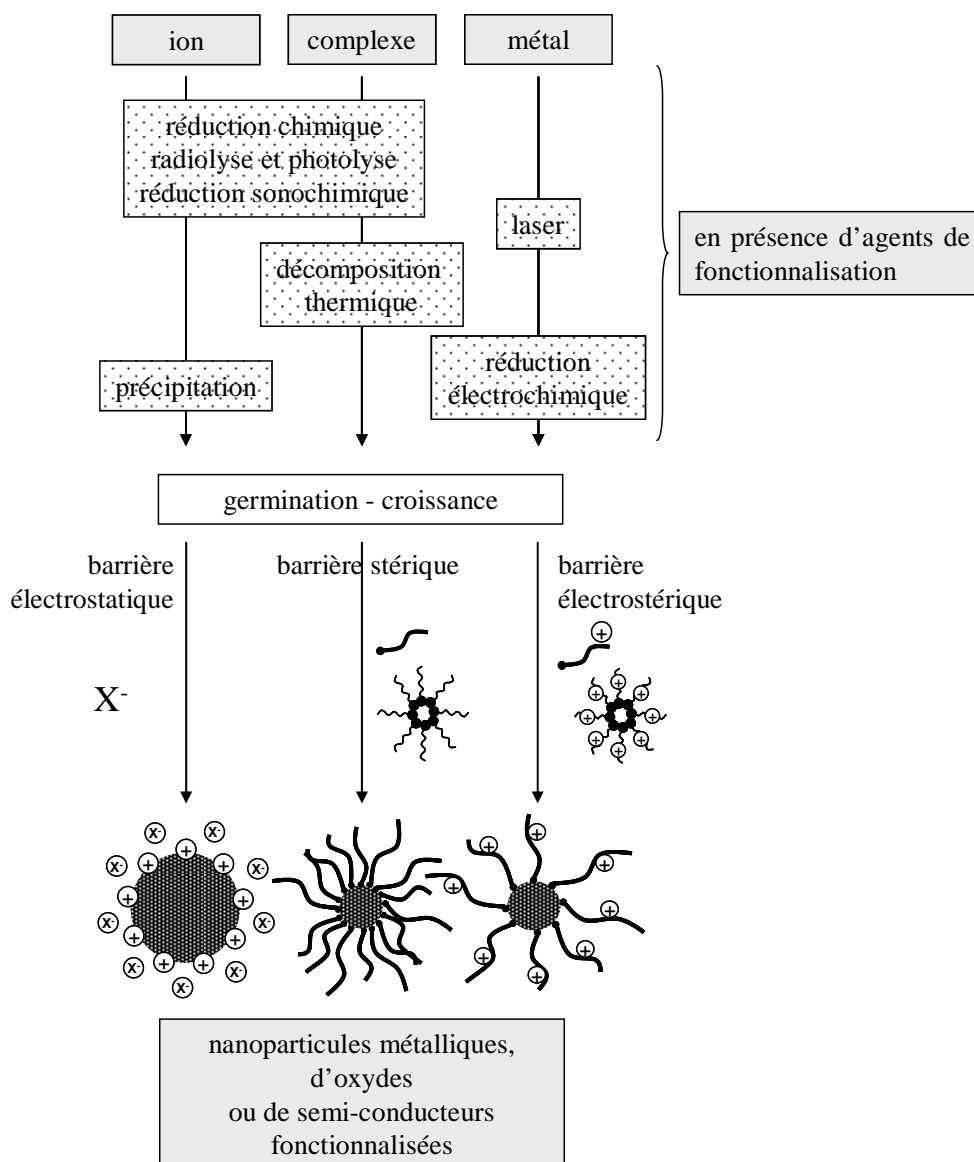


Figure III.1. Différentes méthodes d'obtention de nanoparticules fonctionnelles.

La précipitation de la nanoparticule inorganique est généralement induite par une réaction chimique (Figure III.1). Cette réaction chimique peut être une réduction chimique ou électrochimique, une décomposition thermique ou encore une réduction assistée par radiolyse, photolyse et sonochimie.

En ce qui concerne les nanoparticules de palladium, les approches les plus employées sont la stabilisation stérique et électrostérique.

III.1 LA REDUCTION

La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou bien par la production d'espèces réductrices comme des radicaux, ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

III.1.1 LA REDUCTION CHIMIQUE

La réduction chimique est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules. Les caractéristiques des nanoparticules, telles que leur taille, leur morphologie et leur distribution en taille, sont contrôlées par la cinétique de réduction, la nature du stabilisant, etc. En fonction du système étudié, il est nécessaire de comparer les méthodes afin de déterminer la plus appropriée.

Dans la suite, les réducteurs chimiques les plus couramment utilisés sont classés par ordre croissant de leur pouvoir réducteur.

III.1.1.1 Réduction par les alcools

Le chauffage de solutions alcooliques ou d'un mélange eau-alcool contenant des ions ou des complexes conduit à la réduction de ces espèces et ainsi à la formation de nanoparticules. La réduction s'effectue par l'atome d'hydrogène de la fonction alcool (méthanol, éthanol, propanol, etc.). Les alcools sont alors oxydés en aldéhydes ou cétones. Ils peuvent jouer à la fois le rôle de réducteur et celui de solvant.

Le principal avantage de cette méthode est la simplicité de sa mise en œuvre ; l'utilisation d'un montage à reflux permet de garder la température constante et d'assurer un mélange homogène entre la solution et la phase vapeur dégagée. D'autre part, les particules synthétisées possèdent une distribution en taille homogène du fait de la présence de stabilisants. Leur taille et morphologie peuvent être modifiées par une variation des conditions expérimentales, comme la température ou la nature des stabilisants. Cependant cette technique n'est pas transposable aux nanoparticules stabilisées par les thiols. En effet, les thiols se lient à la fois aux ions et aux nanoparticules, empêchant une réduction totale par les alcools.

Nous pouvons citer par exemple la synthèse de nanoparticules de palladium stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [24, 37-39], du polystyrène-*b*-poly(sodium acrylate) [24], du poly(2-éthyl-2-oxazoline) [39], ou encore des molécules lourdes fluorées [40].

Un processus similaire est utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'éléments de transition légers : il s'agit du procédé « polyol », dans lequel des polyols, comme l'éthylène glycol, sont utilisés comme solvant et agent réducteur. En effet, ces solvants ont un point

d'ébullition très haut, ce qui rend possible la réduction de métaux de transition légers comme le cuivre ou le nickel.

Ainsi, des nanoparticules bimétalliques de palladium/cuivre [41] et de palladium/nickel [42] stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) ont été obtenues avec le procédé polyol. Une répartition plus homogène de la chaleur peut être obtenue par chauffage par micro ondes ; des nanoparticules de palladium stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) dans de l'éthylène glycol et du glycérol ont ainsi été obtenues [43].

III.1.1.2 Réduction par le monoxyde de carbone

Le mécanisme de réduction par le monoxyde de carbone n'est pas encore bien connu. Le monoxyde de carbone (CO) joue le rôle de réducteur pour former des nanoparticules mais il joue aussi le rôle de stabilisant. De plus, en fonction de l'évolution de la fréquence de résonance du CO sur un spectre IR, la taille des nanoparticules peut aussi être déterminée.

Par cette méthode, des nanoparticules de ruthénium, de palladium, de platine en présence de cellulose [44], des nanoparticules de platine et de palladium stabilisées par du CO ou des triphénylphosphines [45] et des nanoparticules de palladium stabilisées par du polyéthylène glycol et du polyéthylène imine [46] ont été synthétisées.

Le dioxyde de carbone a aussi été utilisé en tant que réducteur pour la synthèse de SnO₂ dans des dendrimères polyamidoamine et polypropylèneimine [47].

III.1.1.3 Réduction par l'hydrogène

L'introduction d'hydrogène (H₂) dans une solution est une autre méthode de réduction « propre » (absence de sous-produit).

Des nanoparticules de palladium stabilisées par de la phénanthroline [48], du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [37], du polyglycérol hyperbranché [49], des citrates [50], ou des dérivés de cellulose [44] sont quelques exemples de colloïdes obtenus. Des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des molécules du solvant utilisé THF/méthanol ont aussi été obtenues par cette méthode [51-53].

La réduction par H₂ peut se faire également directement dans un liquide ionique pour obtenir des nanoparticules fonctionnalisées pour la catalyse comme par exemple de l'iridium [16,19], du rhodium [19] ou du palladium [21] dans du BMIMPF₆.

III.1.1.4 Réduction par les citrates et l'hydrazine

Les citrates et l'hydrazine sont des réducteurs célèbres pour les ions métalliques. La première utilisation du citrate de sodium pour la synthèse de colloïdes d'or a été publiée en 1951 par Turkevitch et al. [54]. La réduction par les citrates de AuCl₄⁻ pour former des nanoparticules d'or d'environ 20 nm est l'une des méthodes les plus employées [55]. L'ion citrate agit à la fois comme réducteur et agent de stabilisation des particules formées, en

s'adsorbant à la surface comme le montre la Figure III.2. Il prévient ainsi l'agrégation en introduisant une charge nette à la surface des particules. Le citrate a donc une grande importance dans la formation du colloïde, sa concentration et sa vitesse d'addition étant les paramètres clés de la synthèse.

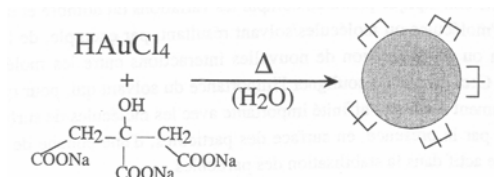


Figure III.2. Synthèse de nanoparticules d'or en présence de citrate qui joue le rôle de réducteur et de stabilisant [56].

L'hydrazine (N_2H_4) peut être utilisée pour la préparation de nanoparticules stabilisées par des isocyanures. Comme l'hydrazine est oxydée en N_2 pendant la réduction, N_2H_4 est considéré comme étant un réducteur « propre ». En présence d'isocyanides cationiques bromure de 12-triméthylammoniododecylisocyanide), $PdCl_4^{2-}$ peut être réduit en Pd(0) pour former des nanoparticules cationiques [57].

III.1.1.5 Réduction par les borohydrures

Les borohydrures de métaux (MBH_4), le diborane (B_2H_6) ou autres borohydrures sont de très forts réducteurs et par conséquent de bons candidats pour réduire les ions ou complexes métalliques. Plus particulièrement, les borohydrures de lithium, sodium ou potassium sont considérés comme de l'hydrogène en poudre car ils libèrent de l'hydrogène au contact de l'eau. Il est cependant très difficile de contrôler la taille des nanoparticules du fait de la cinétique de réaction très importante.

La méthode de synthèse la plus connue est celle développée par Brust et al. pour la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des thiols [58]. Du fait de la forte interaction entre le soufre du groupement thiol et les nanoparticules, ces dernières peuvent être purifiées après re-précipitation et gardées sous la forme de poudre à l'air ambiant, sans formation d'agrégats. Des nanoparticules peuvent être obtenues par la réduction de $PdCl_4$ par exemple en présence de différents thiols [59, 60]. Des nanoparticules de titane stabilisées par le solvant, THF, ont été synthétisées à l'aide de $KBet_3H$ [61].

Des nanoparticules de fer et de fer/palladium en présence de poly(acide acrylique) [62], d'argent, d'or, de platine, et de palladium stabilisées par du chitosane [63] ont également été synthétisées par réduction avec $NaBH_4$.

Des nanoparticules de palladium ont été obtenues par la réduction de $Pd(C_2H_3O_2)_2$ par du $Li(HBEt_3)$ en présence d'un copolymère polystyrène-*b*-poly(4-vinylpyridine) dans le toluène [25].

NaBH₄ peut aussi être utilisé pour réduire les ions ou complexes préalablement dispersés au sein de dendrimères. Dans ce cas, la rapidité de la réaction n'est pas problématique puisque le contrôle de la taille se fait par les dendrimères qui agissent alors comme des nanoréacteurs. Par cette méthode ont été obtenues des nanoparticules bimétalliques de platine/palladium, palladium/rhodium, argent/palladium [64, 65], et des particules métalliques de cuivre [66], de palladium [24, 67] et de platine [67] dans du polyamidoamine. Des nanoparticules de cuivre, d'or, d'argent [68] et de palladium [69] ont aussi été synthétisées dans différents types de dendrimères.

Des nanoparticules d'argent stabilisées dans du polyéthylèneimine (polymère hyperbranché) ont été obtenues après réduction par Li(HBEt₃) [70].

Pour être complet, nous pouvons également citer l'acide ascorbique, utilisé pour la synthèse de nanoparticules de palladium dans des cholestérols [71] et des sucres (glucose, fructose, saccharose), employés à la fois comme réducteur et stabilisant pour l'obtention de nanoparticules métalliques comme l'or, l'argent, le platine, le palladium [72].

III.1.2 LA REDUCTION PAR RADIOLYSE, PHOTOLYSE ET SONOCHIMIE

Lors de la réduction par radiolyse, photolyse et sonochimie, des molécules excitées sont générées en solution, formant alors des électrons et/ou des radicaux qui vont réduire les ions. Afin de comparer les énergies mises en jeu dans ces différents procédés par rapport au type d'ondes employé, acoustique ou électromagnétique, les spectres sonore et électromagnétique sont présentés dans la Figure III.3.

Pour la radiolyse et la photolyse, les irradiations électromagnétiques produisent des espèces réductrices qui vont à leur tour réagir avec les précurseurs pour former des nanoparticules. En fonction de l'énergie fournie par ces irradiations, on distingue l'élaboration par radiolyse ou photolyse comme le montre la Figure III.3.

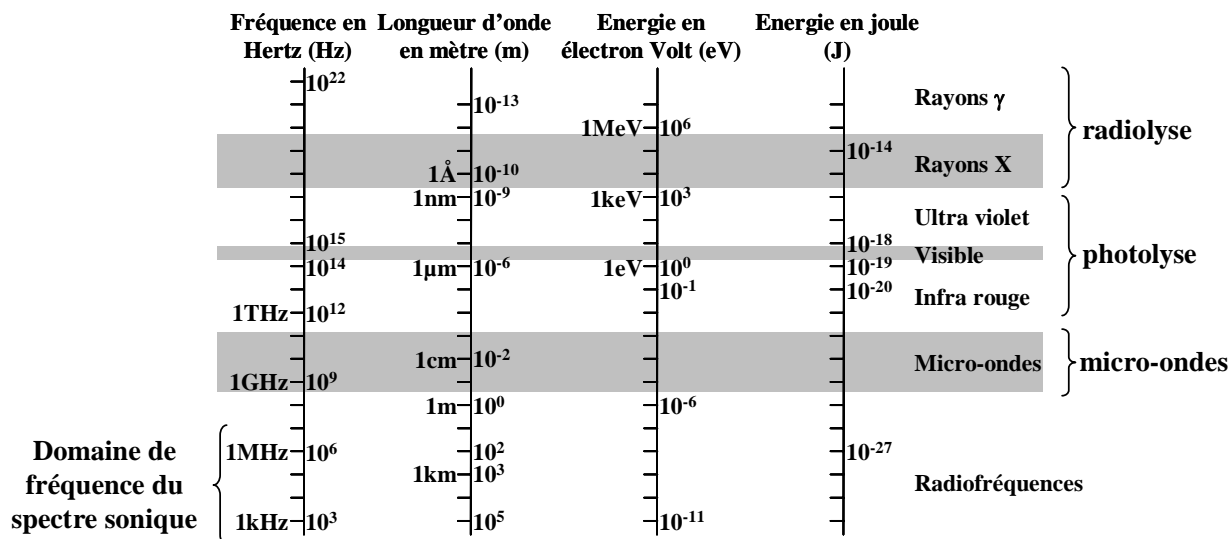


Figure III.3. Spectre électromagnétique et énergies mises en jeu en radiolyse, en photolyse, et sonochimie.

La grande différence entre la radiolyse et la photolyse est liée à la nature des espèces réductrices qui proviennent du solvant (eau en général) dans le cas de la radiolyse, ou du soluté dans le cas de la photolyse. Pour la photolyse, l'acétone présente en faible quantité dans une solution aqueuse va être excitée par un rayonnement UV, et va ensuite réagir avec du propanol pour former le radical cétyle qui représente l'espèce réductrice du milieu.

Ces techniques de préparation présentent l'avantage de générer *in-situ* l'agent réducteur. De plus, du fait de l'homogénéité de l'irradiation de la solution, les espèces réductrices sont produites de façon homogène ce qui conduit à des particules de faible dispersion en taille. La radiolyse présente cependant un inconvénient de taille : elle nécessite l'emploi d'un accélérateur de particules.

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons (fréquences de 10^4 à 10^6 Hertz, Figure III.3). Un liquide soumis à un passage d'ondes sonores développe des microcavités dont le volume augmente et diminue alternativement, selon la fréquence du champ appliqué. Ces bulles microscopiques de l'ordre du micromètre apparaissent en quelques microsecondes avant de collapser. Comme les échanges de chaleur avec le milieu sont relativement lents, il peut s'y développer des températures pouvant dépasser 5 000 K et des pressions de l'ordre de 100 MPa. Ces bulles microscopiques peuvent donc être le siège de réactions bien particulières qui mettent en œuvre des radicaux et espèces excitées formées dans les bulles (ROH^* , H^* , X^* , OH^* , C_2^* , ...), espèces qui vont réduire les précurseurs métalliques. La dimension, le temps de vie et le comportement de ces cavités dépendent de la fréquence, de l'intensité (la pression acoustique), du solvant, et de paramètres externes comme la température et la pression ; ce sont tous ces paramètres qui vont influencer sur les caractéristiques des nanoparticules.

Quelques exemples de nanoparticules fonctionnalisées obtenues par ces différentes méthodes sont reportés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Exemples de nanoparticules fonctionnelles obtenues par réduction photochimique, radiolytique, et sonochimique.

Méthodes	Milieu	Nanoparticules	Stabilisants	
Photochimie (UV)	Eau + acétone + propanol	Palladium	dodecyltriméthylammonium ions	[73]
Radiolyse	Eau	Cobalt, nickel, zinc, plomb, Cu ₃ Pd	polyvinylalcool	[74]
Sonochimie	THF ou méthanol eau	Palladium	myristyltriméthylammonium,	[75]
		Palladium	dodécylsulfate de sodium,	[76]
		Or-palladium	PEG40-MS, poly(<i>N</i> -vinyl-2-pyrrolidone)	[77]

III.2 LA DECOMPOSITION THERMIQUE

La décomposition thermique de précurseurs métalliques induit la séparation entre les atomes métalliques et la partie organique du précurseur ; la solubilité des atomes diminue fortement entraînant la sursaturation du milieu ce qui conduit à la précipitation des nanoparticules. Cette méthode évite l'emploi d'agents réducteur, et ainsi une source de pollution supplémentaire. Cependant, le facteur limitant de cette méthode est la température nécessaire à la décomposition ; ceci entraîne une restriction au niveau des stabilisants et des solvants pouvant être employés. Ainsi les polymères sont les stabilisants le plus souvent utilisés pour contrôler la taille des nanoparticules au cours de la croissance.

La synthèse de nanoparticules de palladium stabilisées par du bromure de tétraalkylammonium dans de l'*ortho*-xylène à 250°C à partir de Pd(fod)₂ [78], ou par des phosphines (triphénylphosphine, tri-*n*-octylphosphine) à partir de Pd₂(dba)₃ à 300°C [79]. La décomposition au sein du liquide ionique BMIMPF₆ a également donné des nanoparticules de platine [20]. Des colloïdes de palladium/cuivre avec du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) ont été obtenus à partir du mélange des acétates correspondants à 135°C pendant deux heures dans un montage à reflux [80].

Une adaptation originale de cette méthode a été de produire une espèce réductrice *in situ* et ainsi d'allier la décomposition thermique et la réduction chimique. Le précurseur Pd(acac)₂ est mélangé avec des tri-*n*-octylphosphines, et après échange de ligand, le mélange est chauffé à 300°C. L'acétylacétone forme ainsi du CO qui aide à la réduction du complexe palladium - tri-*n*-octylphosphine pour produire des nanoparticules de palladium stabilisées

avec des tri-*n*-octylphosphines [81]. Un autre exemple plus ancien est la synthèse de nanoparticules de cobalt en présence de polymère à partir de la décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ qui dégage du CO pendant la réaction [82].

III.3 LA PRECIPITATION AU SEIN DE MICELLES

La synthèse de nanoparticules peut se faire en confinant la germination et la croissance au sein de micelles ou bien au sein de micelles inverses (microémulsions).

La formation de micelles est obtenue quand des tensioactifs ou des copolymères à blocs ayant une partie hydrophile et l'autre hydrophobe (molécules amphiphiles, sont dissous dans un solvant dans des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique ; ils s'autoassemblent alors préférentiellement sous forme de micelles, la partie hydrophile étant orientée vers la solution aqueuse. Les collisions dues au mouvement brownien entre les micelles autorisent la réaction chimique. Pendant les chocs, il y a coalescence entre micelles, ce qui entraîne un échange des cœurs. Il s'en suit une séparation et une reconstitution des micelles.

Ainsi, les cœurs des micelles sont considérés comme des réacteurs de taille nanométrique (concept du nanoréacteur) pour la formation de nanoparticules ; la réaction se déroule tant qu'il reste des réactifs dans la micelle. Grâce à ce processus dynamique de collisions et d'échange, des réactions chimiques sont tout simplement réalisées en mélangeant deux solutions micellaires dans un même solvant. Dans ce cas, les méthodes de synthèse comme la réduction chimique ou la photolyse peuvent être réalisées pour la réduction des nanoparticules, la seule différence est la concentration des stabilisants qui doit être supérieure à la concentration micellaire critique.

Par exemple, des colloïdes de palladium stabilisés par des copolymères ont été obtenus par réduction de l'acétate de palladium par de l'hydrazine dans des micelles de polystyrène-*b*-poly(4-vinylpyridine) [83]. En mélangeant en solution des micelles dites inverses (partie hydrophile au cœur) AOT/H₂O/hexane de Cd^{2+} et de Se^{2-} (voir Figure III.4), des nanoparticules de CdSe fonctionnalisées par des phényles sont obtenues avec un contrôle de la taille assuré par la taille des microémulsions, c'est à dire le rapport entre la quantité d'eau et de tensioactifs [84].

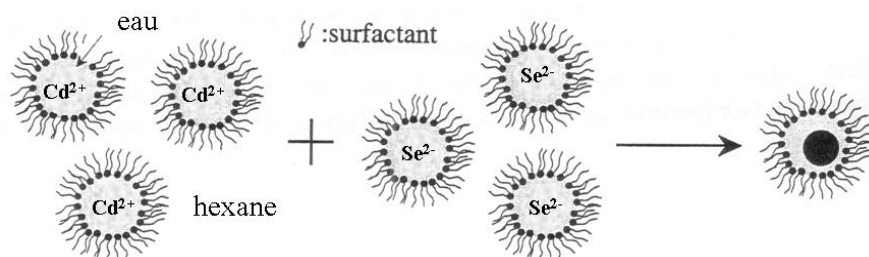


Figure III.4. Synthèse de nanoparticules de CdSe par précipitation en micelle inverse [56].

Des nanoparticules métalliques comme le palladium, l'or ou des bimétalliques palladium/or ont été synthétisées également par réduction dans des microémulsions de AOT/H₂O/isoctane [85].

Par cette méthode, un contrôle de la taille, de la morphologie et des fonctionnalités est assuré par la variation de la taille des micelles et des nanoréacteurs dans les microémulsions [86].

III.4 LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

L'électrochimie permet la préparation de colloïdes mono et bimétalliques avec un contrôle de la taille assuré par la densité de courant [86]. La synthèse comporte six étapes, décrites dans la Figure III.5, qui peuvent être décomposées comme suit :

- ① dissolution oxydante de l'anode (M_{bulk}),
- ② migration des ions M_n^+ à la cathode,
- ③ formation d'atome à l'état d'oxydation 0 à la cathode,
- ④ formation des nanoparticules métalliques par germination et croissance,
- ⑤ croissance contrôlée par précipitation arrêtée et stabilisation.

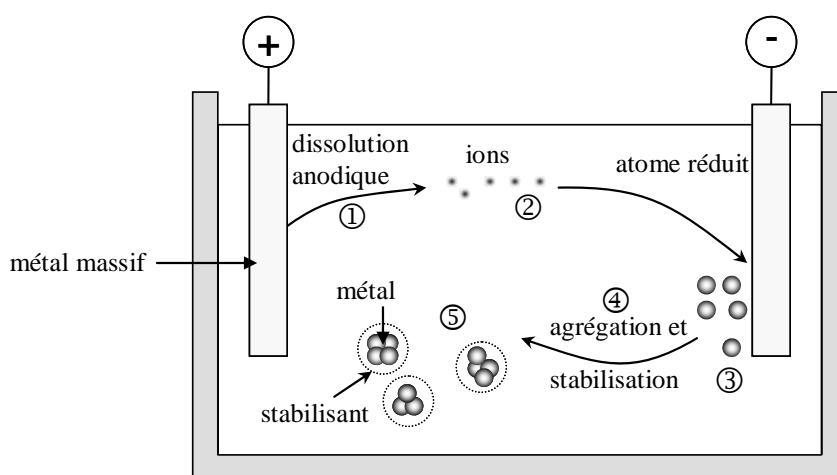


Figure III.5. Formation électrochimique de colloïdes [86].

Des nanoparticules de palladium stabilisées par des ions tétraalkylammonium [86, 88] ou par des molécules de solvant (carbonate de propylène) [89] et des nanoparticules bimétalliques palladium/nickel en présence d'ions tétraoctylammonium [90] ont été synthétisées par cette méthode.

III.5 EXCITATION PHOTONIQUE EN SOLUTION

Il est désormais bien connu que les colloïdes de métaux sont sujet à des modifications très importantes lors d'irradiation lumineuse dans l'UV-visible, notamment les effets de résonance plasmon. Pour les métaux, l'émergence d'une bande d'absorption (dans le domaine du visible-proche UV pour les métaux nobles) témoigne de l'apparition d'une résonance,

appelée résonance plasmon de surface, qui représente classiquement l'excitation des électrons de conduction de la particule soumise à une onde électromagnétique, ceux-ci entrant dans un mouvement d'oscillation collective. Cet effet est appelé confinement diélectrique. Pour des nanoparticules de taille inférieure à 20 nm, la fréquence de la bande plasmon est indépendante de la taille ; pour des tailles supérieures à 20 nm, d'autres phénomènes rentrent en jeu et la fréquence de la bande plasmon varie.

Ainsi, par excitation laser de particules métalliques, des phénomènes de fragmentation ou des fusions de particules peuvent être induits en solution [91].

Des colloïdes d'argent préparés par réduction chimique en présence d'ions citrate ont pu être fragmentés de 40-60 nm à 5-20 nm avec une longueur d'onde excitatrice à 355 nm [92]. Cette fragmentation s'explique par la formation d'un état de transition formé via la photoéjection d'électrons avant la fragmentation complète de la particule. Les colloïdes ainsi produits sont très stables ce qui suppose que les nanoparticules sont toujours fonctionnalisées par les ions citrates.

La fragmentation de particules de palladium et de rhodium dans un liquide ionique a également permis l'obtention de nanoparticules plus petites [93]. Dans ce cas, il n'est cependant pas clair si le laser induit une réelle fragmentation ou bien s'il disperse des nanoparticules agrégées dans le liquide ionique. Deux autres exemples concernant des nanoparticules d'or sont la fragmentation ou la fusion de nanoparticules d'or stabilisées par des thionicotinamides [94] et la croissance jusqu'à 200 nm de nanoparticules d'or stabilisées par des thiols [95].

Des particules bimétalliques Au/Ag ont pu être obtenues par cette méthode à partir d'un mélange de colloïdes d'or et d'argent [96].

Une irradiation lumineuse peu intense peut provoquer des changements de morphologie ; des nanoparticules d'argent sphériques ont ainsi fusionné pour former des nanoparticules triangulaires en présence de citrates (30 à 120 nm) [97].

Dans cette partie, nous venons de voir comment en chimie douce, des nanoparticules fonctionnelles peuvent être obtenues. Il n'y a pas de règles prédéfinies pour déterminer la méthode à utiliser ; il faut regarder au cas par cas pour chaque système hybride inorganique-organique en fonction de leur nature et de l'application.

Afin de donner plus de flexibilité dans l'élaboration de nanoparticules fonctionnelles, des stratégies dites de post-traitement ou nanoingénierie existent. De manière générale, les nanoparticules obtenues par les méthodes décrites dans cette partie ou élaborées à partir des méthodes sol-gel, pyrolyse par spray, procédé aérosol, méthodes qui n'ont pas été abordées

ici, servent de matériau de base pour la nanoingénierie [98, 99]. Les principales stratégies en vue d'obtenir des nanoparticules fonctionnelles sont l'enrobage [100] et les réactions en surface par le greffage sur des groupements déjà présents en surface et/ou l'échange de ligand [101].

Les techniques d'enrobage par un polymère sont basées sur l'adsorption de monomères suivi par une étape de polymérisation. C'est le cas, par exemple, pour des nanoparticules d'or enrobées par du polypyrrole [102].

Le greffage d'un groupe fonctionnel sur une molécule déjà liée à la surface d'une nanoparticule permet d'obtenir des structures très complexes. La majorité des études pour ce type de greffage met en jeu des nanoparticules de silice ou bien des nanoparticules recouvertes par de la silice. Des exemples de ce type d'objet ont été reportés [103].

L'échange de ligand est principalement utilisé pour transférer les nanoparticules d'une phase organique vers une phase aqueuse ou vice et versa [104, 105].

Cette étude bibliographique montre que les méthodes de synthèse de chimie douce présentent des limitations pour l'élaboration de nanoparticules hybrides inorganique/organique. La première limitation concerne la spécificité des méthodes dépendant des caractéristiques de la nanoparticule hybride à élaborer. La deuxième limitation réside dans la nécessité de post-traitements dans certains cas pour modifier la propriété de surface des nanoparticules.

IV ELABORATION DE NANOMATERIAUX EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES

Découvert en 1822 par Charles Cagniard de la Tour (1777-1859), c'est à Thomas Andrews (1813-1885) que l'on doit en 1869, la description du point critique: c'est le point maximum de la courbe de coexistence liquide-gaz ; autrement dit, pour des températures et pressions supérieures à celles du point critique, la transition entre le domaine liquide et gaz devient continue [106]*.

Le diagramme de phase (pression, température, volume molaire) d'un corps pur permet d'appréhender les limites des domaines solide, liquide et gaz ; le passage de l'un des états à l'autre se traduit du point de vue physico-chimique par une variation importante et discontinue des propriétés, comme par exemple, celle de la masse volumique comme le montre la Figure IV.1 (et Tableau IV.2). Ces trois états de la matière se trouvent en équilibre au point triple, qui est le point d'intersection des courbes d'équilibre solide-liquide, liquide-gaz et solide-gaz. Le point critique se situe à l'autre extrémité de la courbe de vaporisation sur le diagramme (p, T) ; au delà de ce point de coordonnées T_c (température critique) et p_c (pression critique), le fluide possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles du gaz. Ainsi un des intérêts majeurs des milieux fluides supercritiques pour réaliser des transformations physique ou chimique est la possibilité d'ajuster de façon continue les propriétés des fluides, de celles du liquide à celles du gaz par de simples variations de p et T (flèche sur la Figure IV.1).

* D'un point de vue historique, le baron français Charles Cagniard de La Tour (1777-1859), a découvert, en 1822, le point critique. Ses travaux portaient sur l'étude de l'effet de l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée. Dans une marmite de Papin, ancêtre de la cocotte-minute, il a introduit un liquide et une sphère de silex. Il a écouté le bruit de cette bille en mouvement dans la marmite avec la chaleur ; à un moment donné, le bruit était tel que la bille semblait bondir à chaque percussion : il venait de dépasser la température critique. Les deux phases avaient disparu et le fluide était devenu « supercritique », à la fois gaz et liquide. Cagniard de la Tour n'a pas pu mener à bien son expérience avec l'eau du fait de coordonnées critiques trop importantes pour son équipement, mais il note cependant qu'un tube scellé rempli d'eau et soumis à la chaleur se brise. Il relate également que « l'eau devient susceptible de décomposer le verre en s'emparant de son alcali ; ce qui donne lieu de penser qu'on pourrait peut être obtenir quelques autres résultats intéressants pour la chimie, en multipliant les applications de ce procédé de décomposition ».

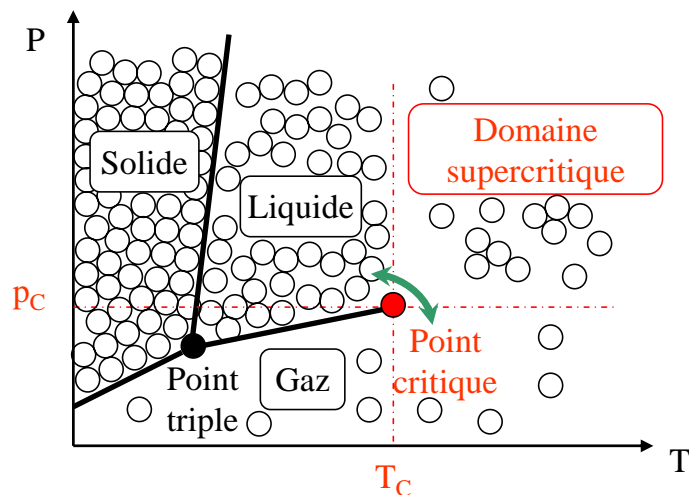


Figure IV.1. Représentation schématisée du diagramme de phase pour un corps pur dans l'espace (p, T) à V fixé.

Dans le Tableau IV.1 sont données les températures et pressions critiques de quelques composés usuels utilisés dans l'élaboration de nanomatériaux. L'accessibilité des coordonnées critiques du CO_2 explique en partie son utilisation dans l'industrie (imprégnation, extraction, séchage, etc.). De plus, les procédés mettant en œuvre le CO_2 supercritique sont aujourd'hui considérés comme des procédés « propres » ou s'inscrivant dans une démarche de développement durable. Il permet en particulier d'éviter ou de remplacer des solvants organiques, souvent toxiques et/ou nocifs pour l'environnement. A l'échelle industrielle, le CO_2 est utilisé en circuit fermé.

Tableau IV.1. Coordonnées critiques des fluides les plus couramment utilisés pour l'élaboration de nanomatériaux.

Fluides	T_c (°C)	p_c (MPa)	ρ_c (kg.m ⁻³)
CO_2	31,0	7,29	468
H_2O	374,1	22,10	317
NH_3	132,4	11,29	235
CH_3OH	240	7,95	275
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	243,1	6,39	280
CH_3COCH_3	235,0	4,76	273

Dans le domaine des nanomatériaux inorganiques, l'utilisation des fluides supercritiques fait l'objet d'intenses recherches afin de tirer profit de ces solvants dit « verts » pour élaborer des matériaux aux propriétés spécifiques [107-113].

IV.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES FLUIDES SUPERCRITIQUES

Au voisinage du point critique, les propriétés des fluides changent fortement. Le fluide supercritique devient beaucoup plus compressible que le liquide et plus dense que le gaz. L'utilisation de la pression et de la température permet de moduler les propriétés de ces fluides en favorisant soit les propriétés du gaz, soit les propriétés du liquide. Cependant du fait de fluctuations importantes des propriétés au voisinage du point critique, les applications des fluides supercritiques se font en général dans un domaine de température et de pression défini par $1 < T/T_c < 2$ et $1 < p/p_c < 3$. Ces propriétés spécifiques ont des conséquences importantes sur le comportement des fluides supercritiques en terme de masse volumique, viscosité et diffusivité.

Le contrôle de la masse volumique est extrêmement important, en particulier pour le chimiste, car il est lié au contrôle de la solubilité des solutés dans le fluide. En effet, la solubilité dépend de l'état physique du fluide (décrit par sa masse volumique) lié à sa pression et sa température, ainsi que son état chimique à travers sa polarité, ses propriétés acido-basiques et ses tendances à former des liaisons hydrogènes.

A ce jour, il n'existe des règles empiriques pour prévoir la solubilité des composés dans les fluides supercritiques. De plus, de nombreux travaux sont encore nécessaires pour comprendre à l'échelle moléculaire les différents types d'interaction soluté-solvant à l'origine de la solvation. Par exemple, dans le CO₂ supercritique, la grande solubilité des composés fluorés fait encore l'objet de débat [114].

Une propriété particulière des fluides supercritiques est la complète miscibilité des gaz comme le dihydrogène. H₂ possède une relative faible solubilité dans les solvants organiques classiques. En revanche, sa solubilité peut être totale dans les fluides supercritiques. Cet effet supprime l'interface gaz-liquide et conduit à des cinétiques réactionnelles plus rapides et mieux contrôlées.

Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. La viscosité tend à diminuer lorsque la température augmente. La viscosité d'un fluide supercritique est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} Pa.s. Elle est supérieure à celle des gaz et 10 à 100 fois inférieure à celle des liquides (Tableau IV.2).

Tableau IV.2. Ordres de grandeur des masses volumiques, viscosité dynamique, et coefficient de diffusion pour les liquides, fluides supercritiques et gaz.

	Liquide	Fluide supercritique	Gaz
Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	600 – 1 600	100 - 900	0,6 - 2
Viscosité dynamique η (Pa.s)	10 ⁻³	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Coefficient de diffusion D (m ² .s ⁻¹)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵

Le coefficient de diffusion d'un soluté est plus important dans un fluide supercritique que dans un liquide, notion importante quand il s'agit de la mise en œuvre de réactions chimiques. Ainsi les fluides, au delà de leur point critique, présentent des propriétés de transport intermédiaires entre celle des gaz et des liquides (Tableau IV.2). Le transport du soluté se fait par deux mécanismes, à savoir la convection et la diffusion.

Ce sont ces propriétés spécifiques qui sont utilisées depuis plus de dix ans pour étudier l'élaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques. Les procédés mis en œuvre dans ce but peuvent être divisés en deux grandes familles, l'une physique faisant appel à des variations des paramètres physiques de température, de pression et de volume, et l'autre chimique faisant appel à des réactions chimiques. Lors des transformations physiques, la sursaturation d'un soluté est provoquée pour induire la cristallisation. C'est la manière dont cette sursaturation est induite qui a donné naissance aux différentes méthodes de transformation physique. Trois différentes familles de procédés sont recensées suivant que le fluide est utilisé comme solvant (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), soluté (Particles from Gas-Saturated Solutions) ou antisolvant (Supercritical Anti-Solvent). Lors des transformations chimiques, la réaction chimique induit la sursaturation et par conséquent la cristallisation. Nous abordons dans la suite uniquement les voies chimiques mises en œuvre pour l'obtention de nanomatériaux.

IV.2 SYNTHÈSE DE POUDRES NANOSTRUCTURÉES INORGANIQUES

La mise en œuvre de réactions chimiques en milieux fluides supercritiques a été réalisée pour la synthèse de métaux, nitrures, oxydes, etc. de l'échelle du micromètre au nanomètre. Les différents types de réaction chimique étudiés dans ces milieux pour élaborer des matériaux sont :

- (i) Les réactions de réduction et d'oxydation ; la réduction de sels métalliques ou de précurseurs métalliques, généralement en présence de dihydrogène, induit la sursaturation des atomes métalliques suivi de la formation de nanoparticules.

Cette réaction est en général réalisée en présence d'agent(s) de stabilisation au sein de micelles inverses (nanoréacteurs).

- (ii) Les réactions de thermolyse de précurseurs organiques métalliques ; ces précurseurs sont décomposés thermiquement entraînant une sursaturation et la formation de nanoparticules. Basé sur le contrôle des paramètres opératoires, différentes natures de nanomatériaux peuvent être synthétisées : oxydes, métaux, nitrures et semi-conducteurs.
- (iii) Les réactions hydrothermales dans l'eau supercritique ; cette réaction est basée sur l'hydrolyse et la déshydratation de sels métalliques ou de précurseurs organiques métalliques. Cette réaction a été utilisée pour la formation de nanoparticules d'oxydes métalliques.
- (iv) Les réactions de type sol-gel ; cette réaction est basée sur les étapes d'hydrolyse et de condensation. L'intérêt de conduire ce type de réaction en milieux fluides supercritiques est que les temps de réaction sont généralement grandement diminués, que, dans certains cas, un matériau directement cristallisé est obtenu et que ce matériau est récupéré sous la forme d'une poudre sèche.

Ces réactions chimiques peuvent être mises en œuvre dans des procédés, en mode fermé (autoclave), et en mode continu ou semi-continu (Figure IV.2).

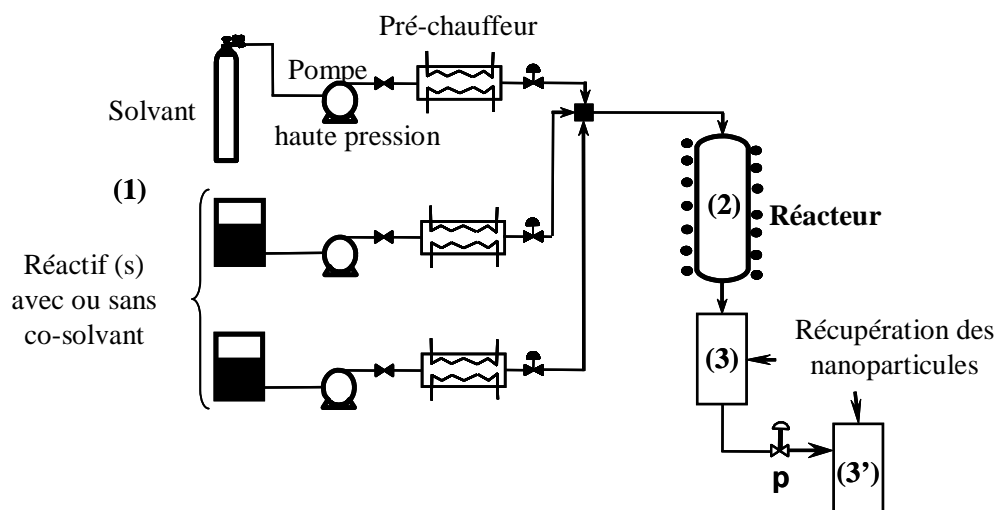


Figure IV.2. Représentation schématique d'un montage en continu ou semi-continu pour la synthèse de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques [111].

Les procédés continus sont généralement constitués de trois parties principales :

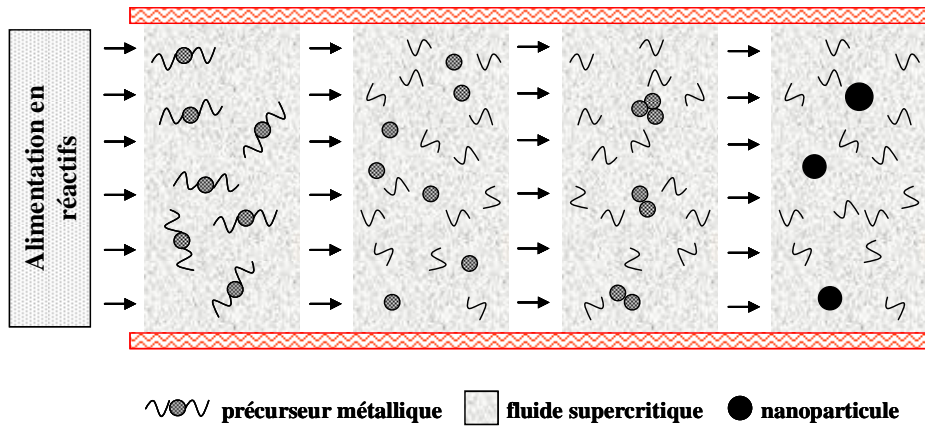
- (i) L'injection (1) avec des pompes liquides haute pression pour le solvant, les réactifs et le cosolvant si nécessaire; ces solutions peuvent être préchauffées. La pression est la même dans toute l'installation grâce à une vanne régulatrice (p).

Le cosolvant permet généralement d'injecter des réactifs souvent solides, mais aussi d'augmenter la solubilité des réactifs dans le milieu réactionnel en conditions supercritiques.

- (ii) Le réacteur (2), cœur du procédé et siège des réactions chimiques présentées précédemment, peut adopter plusieurs types de géométrie (réacteur tubulaire, réacteur réservoir agité ou non, etc.) en fonction de l'hydrodynamique et du temps de réaction voulus. L'hydrodynamique du réacteur a une très grande influence sur les transports de matière et les transferts de chaleur et ainsi la germination et la croissance des nanoparticules.
- (iii) En fonction de l'application du matériau élaboré, la récupération des nanoparticules peut se faire par filtration avant la dépressurisation (3) (récupération d'une poudre nanostructurée) ou en solution après dépressurisation (3') (récupération d'une suspension colloïdale).

Les propriétés physicochimiques des nanomatériaux (taille, morphologie, structure et composition) sont contrôlées par la maîtrise des propriétés thermodynamiques du milieu réactionnel et des cinétiques de réactions mises en jeu. Elles sont liées aux paramètres du procédé d'élaboration : la nature du solvant et/ou cosolvant, la pression, la température, la nature des réactifs et leur concentration, la géométrie du réacteur, le temps de séjour (qui lui-même dépend de la forme du réacteur).

Le contrôle de la taille des particules, sans ajout de stabilisant contrairement aux approches par chimie douce, est décrit sur la Figure IV.3. Cette figure représente le principe de la croissance des nanoparticules dans un réacteur à écoulement piston généralement utilisé pour la synthèse en continu de nanoparticules en milieux fluides supercritiques.



$$\text{Temps de séjour} = \frac{\text{Longueur du réacteur} \cdot \pi \cdot (\text{Rayon du réacteur})^2 \cdot \text{Masse volumique du fluide}}{\text{Débit massique du fluide}}$$

Figure IV.3. Écoulement piston dans un réacteur tubulaire en milieux fluides supercritiques.

En mécanique des fluides, l'écoulement est caractérisé par le nombre de Reynolds (Re). Ce nombre fait intervenir la masse volumique du fluide (ρ en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), sa vitesse moyenne (v en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), sa viscosité dynamique (η en $\text{Pa}\cdot\text{s}$) et le diamètre du réacteur de l'écoulement (D en m) tel que : $Re = (\rho \times v \times D) / \eta$. Avec $Re > 3\,000$, l'écoulement est turbulent et peut être assimilé à un écoulement de type piston. Dans ce cas, le fluide présente la même vitesse v sur une section du tube perpendiculaire à l'axe d'écoulement. Le réacteur tubulaire peut être ainsi décrit comme une succession de tranches possédant les mêmes caractéristiques sur la distance du réacteur (distance = vitesse \times temps). Il peut être découpé comme le montre la Figure IV.3. Ces tranches évoluent en distance avec l'écoulement du fluide. De plus, en écoulement piston, la relation « distance = vitesse \times temps » est valable ; chaque tranche de réacteur évolue ainsi dans le temps comme dans un diagramme de LaMer.

De nombreux types de poudres nanostructurées ont été élaborés en milieux fluides supercritiques avec des tailles comprises entre 3 et 105 nm principalement par des réactions hydrothermales et des réactions de décomposition dans différents solvants. Ce sont :

- (i) pour les oxydes : CuO_2 , Ga_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , NiO , ZrO_2 , CeO_2 , LiCoO_2 , BaTiO_3 , CeO_2 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , La_2CuO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, $\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{O}_2$, etc.,
- (ii) pour les nitrures : Ni_3N , Cu_3N , Co_2N , Cr_2N , Fe_4N , etc.,
- (iii) pour les métaux : Cu , Pd , Ag , etc. [111].

Les propriétés spécifiques des fluides supercritiques permettent l'élaboration de nanomatériaux propres, avec une faible distribution en taille. Il est également possible de contrôler les caractéristiques des nanoparticules inorganiques (taille, morphologie, structure, etc.), non pas grâce à l'agent de fonctionnalisation comme dans la plupart des approches conventionnelles, mais à partir des propriétés thermodynamiques du fluide et de la cinétique de la réaction mise en œuvre pour élaborer le matériau étudié.

IV.3 ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES

Dans ce paragraphe, les méthodes permettant l'obtention de nanoparticules hybrides stabilisées ou fonctionnelles en milieux fluides supercritiques sont présentées, adaptées des méthodes de chimie douce. Ce sont la réduction chimique, la décomposition thermique et la précipitation au sein de micelles.

IV.3.1 LA REDUCTION CHIMIQUE

Dans l'ensemble des synthèses, les agents stabilisants sont principalement des molécules fluorées, connues pour être solubles dans le CO₂ supercritique.

Des nanoparticules d'argent avec des tailles de 5 à 15 nm ont été formées dans une solution de micelles inverses eau-CO₂ supercritique dans un réacteur fermé. Un réducteur est solubilisé dans le cœur aqueux et réduit les ions Ag⁺. Une double couche de tensioactifs stabilise ces nanoréacteurs, la première couche composée de bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT) et, à l'interface avec le CO₂, du phosphate perfluoropolyéther [115]. Dans un système identique mais avec du perfluoropolyéther d'ammonium, la formation de nanoparticules d'argent est suivie en UV [116]. Le problème de cette méthode de synthèse en micelle inverse est que les tensioactifs ne sont pas directement liés à la particule, rien n'est dit sur leur « redispersion » dans un solvant.

Pour pallier cet inconvénient, la réduction peut se faire dans du CO₂ supercritique avec un agent réducteur et des agents de fonctionnalisation dans un réacteur fermé. En présence de dihydrogène, des nanoparticules d'argent, d'iridium, et de platine ont été fonctionnalisées avec des molécules d'octanethiol perfluorées avec des tailles allant de 2 à 10 nm. Ces particules sont facilement « redispersables » dans de l'acétone ou dans des solvants fluorés [117]. De même, en présence de diméthylamine borane et d'un agent de fonctionnalisation possédant des chaînes perfluorées (FOMBLIN), des nanoparticules d'argent, de palladium et des nanoparticules bimétalliques argent/palladium ont été formées avec des tailles de 3-12 nm pour l'argent et de 3-6 nm pour les bimétalliques [118]. La grande limitation de cette approche est la solubilité de l'agent de stabilisation qui doit être soluble dans le CO₂ supercritique pour pouvoir stabiliser les nanoparticules ; or très peu de molécules de

stabilisants sont solubles dans le CO₂. Ainsi, le développement de cette approche dépend de celui de molécules CO₂-philes [119].

La dernière méthode est issue de l'adaptation d'un procédé de mise en forme de matériaux organiques en milieux fluides supercritiques (méthode physique). Ce procédé (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) consiste à saturer un fluide supercritique avec un soluté puis à le dépressuriser au travers d'une buse ce qui induit la sursaturation et la précipitation de très petites particules. Ici, le fluide va être dépressurisé dans une solution réductrice et la polydispersité peut être contrôlée notamment par la réduction de pression dans la buse et aussi par sa géométrie. Par exemple, des nanoparticules de nickel-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), cobalt-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), oxyde de fer-polyéthylèneoxyde quasi monodisperses ont été obtenues à partir de l'expansion d'un précurseur dissous soit dans l'éthanol, soit dans du THF supercritique dans des solutions contenant soit du NaBH₄, soit du LiB(C₂H₅)₃H comme agent réducteur [120]. La même méthode a été utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [121]. La solubilisation du précurseur Cd(NO₃)₂·H₂O dans l'ammoniac supercritique et son expansion dans une solution aqueuse contenant des ions S₂⁻ et du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) a permis l'obtention de nanoparticules de CdS stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [122]. Par un protocole identique, des nanoparticules d'Ag₂S et de PbS stabilisées par du poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) ont été obtenues [121].

La synthèse de nanoparticules de palladium et d'argent stabilisées avec des thiols fluorés a été réalisée entièrement dans du CO₂ supercritique par adaptation du RESS [123]. Ce procédé utilise pleinement les avantages du CO₂ supercritique sur l'environnement, néanmoins, comme précédemment, toutes les espèces mises en jeu doivent être solubles.

Dans l'eau supercritique, la synthèse de nanoparticules de cuivre formées et stabilisées par de l'hexanethiol a été réalisée dans un réacteur fermé. Dans une cellule UV, des tests de stabilité et de solubilité de l'hexanethiol dans l'eau supercritique ont confirmé que la réaction pouvait se dérouler pour des temps de réaction inférieurs à 30 min, à 400°C et 41,3 MPa. En l'absence de thiols, des nanoparticules d'oxyde de cuivre sont synthétisées par hydrolyse. Ceci est expliqué par la compétition entre l'hydrolyse et la réduction par les molécules de thiol qui stoppent la croissance pour produire des nanoparticules monodisperses [124]. Les principales limitations au développement de la synthèse de nanoparticules stabilisées dans l'eau supercritique sont la température et la pression.

IV.3.2 LA DECOMPOSITION THERMIQUE

Les précurseurs sont thermiquement décomposés dans le milieu supercritique. Cependant, peu des stabilisants classiquement utilisés en chimie douce résistent à la température. Ainsi, les deux seuls exemples trouvés dans la littérature, utilisent l'octanol comme stabilisant.

La première synthèse a été mise en œuvre dans un réacteur fermé, avec l'hexane comme solvant. Un précurseur de silicium, le diphénylsilane, a été décomposé à 500°C et 34,5 MPa pendant 15 à 20 minutes. Des nanoparticules de silicium de taille allant de 1,5 à 4 nm ont ainsi pu être obtenues stabilisées par l'octanol [125].

Le deuxième exemple a permis l'obtention de nanocristaux de germanium avec une taille variant de 2 à 4 nm, avec un procédé continu, dans un mélange d'hexane et d'octanol. Les précurseurs, du diphénylgermanium et du tétraéthylgermanium ont été thermolysés entre 400 et 550°C à 20,7 MPa [126].

IV.3.3 LA PRECIPITATION AU SEIN DE MICELLES INVERSES

Dans les fluides supercritiques, non polaires pour la plupart, les microémulsions composées d'eau à l'état liquide dans du CO₂ supercritique sont les plus fréquemment rencontrées. Ces nanogouttelettes permettent la mise en œuvre de composés polaires très peu solubles dans les fluides supercritiques comme les ions. Le rayon moyen de ces gouttelettes d'eau est directement proportionnel au rapport entre la quantité d'eau présente et celle de tensioactif.

Ainsi, la synthèse de nanoparticule de CdS stabilisées avec du perfluoropolyéther d'ammonium a été réalisée dans ces conditions. Dans un réacteur fermé, les ions sulfure sont introduits lentement et la formation de CdS est suivie par spectroscopie UV-visible ; leur taille est estimée à partir de la bande plasmon [127].

De faibles variations de pression et de température en milieux fluides supercritiques induisent des modifications au niveau de leurs propriétés physico-chimiques ; c'est cette propriété qui est généralement utilisée lors de la mise en œuvre de processus physiques ou chimiques en milieux fluides supercritiques. En particulier, pour l'élaboration de nanomatériaux inorganiques par transformation chimique en milieux fluides supercritiques, les caractéristiques des nanomatériaux telles que la taille, la morphologie, la structure et la composition sont contrôlées à partir de la maîtrise des propriétés thermodynamiques du milieu et cinétiques de la réaction chimique mise en œuvre. Ces propriétés sont ajustées à partir de paramètres opératoires dont les plus représentatifs sont la pression, la température, la nature du solvant et/ou du cosolvant, la nature des réactifs et leur concentration, la géométrie

du réacteur, le temps de séjour, etc. Ainsi, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules sans l'ajout d'un agent de fonctionnalisation ; ceci a été illustré par la synthèse de nanopoudres (oxydes, métaux, nitrures, carbure).

Il existe très peu d'articles se rapportant à l'élaboration de nanoparticules fonctionnelles hybrides en milieux fluides supercritiques ; les principales limitations à ce développement sont la température dans l'eau supercritique ou bien la solubilité des agents de stabilisation dans le CO₂ supercritique.

V CONCLUSION

L'intérêt de développer des catalyseurs « semi-hétérogènes » n'est plus à démontrer. Cependant, de nombreux progrès restent à faire sur la compréhension des mécanismes catalytiques les mettant en œuvre. Pour cela, un contrôle de leur caractéristique est nécessaire c'est à dire un contrôle au niveau de la partie inorganique (taille, structure, composition) et celui de leur fonctionnalisation (nature, etc.).

Les méthodes d'élaboration de ces catalyseurs par chimie douce sont très spécifiques dans la mesure où, lors de la synthèse, il faut étudier au cas par cas l'emploi d'agent de stabilisation en fonction de la nature du matériau hybride à élaborer.

Nous avons vu également que l'utilisation des milieux fluides supercritiques, et en particulier du CO₂, est intéressante pour l'obtention de nanomatériaux. Ils permettent, entre autre, un contrôle de la croissance des nanoparticules sans ajout de stabilisants. Ceci a principalement été appliqué à l'élaboration de nanopoudres. En revanche, l'élaboration de nanoparticules hybrides en milieux fluides supercritiques, principalement adaptée des méthodes de chimie douce, est limitée par le développement d'agents de fonctionnalisation solubles dans le CO₂ supercritique.

Cette analyse de la littérature nous a amené à développer deux stratégies pour l'élaboration de nanoparticules fonctionnalisées.

La première approche est proposée pour tirer profit de la possibilité de contrôler la croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques, non pas avec un agent de stabilisation, mais en jouant sur les propriétés thermodynamiques du fluide et sur la cinétique de réaction mise en œuvre. Cette approche consiste ainsi à séparer l'étape de croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques de l'étape de fonctionnalisation à réaliser en solution. Ceci alloue à cette voie d'élaboration de nanoparticules hybrides une grande potentialité tant sur le choix de la nanoparticule inorganique que sur celui de l'agent de fonctionnalisation organique.

Quant à la deuxième approche, elle concernera l'élaboration de nanoparticules hybrides dans le CO₂ supercritique et sera principalement basée sur la non-solubilité des agents de stabilisation dans le milieu, pour s'affranchir des limitations actuelles pour le développement de la synthèse de matériaux fonctionnels dans le CO₂ supercritique.

Ces deux approches sont illustrées dans les parties suivantes par la synthèse de nanoparticules de palladium fonctionnalisées par différents types de molécules organiques en vue de les employer comme catalyseurs « semi-hétérogènes ».

- NOTES -

CHAPITRE 2

ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES : CROISSANCE EN MILIEUX FLUIDES SUPERCRITIQUES ET FONCTIONNALISATION EN SOLUTION

I	INTRODUCTION.....	56
II	PARTIE EXPERIMENTALE.....	58
II.1	LE MONTAGE EXPERIMENTAL.....	58
II.2	LES CONDITIONS EXPERIMENTALES	60
II.3	LES AGENTS DE FONCTIONNALISATION.....	61
III	ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES	65
III.1	VALIDATION DU CONCEPT DE SEPARATION DES ETAPES DE CROISSANCE ET DE FONCTIONNALISATION.....	65
III.2	CARACTERISATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNALISEES.....	68
III.2.1	Influence des parametres expérimentaux sur la taille des nanoparticules.....	68
III.2.2	Analyse par MET haute résolution de la partie inorganique de l'hybride.....	70
III.2.3	Rôle des agents de fonctionnalisation	72
III.2.4	Stabilité et réactivité des nanoparticules de palladium fonctionnelles	75
IV	ETUDE DES AGREGATS DE NANOPARTICULES ET DE LEUR FONCTIONNALISATION.....	80
IV.1	STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES NANOPOUDRES	80
IV.2	FONCTIONNALISATION DES NANOPOUDRES.....	88
IV.2.1	Analyse des propriétés de surface des nanopoudres	88
IV.2.2	Fonctionnalisation des nanopoudres	92
V	CONCLUSION.....	96

I INTRODUCTION

La taille et la morphologie des nanoparticules leur confèrent des propriétés uniques très différentes de celles du matériau massif. Cependant l'utilisation des nanoparticules nécessite l'emploi de stabilisants car elles tendent à minimiser leur énergie de surface par agrégation. Le stabilisant approprié est déterminé généralement vis-à-vis de la nature de l'application envisagée. En catalyse, le stabilisant doit permettre d'éviter tout phénomène d'agrégation qui annulerait le bénéfice de la grande surface spécifique propre aux nano-objets. Dans le même temps, il doit assurer une bonne accessibilité de la surface métallique, siège de la réaction ; il doit permettre de solubiliser la nanoparticule dans la solution où la réaction catalytique est conduite mais également de la récupérer et de la réutiliser. Les travaux de recherche récents tendent à étudier des catalyseurs hétérogènes solubles où l'agent organique de stabilisation doit également permettre d'orienter la sélectivité de la réaction chimique.

Dans ce contexte, l'analyse de la littérature nous a permis de proposer le concept décrit Figure I.1 pour fonctionnaliser des nanoparticules à façon. Le contrôle de la croissance des nanoparticules est assuré par la maîtrise des propriétés thermodynamiques du milieu fluide supercritique et de la cinétique de la réaction chimique mise en jeu. Ensuite les nanoparticules entrent dans un module de fonctionnalisation dans des conditions normales de température et de pression. Dans ce module, le solvant est choisi en fonction de la nature de l'agent de fonctionnalisation et de l'application finale des nanoparticules fonctionnelles.

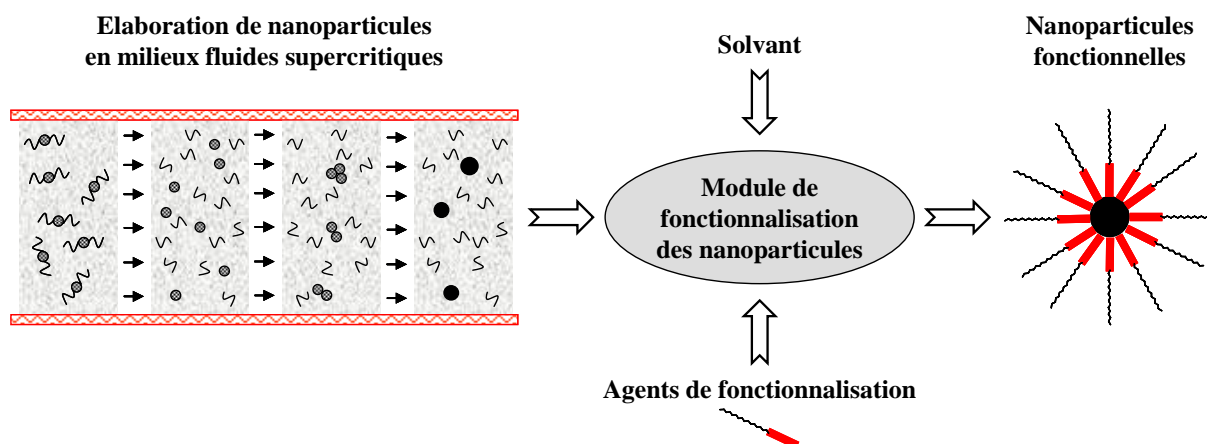


Figure I.1. Concept de séparation des étapes de croissance et de fonctionnalisation.

L'étude de ce nouveau concept d'élaboration de nanoparticules multifonctionnelles doit permettre de s'affranchir des limitations qui ont été décrites précédemment.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons le montage expérimental utilisé qui nous permet de réaliser la croissance de la partie inorganique de la nanoparticule hybride en milieux fluides supercritiques puis de la fonctionnaliser en solution à pression

atmosphérique. L'ensemble des précurseurs métalliques et des agents de stabilisation est présenté.

Dans la deuxième partie, le concept de notre stratégie d'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles est validé avec la synthèse de nanoparticules de palladium fonctionnalisées par un thiol, un copolymère et un liquide ionique. L'effet des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules est regardé.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes réactionnels se déroulant pendant la synthèse et la fonctionnalisation, une étude plus poussée sur la caractérisation et la fonctionnalisation des agrégats de nanoparticules est réalisée dans la dernière partie.

II PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 LE MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé au cours de ce travail de thèse est basé sur celui développé au sein de l'ICMCB depuis 1997 [128-130]. Précédemment, des matériaux nanostructurés (métaux, oxydes ou nitrures) étaient récupérés sous la forme d'une poudre. Afin d'éviter cette agglomération pour l'application en catalyse, l'idée a été de fonctionnaliser les nanoparticules produites en continu avec différents types de stabilisants couramment utilisés de nos jours tels que les thiols et les polymères mais aussi avec un nouveau type de stabilisant apparu ces dernières années, les liquides ioniques [1]. Pour ce faire, un module a été rajouté au procédé de manière à permettre la fonctionnalisation des nanoparticules en solution. Le montage expérimental développé pour valider ce concept est présenté sur la Figure II.1. Toutes les parties du montage sont connectées entre elles à l'aide de tubes haute pression en acier inoxydable d'un diamètre intérieur de 0,16 cm.

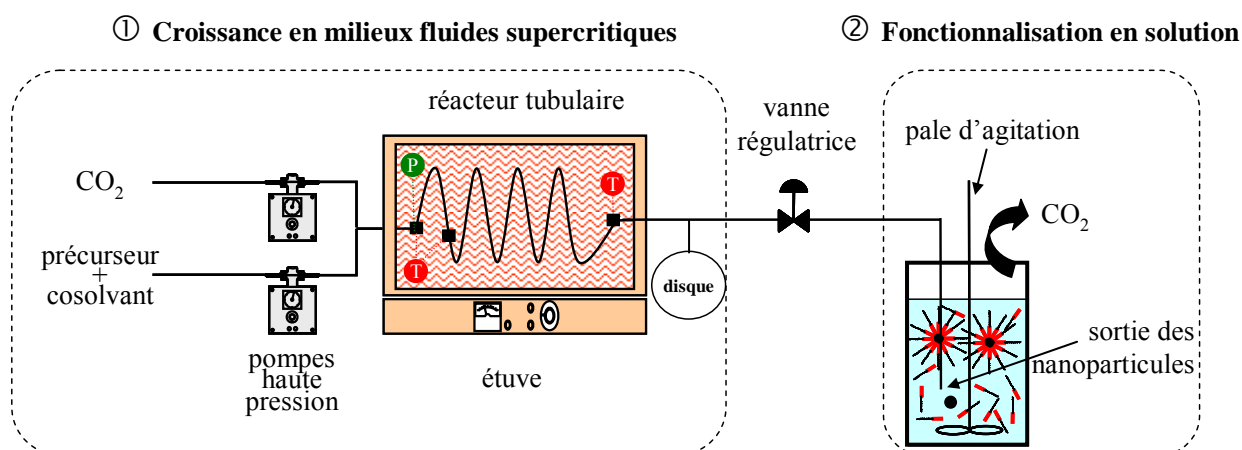


Figure II.1. Montage expérimental pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles.

La partie ① du montage est composée de deux pompes haute-pression, l'une pour injecter le solvant (CO_2), l'autre pour injecter le précurseur métallique solubilisé dans un co-solvant. Le réacteur tubulaire ((1) sur la Figure II.2) où se produit la réaction chimique est maintenu à une pression constante grâce à une vanne régulatrice et à une température constante grâce à une étuve ($T_{\text{max}}=300^\circ\text{C}$) ((2) sur la Figure II.2). Des thermocouples de type K placés au début et à la fin du réacteur permettent de contrôler la température ((3) sur la Figure II.2).

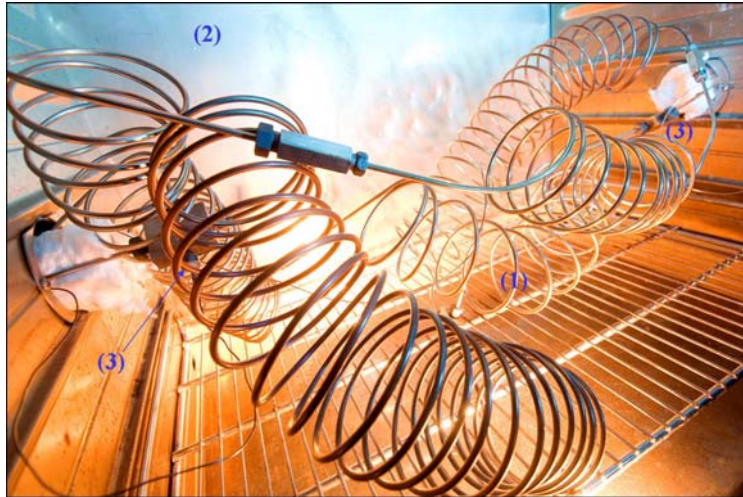


Figure II.2. Photographie du réacteur tubulaire (1) (20 m de longueur) dans l'étuve (2) ; (3) : thermocouples.

En sortie du réacteur, un disque de rupture taré à 40 MPa assure le rôle de soupape de sécurité ((1) sur la Figure II.3). Après la vanne de régulation, le fluide est dirigé dans une enceinte ② ((5) sur la Figure II.3) pour la fonctionnalisation.



Figure II.3. Photographie du module de fonctionnalisation des nanoparticules : (1) : disque de rupture, (2) : vanne de purge, (3) : vanne régulatrice, (4) : tige de la pale d'agitation, (5) : enceinte thermostatée, (6) : tuyau de sortie des nanoparticules, (7) : solution colloïdale, (8) : récupération de la solution, (9) : sortie des vapeurs et des gaz.

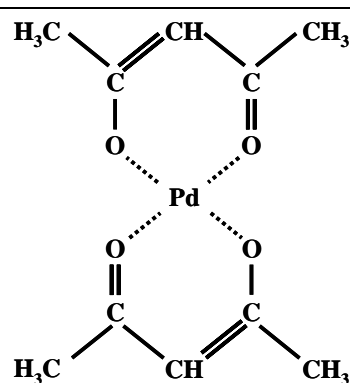
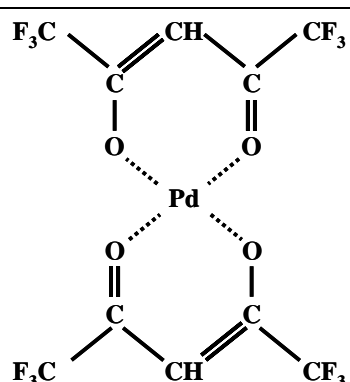
Un tube en inox (6), qui amène les nanoparticules, plonge directement dans une solution qui contient les agents de fonctionnalisation. Le mélange nanoparticules + agents de

fonctionnalisation (7) est rendu homogène par une agitation mécanique (4). Cette solution colloïdale peut être récupérée dans un bécher (8) grâce à un robinet situé en bas de l'enceinte pendant ou à la fin de l'expérience. Le module est organisé de telle manière que les gaz et les vapeurs de solvant sont dirigés vers une hotte aspirante (9). La manipulation des nanoparticules se fait à chaque étape en solution (pas d'inhalation).

II.2 LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

La décomposition thermique de précurseurs métalliques est la réaction chimique mise en œuvre ici pour libérer les atomes de palladium dans le milieu réactionnel. Les différents précurseurs de palladium testés en fonction des conditions expérimentales sont répertoriés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Précurseurs métalliques de palladium utilisés pour l'élaboration des nanoparticules.

Précurseur	Abréviation	Formule
Acétate de palladium (47 % de Pd)	Pd(ac) ₂	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{O} \cdots \text{Pd} \cdots \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
Acétylacétonate de palladium (35 % de Pd)	Pd(acac) ₂	
Trifluoroacétate de palladium (32 % de Pd)	Pd(tfa) ₂	$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} - \text{C} - \text{O} \cdots \text{Pd} \cdots \text{O} - \text{C} - \text{CF}_3 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
Hexafluoroacétylacétonate de palladium (20 % de Pd)	Pd(hfa) ₂	

L'ensemble des essais a été réalisé à 250°C et 20 MPa. Deux concentrations initiales de précurseurs, 3.10^{-4} et $1,3.10^{-3}$ g/g_{solvant} (C₁ et C₂) ainsi que deux temps de séjour, 10 et 400 s (t₁ et t₂) ont été étudiés. Il est à noter que la concentration est ramenée à la quantité de palladium dans le réacteur exprimée par gramme de précurseur par gramme de solvant. La concentration en précurseur est ajustée pour obtenir la même quantité en palladium dans le réacteur.

L'acétone a été choisie comme solvant pour des raisons de solubilité et de stabilité des précurseurs étudiés. Cependant, pour obtenir des temps de séjour très courts de l'ordre de 10 s, nous avons rajouté du CO₂ dans les proportions 70%-30% massique dans l'objectif de limiter la quantité d'acétone utilisée.

Les réacteurs tubulaires utilisés mesurent 2,5 m pour t₁ et 20 m pour t₂. En fonction de l'évolution des coordonnées critiques du mélange CO₂/acétone [131] et des limitations inhérentes au matériel utilisé (température limite de chauffage dans l'étuve de 300°C), nous avons choisi de travailler à 250°C et 20 MPa. L'ensemble des conditions expérimentales étudiées à T=250°C et p=20 MPa est reporté Tableau II.2.

Tableau II.2. Conditions expérimentales étudiées à T=250°C et p=20MPa.

Concentration en palladium dans le réacteur (g/g _{solvant})		Temps de séjour (s)		Milieu supercritique	
C ₁	$1,4.10^{-4}$	t ₁	10	CO ₂ /acétone	70%-30% en masse
C ₂	$6,1.10^{-3}$	t ₂	400	acétone	100%


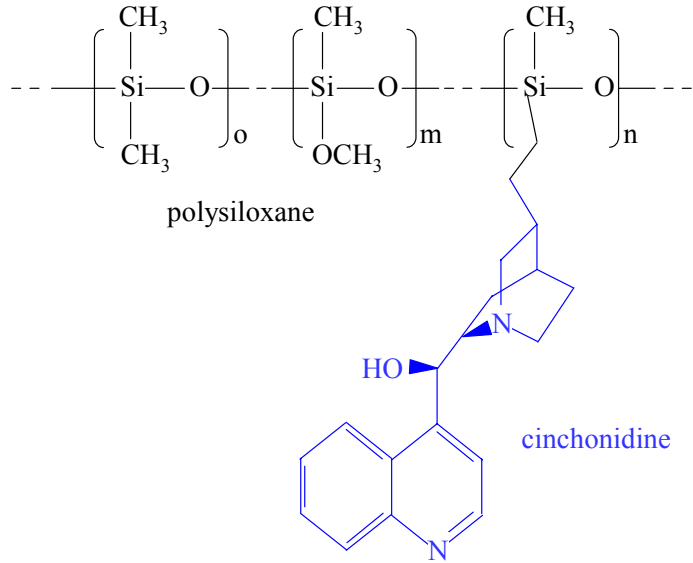
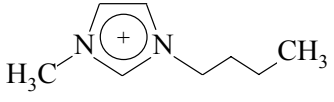
Dans ces conditions de pression et température, pour un rapport massique de 70% en CO₂ et 30% en acétone et pour l'acétone pur, les masses volumiques estimées avec le logiciel PROPHY sont respectivement de 240 kg.m⁻³ et 420 kg.m⁻³ [132].

II.3 LES AGENTS DE FONCTIONNALISATION

Trois types d'agents de stabilisation ont été sélectionnés : un thiol, un polymère et un liquide ionique; ils sont présentés dans le Tableau II.3.

Le thiol a été choisi comme agent de fonctionnalisation de référence. Le copolymère est un agent de fonctionnalisation nouveau, développé pour induire de la sélectivité sur une réaction chimique ; il s'agit du type de molécules qui est aujourd'hui synthétisé pour le développement de catalyseurs « semi-hétérogènes ». Quant au liquide ionique, il représente un milieu réactionnel considéré comme propre, de plus en plus étudié pour mettre en place des réactions de catalyse.

Tableau II.3. Les trois molécules utilisées pour fonctionnaliser les nanoparticules de palladium.

Nom	Formule
Décanethiol perfluoré	
Copolymère	 <p>polysiloxane</p> <p>cinchonidine</p>
Liquide ionique (BMIMPF ₆)	 PF ₆ ⁻

Le copolymère a été synthétisé au laboratoire « Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique et Photochimique » (IMRCP) de Toulouse. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une étude plus large visant à comprendre l'influence du couple chiralité/nature du stabilisant (tensioactifs, polymères, polymères hyperbranchés, dendrimères) sur des réactions catalytiques [133, 134].

L'objectif est d'élaborer des nanoparticules de palladium fonctionnelles pour étudier une réaction de catalyse asymétrique. Pour cela, la cinchonidine greffée sur une chaîne polymère va interagir avec la nanoparticule et induire une énantiométrie avec sa fonction chirale dans le mécanisme de catalyse. La cinchonidine est couramment employée en catalyse asymétrique du fait de l'insaturation à l'extrémité de son squelette qui permet des réactions de greffages simples à mettre en œuvre. Au niveau de la surface des nanoparticules, l'interaction est supposée se faire par π -stacking et/ou au niveau des atomes d'azote du cycle aromatique de la cinchonidine.

La cinchonidine est greffée sur des chaînes de polysiloxane, qui possèdent une grande liberté conformationnelle grâce à leur motif Si-O. Ainsi ce polymère ne va pas gêner les interactions

Les systèmes nanoparticules de palladium-BMIMPF₆ sont testés avec la réaction de Heck entre l'iodobenzène et le styrène pour la synthèse du trans-stilbène (Figure II.5).

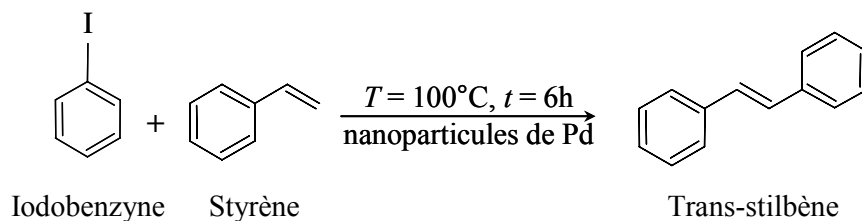


Figure II.5. Réaction de Heck entre l'iodobenzène et le styrène.

Quant aux systèmes nanoparticules de palladium - thiol, des tests de catalyse ont été réalisés sur les réactions d'hydrogénation (Figure II.4) et de Heck (Figure II.5). Le décanethiol fluoré a une longueur de 1,5 nm lorsqu'il est complètement déplié.

Ainsi, nous avons développé un montage expérimental qui permet de coupler la chimie en milieux fluides supercritiques et la chimie en solution. Le contrôle de la partie inorganique se fait alors par le biais des fluides supercritiques dans la première partie du montage ① et le contrôle de la fonctionnalisation dans le module ② en solution. Cette stratégie induit une grande flexibilité au niveau du choix de la partie inorganique et du stabilisant.

III ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES

Dans cette partie, après avoir validé le concept de séparation entre la croissance en milieux fluides supercritiques et la fonctionnalisation en solution, nous avons testé l'influence de la concentration en précurseur dans le réacteur, du temps de séjour et de la nature du précurseur sur les caractéristiques des nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec trois types d'agents de fonctionnalisation (thiol, copolymère et liquide ionique). Les solutions colloïdales obtenues ont été analysées par MET. Malheureusement, du fait de la position de la bande plasmon du palladium dans l'UV [136], la spectroscopie UV-visible n'a pas pu être utilisée comme technique d'analyse.

Après une étude de la structure de ces nanoparticules par MET haute résolution, la stabilité et la réactivité de ces nanoparticules hétérogènes solubles ont été étudiées en solution grâce aux mesures de Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) et aux essais de catalyse.

III.1 VALIDATION DU CONCEPT DE SEPARATION DES ETAPES DE CROISSANCE ET DE FONCTIONNALISATION

La démarche suivie pour valider notre concept est décrite sur la Figure III.1. Nous avons comparé les résultats obtenus sur les caractéristiques des nano-objets avec et sans agents de stabilisation dans l'enceinte de fonctionnalisation.

Suite à la croissance des nanoparticules de palladium en milieux fluides supercritiques, leur mise en solution en présence d'un agent de stabilisation (ici le décanethiol perfluoré solubilisé dans l'acétone) permet d'obtenir des nanoparticules stabilisées comme le montre l'image de MET en bas à gauche de la Figure III.1. En l'absence de l'agent de stabilisation, nous observons la formation d'un agrégat de nanoparticules sur le cliché de MET en bas à droite de la Figure III.1.

Cet essai permet de valider le concept proposé, en l'occurrence faire croître les nanoparticules en milieux fluides supercritiques et les fonctionnaliser en solution.

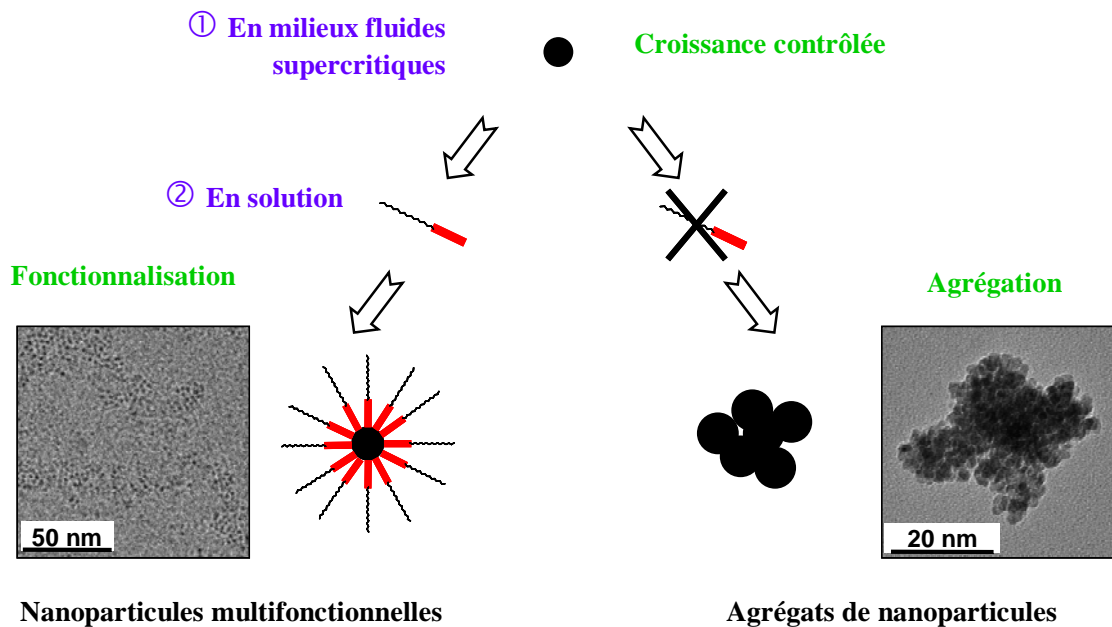
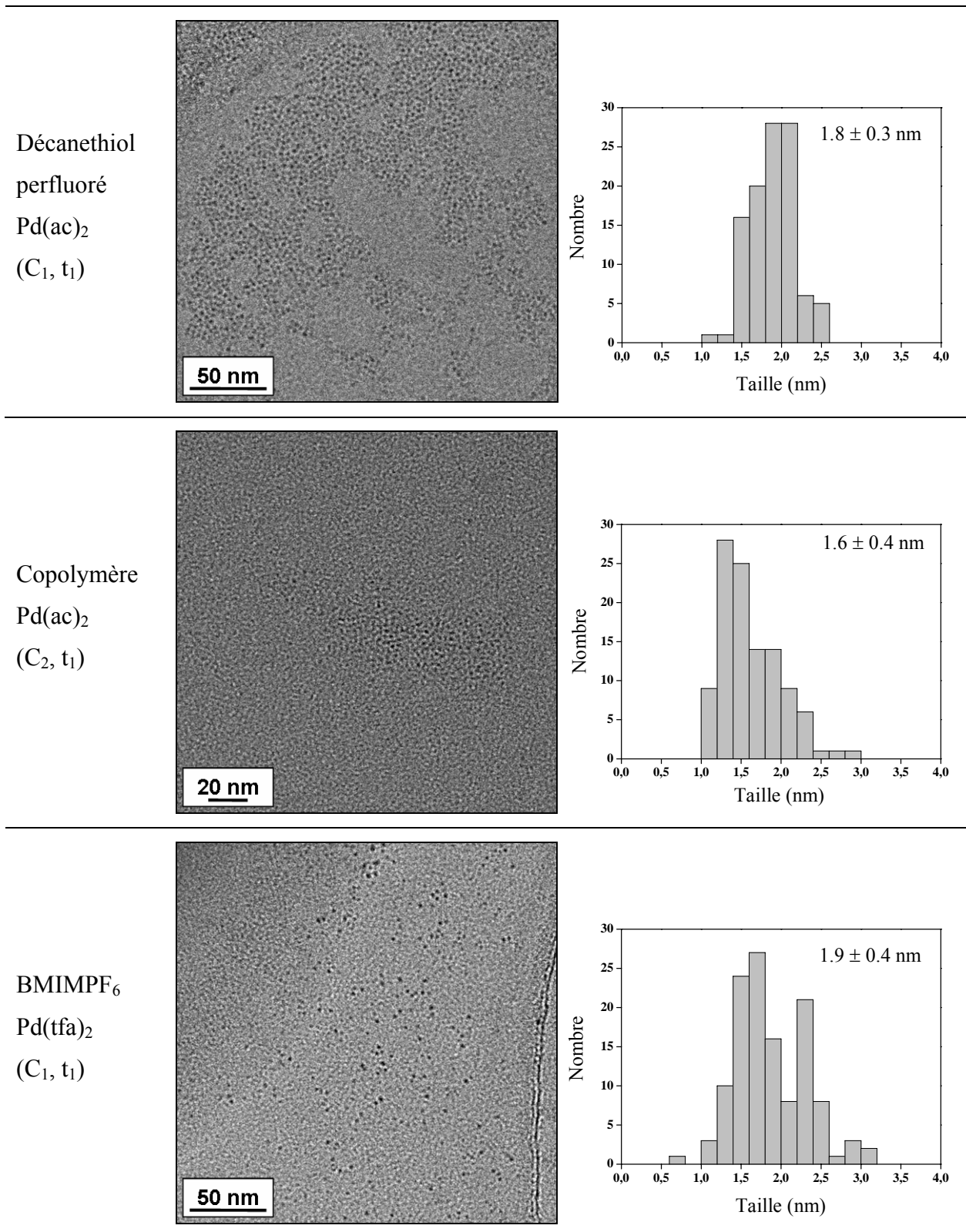


Figure III.1. Validation du concept : obtention de nanoparticules fonctionnelles ou d'agrégats de nanoparticules en fonction de l'ajout ou non d'agents de stabilisation dans le module de fonctionnalisation en solution.

Nous présentons dans le Tableau III.1 la validation de notre approche avec l'ensemble des agents de fonctionnalisation utilisés au cours de ce travail (décane-thiol perfluoré, copolymère et liquide ionique) ; il s'agit de trois clichés de MET des nanoparticules de palladium stabilisées par les trois types d'agent de stabilisation ainsi que les distributions en taille correspondantes. Nous obtenons pour les trois cas des nanoparticules de palladium stabilisées avec des tailles comprises entre 1,6 et 1,9 nm et des distributions en taille relativement étroites de 0,4 nm. La similitude des tailles des nanoparticules de palladium pour les trois systèmes montre, d'une part la reproductibilité de l'étape de croissance en milieux fluides supercritiques mais également que, suite à l'étape de croissance, la fonctionnalisation est effective pour les trois agents de fonctionnalisation étudiés.

Tableau III.2. Image de MET et distribution en taille de nanoparticules de palladium fonctionnelles.



Dans la suite de ce chapitre, nous allons tout d'abord caractériser les propriétés des nanoparticules hybrides avec une étude de l'influence des principaux paramètres du procédé. Ensuite, pour mieux appréhender les étapes de croissance et celles de fonctionnalisation, nous analyserons, en détail, les caractéristiques des agrégats formés en l'absence d'agents de

fonctionnalisation ; puis nous étudierons la mise en solution de ces agrégats en présence des différents agents de fonctionnalisation.

III.2 CARACTERISATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNALISEES

Une étude systématique a été réalisée pour analyser l'effet de la nature et concentration en précurseur et du temps de séjour sur la taille des nanoparticules de palladium fonctionnelles. Une goutte de chaque solution colloïdale a été déposée directement en fin de synthèse sur une grille appropriée pour la caractérisation par MET.

III.2.1 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA TAILLE DES NANOPARTICULES

Les résultats concernant l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les tailles des nanoparticules de palladium, mesurées manuellement sur 150 particules en moyenne, sont reportés dans le Tableau III.3.

Les nanoparticules de palladium stabilisées obtenues possèdent des tailles comprises entre 1,6 et 2,7 nm. Les dispersions sur ces mesures, entre 15 et 25 %, sont très faibles étant donné la gamme de taille considérée. Sur l'ensemble des clichés de MET de tous les échantillons, nous observons des nanoparticules de palladium isolées et ainsi stabilisées par l'agent de stabilisation concerné. Cependant, cette étude de l'influence des paramètres (nature et concentration, précurseur, temps de séjour) sur la taille des nanoparticules de palladium ne montre pas de tendance nette se profiler.

Tout d'abord, il n'y a pas d'influence de la nature du précurseur sur la taille. Un résultat plus inattendu concerne le fait qu'il n'y a pas d'influence significative de la concentration en précurseur et du temps de séjour sur la taille des nanoparticules dans notre gamme expérimentale.

Tableau III.3. Taille des nanoparticules de palladium fonctionnalisées en fonction de la concentration, du temps de séjour et du précurseur utilisé
($C_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ g/g_{solvant}, $C_2 = 6,1 \cdot 10^{-3}$ g/g_{solvant}, $t_1 = 10$ s, $t_2 = 400$ s).

Agent de fonctionnalisation	C	t ₁	t ₂	Précurseur
Décane-thiol perfluoré	C ₁	1,8 ± 0,3 nm	2,3 ± 0,4 nm	Pd(ac) ₂
	C ₂	2,4 ± 0,6 nm	2,7 ± 0,6 nm	
	C ₁	2,2 ± 0,5 nm	2,3 ± 0,5 nm	Pd(acac) ₂
	C ₂	2,0 ± 0,4 nm	2,3 ± 0,5 nm	
	C ₁	2,0 ± 0,3 nm	2,1 ± 0,6 nm	Pd(tfa) ₂
	C ₂	2,1 ± 0,4 nm	2,3 ± 0,6 nm	
	C ₁	2,3 ± 0,4 nm	-	Pd(hfa) ₂
	C ₂	2,2 ± 0,5 nm	-	
Copolymère	C ₁	1,7 ± 0,5 nm	1,8 ± 0,5 nm	Pd(ac) ₂
	C ₂	1,6 ± 0,6 nm	1,8 ± 0,4 nm	
	C ₁	2,3 ± 0,5 nm	2,3 ± 0,5 nm	Pd(acac) ₂
	C ₂	2,3 ± 0,4 nm	1,9 ± 0,4 nm	
	C ₁	2,1 ± 0,5 nm	2,2 ± 0,5 nm	Pd(tfa) ₂
	C ₂	2,0 ± 0,5 nm	2,1 ± 0,6 nm	
	C ₁	1,6 ± 0,5 nm	-	Pd(hfa) ₂
	C ₂	1,9 ± 0,4 nm	-	
Liquide ionique BMIMPF ₆	C ₁	1,9 ± 0,5 nm	2,2 ± 0,6 nm	Pd(ac) ₂
	C ₂	2,1 ± 0,4 nm	2,4 ± 0,4 nm	
	C ₁	1,8 ± 0,5 nm	1,9 ± 0,5 nm	Pd(acac) ₂
	C ₂	2,8 ± 0,6 nm	2,1 ± 0,5 nm	
	C ₁	1,9 ± 0,4 nm	2,0 ± 0,5 nm	Pd(tfa) ₂
	C ₂	2,7 ± 0,5 nm	1,7 ± 0,4 nm	
	C ₁	2,6 ± 0,5 nm	-	Pd(hfa) ₂
	C ₂	1,9 ± 0,4 nm	-	

En effet, comme décrit dans la partie bibliographique, de nombreux travaux montrent la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules en jouant avec la concentration en précurseur et le temps de séjour dans le réacteur. Ce résultat a été illustré dernièrement sur la croissance contrôlée de nanoparticules de cuivre entre 5 et 17 nm [137].

Le résultat observé avec le palladium peut s'expliquer par une cinétique de la réaction de décomposition thermique des précurseurs extrêmement rapide ; cette réaction est probablement autocatalysée par les nanoparticules de palladium elle-même. Ceci signifie que les précurseurs sont décomposés thermiquement dans les premières tranches du réacteur et ainsi il n'y a pas d'influence significative de la concentration et du temps de séjour. De plus, des cinétiques de réaction rapide associées à des cinétiques de germination homogène rapide, caractéristique des milieux fluides supercritiques, permettent d'expliquer la formation de

nanoparticules de palladium de petites tailles, de 2 nm de diamètre en moyenne avec des distributions en taille étroites comprises entre 15 et 25 %.

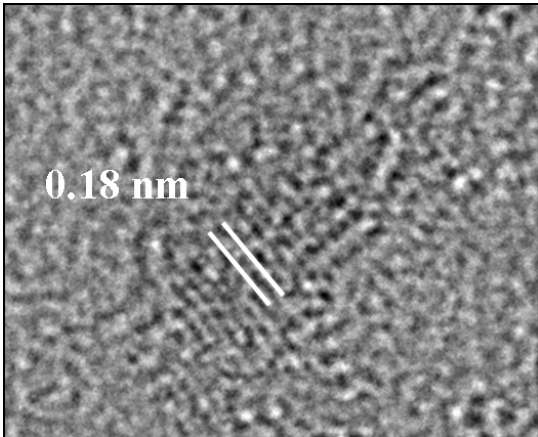
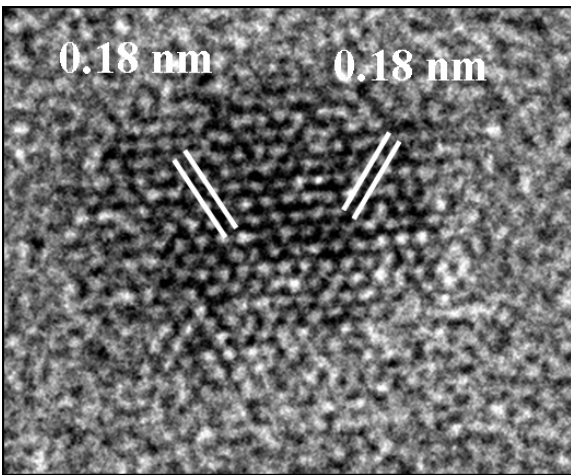
III.2.2 ANALYSE PAR MET HAUTE RESOLUTION DE LA PARTIE INORGANIQUE DE L'HYBRIDE

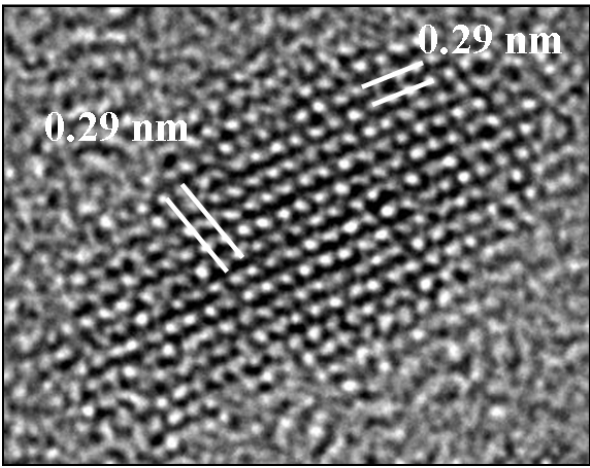
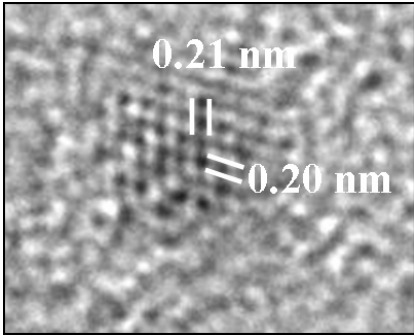
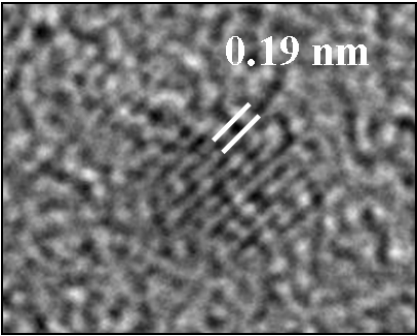
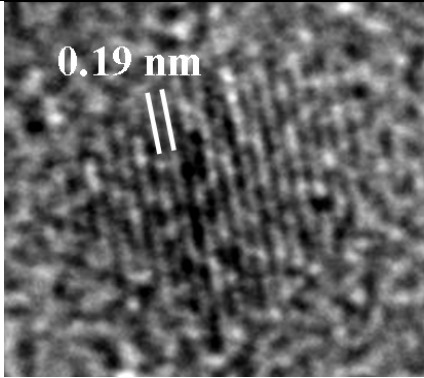
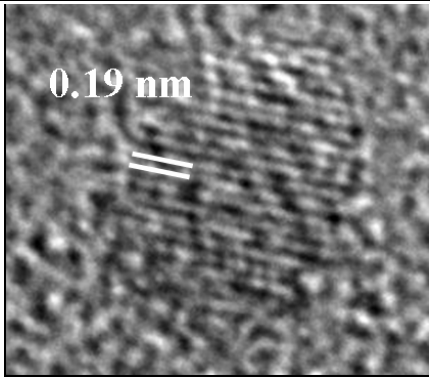
Compte tenu des échantillons obtenus, la MET haute résolution s'est avérée être la meilleure technique de caractérisation des nanoparticules inorganiques de palladium.

Une analyse par MET haute résolution a été réalisée sur des nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec le liquide ionique et le copolymère pour les quatre précurseurs initiaux.

Les images de MET haute résolution pour les nanoparticules fonctionnalisées avec le copolymère et le liquide ionique sont reportées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4. Image de MET haute résolution de nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec le copolymère et le liquide ionique BMIMPF₆.

Pd(ac) ₂ Copolymère	
Pd(ac) ₂ BMIMPF ₆	

<p>Pd(acac)₂ BMIMPF₆</p>		
<p>Pd(tfa)₂ BMIMPF₆</p>		
<p>Pd(hfa)₂ BMIMPF₆</p>		

Les observations de MET haute résolution sur les nanoparticules stabilisées dans le liquide ionique obtenues par décomposition du Pd(ac)₂ (également avec le copolymère), Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂, sont des nanoparticules de palladium de structure cubique à faces centrées. En effet, les distances de 0,18 nm et 0,20-0,21 nm correspondent aux distances interréticulaires entre les plans (200) et (111) du palladium [7, 138]. En revanche, pour les nanoparticules obtenues à partir du Pd(acac)₂, les distances mesurées de 0,29 nm ne correspondent pas à du palladium. Des analyses EDS réalisées sur ces échantillons ont montrées la présence de palladium sur l'ensemble des grilles. Nous envisageons à ce stade une insertion d'atomes dans la maille de palladium. Dans cet échantillon, ce ne peut être que des atomes de carbone, oxygène ou hydrogène apportés dans le milieu par les solvants et précurseurs pour former un carbure, un oxyde ou un hydrure. Il semble que la distance de 0,29 nm corresponde à un hydrure de palladium, le Pd_{1,5}H₂ [139].

III.2.3 ROLE DES AGENTS DE FONCTIONNALISATION

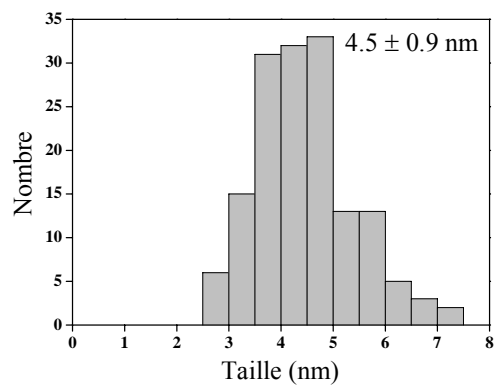
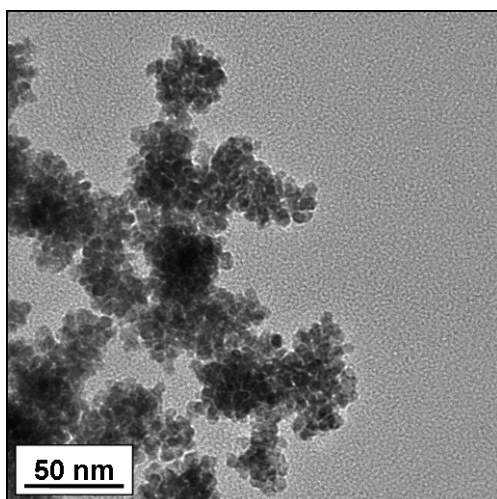
Le rôle joué par les agents de fonctionnalisation (décane-thiol perfluoré, copolymère, liquide ionique) a été mis en évidence par une étude comparative en réalisant des essais sans stabilisant pour les différents paramètres expérimentaux (Tableau III.5). Les clichés de MET correspondant sont présentés dans le Tableau III.6.

Tableau III.5. Taille en nanomètre des nanoparticules de palladium sans agent de fonctionnalisation en fonction de la concentration, du temps de séjour et du précurseur utilisé. Comparaison avec les tailles mesurées en MET pour les nanoparticules fonctionnalisées par les thiols.

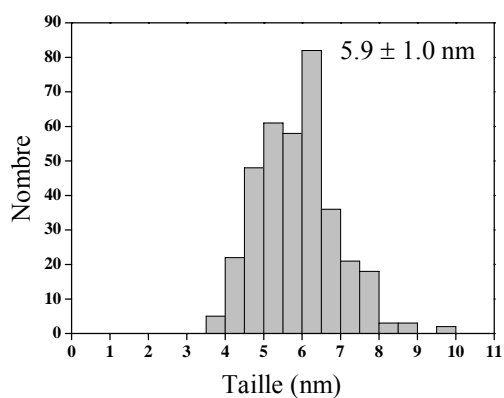
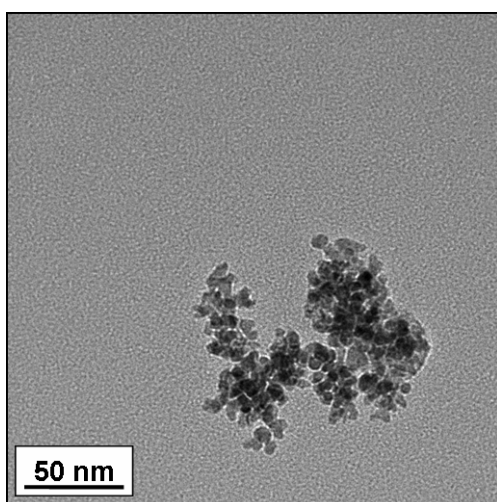
C	Nanoparticule sans agent de fonctionnalisation		Nanoparticules fonctionnalisées par les thiols		Précurseur
	t ₁	t ₂	t ₁	t ₂	
C ₁	4,5 ± 0,9	4,7 ± 0,9	1,8 ± 0,3	2,3 ± 0,4	Pd(ac) ₂
C ₂	4,5 ± 0,9	4,8 ± 1,0	2,4 ± 0,6	2,7 ± 0,6	
C ₂	5,9 ± 1,0	6,0 ± 1,1	2,3 ± 0,4	1,9 ± 0,4	Pd(acac) ₂
C ₂	3,2 ± 0,7	3,3 ± 0,9	2,1 ± 0,4	2,3 ± 0,6	Pd(tfa) ₂
C ₂	5,2 ± 1,1	5,3 ± 1,3	2,2 ± 0,5	-	Pd(hfa) ₂

Tableau III.6. Image de MET et distribution en taille de nanoparticules de palladium non fonctionnalisées.

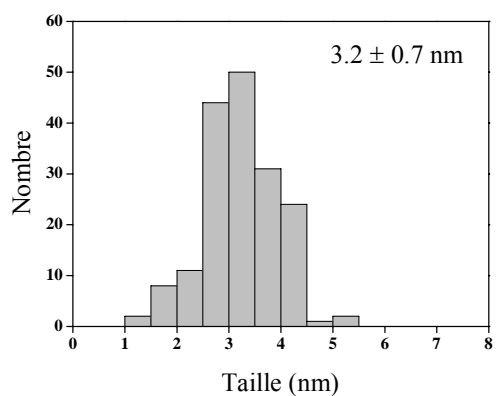
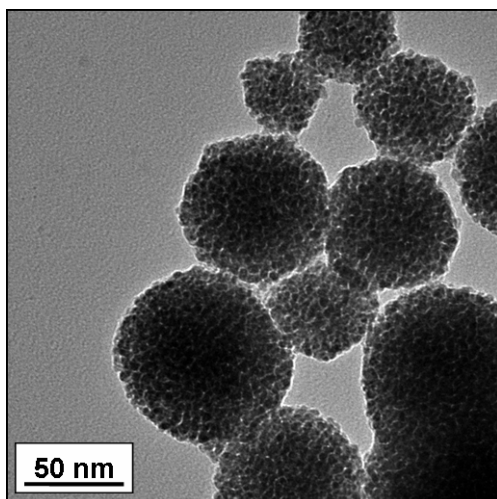
Pd(ac)₂
(C₂, t₁)



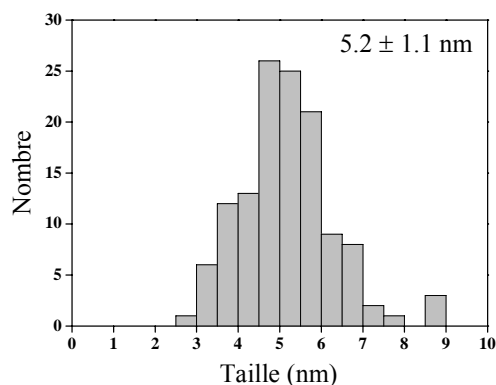
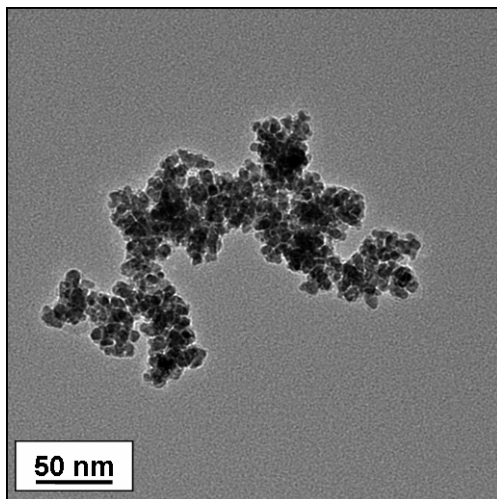
Pd(acac)₂
(C₂, t₁)



Pd(tfa)₂
(C₂, t₁)



Pd(hfa)₂
(C₂, t₁)



Nous observons la formation d'agrégats dans l'enceinte de récupération des nanoparticules en l'absence d'agent de fonctionnalisation. Les nanoparticules composant les agrégats sont de taille plus importante que dans le cas où elles sont stabilisées pour les mêmes conditions expérimentales (Tableau III.5). Tout en confirmant les explications données au paragraphe II.1 ce résultat met en évidence la réactivité des nanoparticules de palladium de 2 nm obtenues suite à l'étape de croissance en milieux fluides supercritiques. En effet, en l'absence d'agent de fonctionnalisation, les nanoparticules continuent de croître par coalescence dans l'enceinte de fonctionnalisation de 2 nm pour atteindre des tailles comprises entre 3,2 et 5,9 nm.

Le temps de séjour et la concentration n'ont aucune influence sur la taille finale des nanoparticules constituant les agrégats. Cependant, la nature du précurseur initial semble jouer un rôle : les nanoparticules issues de la décomposition des acétates sont plus petites que celles issues de la décomposition des acétylacétonates.

Nous observons également une influence de la nature du précurseur sur la morphologie des agrégats. La décomposition thermique des précurseurs Pd(ac)₂, Pd(acac)₂ et Pd(hfa)₂ en l'absence d'agents de fonctionnalisation, conduit à l'obtention d'agrégats avec des architectures de type fractal ; avec la décomposition thermique du Pd(tfa)₂ les nanoparticules s'organisent sous la forme de sphères. La nature de la partie organique du précurseur de palladium a une influence sur la croissance des particules dans l'enceinte de fonctionnalisation et sur la morphologie des agrégats.

Cette étude comparative confirme qu'en l'absence des molécules organiques ajoutées dans l'enceinte (décane-thiol perfluoré, copolymère, liquide ionique), nous avons agrégation entre les particules ; ces molécules jouent bien le rôle d'agent de fonctionnalisation pour les nanoparticules qui sortent du réacteur de croissance en milieux fluides supercritiques. En l'absence d'agent de fonctionnalisation, la nature de la partie organique du précurseur de

palladium joue un rôle sur la croissance des nanoparticules dans l'enceinte de fonctionnalisation et sur l'organisation des agrégats de nanoparticules.

III.2.4 STABILITE ET REACTIVITE DES NANOPARTICULES DE PALLADIUM FONCTIONNELLES

La stabilité des nanoparticules de palladium fonctionnelles a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Cette méthode permet de déterminer le diamètre hydrodynamique moyen des objets hybrides nanoparticule + stabilisant mais aussi de suivre leur cinétique de floculation. La taille moyenne du diamètre hydrodynamique et l'erreur sur la mesure sont déterminées par des accumulations de 10 mesures. Les variations de l'intensité de la lumière diffusée sont mesurées dans l'acétone pour les nanoparticules fonctionnalisées avec le thiol et le polymère. Pour les nanoparticules fonctionnalisées avec le liquide ionique, les mesures sont réalisées dans le BMIMPF₆ pur. Nous nous sommes assurés que le thiol, le polymère et le liquide ionique n'induisaient aucun signal résiduel (pas d'organisation de ces molécules entre elles). Les données nécessaires à l'exploitation des résultats de mesure sont présentées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7. Données pour l'exploitation des données de DDL (cP=centipoise).

Solvant	Indice de réfraction	Viscosité à 25°C (cP)
BMIMPF ₆	1.41	244,6*
Acétone	1.36	0.316

* mesuré avec un rhéomètre (Advanced Rheometer AR1000 TA).

Les résultats concernant l'étude par DLL du comportement en solution des nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec le BMIMPF₆ (C₂, t₁, Pd(ac)₂) de taille 2,1 ± 0,4 nm (MET) sont présentés Figure III.2.

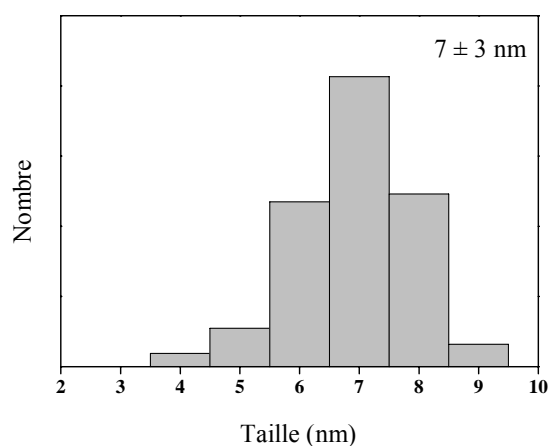


Figure III.2. Distribution des tailles en nombre déterminée à partir des données de DDL pour des nanoparticules fonctionnalisées avec le BMIMPF₆ (C₂, t₁, Pd(ac)₂) (taille_{MET} = 2,1 ± 0,4 nm).

Le diamètre hydrodynamique mesuré des nanoparticules de palladium fonctionnalisées dans du BMIMPF₆ est de 7 ± 3 nm. Ce résultat est bien en accord avec les tailles de 2,1 ± 0,4 nm mesurées par MET. En effet, nous retrouvons en DDL le diamètre correspondant à 2 molécules de BMIMPF₆ de taille 1,5 à 2 nm environ avec les contre ions autour d'une nanoparticule de 2 nm de diamètre.

De la même façon que pour l'exemple ci-dessus, le comportement en solution de nanoparticules de palladium a été étudié pour les échantillons élaborés dans les conditions C₂ et t₁ à partir des autres précurseurs et avec l'ensemble des agents de stabilisation. Les observations concernant leur taille mesurée en DDL, leur stabilité dans le temps et la facilité de leur « redispersion » sont présentées dans le Tableau III.8.

Dans le temps, une solution colloïdale évolue et peut être caractérisée par deux termes : la stabilité et la « redispersion ». La stabilité signifie que la solution colloïdale n'évolue pas et doit être associée à un temps. Si les nanoparticules s'agrègent entre elles et décantent, on introduit la notion de « redispersion », soit par simple agitation (« redispersion » facile et très facile), soit à l'aide d'ultrasons (redispersion difficile).

Tableau III.8. Résultats de DDL, stabilité des colloïdes, « redispersion » pour les nanoparticules de palladium (C_2 , t_1).

Agent de fonctionnalisation	précurseur	Taille MET (nm)	Taille DDL (nm)	Stabilité	« Redispersion »
Décane-thiol perfluoré	$Pd(ac)_2$	$2,4 \pm 0,6$	10 ± 2	stable	-
	$Pd(acac)_2$	$2,0 \pm 0,4$	9 ± 1	stable	-
	$Pd(tfa)_2$	$2,1 \pm 0,4$	16 ± 4	décantation	facile
	$Pd(hfa)_2$	$2,2 \pm 0,5$	16 ± 2	décantation	facile
Copolymère	$Pd(ac)_2$	$1,6 \pm 0,6$	-	décantation	difficile
	$Pd(acac)_2$	$2,3 \pm 0,4$	12 ± 4	stable	-
	$Pd(tfa)_2$	$2,0 \pm 0,5$	800	décantation	difficile
	$Pd(hfa)_2$	$1,9 \pm 0,4$	17 ± 2	stable	-
Liquide ionique BMIMPF ₆	$Pd(ac)_2$	$2,1 \pm 0,4$	7 ± 4	décantation	très facile
	$Pd(acac)_2$	$2,8 \pm 0,6$	5 ± 3	décantation	très facile
	$Pd(tfa)_2$	$2,7 \pm 0,5$	5 ± 3	décantation	très facile
	$Pd(hfa)_2$	$1,9 \pm 0,4$	5 ± 3	décantation	très facile

Pour les nanoparticules stabilisées par le décane-thiol perfluoré, les nanoparticules obtenues à partir des précurseurs non fluorés sont très stables (plus d'un an). En revanche pour celles obtenues à partir des précurseurs fluorés, nous observons une décantation et ces particules sont facilement « redispersables ». Ces résultats pourraient s'expliquer par un écrantage du résidu organique entre le système nanoparticule + décane-thiol et l'acétone.

Pour les nanoparticules stabilisées par le copolymère, nous avons deux types de comportement en fonction de la nature du précurseur : les nanoparticules obtenues à partir des acétylacétones (fluorés ou non) sont stables alors qu'il est difficile de disperser celles élaborées à partir des acétates (fluorés ou non). Il est envisageable que la présence des acétates, sous forme acide acétique ou trifluoro acide acétique, acidifie le milieu ce qui pourrait endommager irréversiblement le copolymère [140].

Quant aux nanoparticules stabilisées par le liquide ionique, elles décantent très rapidement, mais sont très facilement « redispersables ». Un suivi cinétique de l'évolution sur un échantillon a été réalisé par une série de 10 mesures toutes les heures. Au bout de 8 heures, les objets ont grossi jusqu'à 35 nm. Un phénomène de décantation est alors observé. Après redispersion par simple agitation, nous retrouvons en DDL la taille initiale. Pour ce type d'échantillon, sachant que l'interaction entre les molécules de liquide ionique est plus favorable que l'interaction entre le BMIMPF₆ et les molécules d'acétone, c'est certainement la présence de traces d'acétone qui provoque leur décantation. Les nanoparticules sont néanmoins bien stabilisées par le BMIMPF₆ puisqu'elles sont très facilement « redispersables ». La partie organique du précurseur ne semble pas avoir d'influence dans ce cas précis.

Suite à cette étude par DDL, nous pouvons dire que nos nanoparticules sont bien stabilisées par les agents de fonctionnalisation utilisés. En fonction de la nature de l'agent de stabilisation, il peut y avoir un effet de la présence de la partie organique du précurseur de palladium en solution sur la stabilité des colloïdes. Ce problème pourra être évité en utilisant le CO₂ comme solvant ; le CO₂ ne polluera pas la solution dans laquelle sont stabilisées les nanoparticules et pourra également extraire le résidu organique produit par la réaction de décomposition thermique des précurseurs de palladium.

En complément de l'étude de la stabilité des colloïdes, l'activité catalytique des différents échantillons a été évaluée dans le cadre de notre collaboration avec l'IMRCP. Par rapport aux objectifs de la thèse, il ne s'agit pas de réaliser une étude précise des propriétés catalytiques de nos systèmes ; il s'agit juste de comparer leurs performances par rapport aux données de la littérature. La catalyse peut être considérée comme un outil de caractérisation, visant à confirmer que les nanoparticules sont bien fonctionnelles.

Les nanoparticules fonctionnalisées avec des thiols ont été testées sur les réactions d'hydrogénation et de Heck, avec le polymère sur la réaction d'hydrogénation et avec le liquide ionique sur la réaction de Heck (Figure II.4 et Figure II.5).

Les nanoparticules fonctionnalisées par les thiols ne montrent aucune activité catalytique, ce qui est en accord avec les données de la littérature. En effet, la forte interaction entre la fonction thiol et la surface des nanoparticules a tendance à passiver la surface vis-à-vis de l'application catalytique [141]. Pour les nanoparticules fonctionnalisées par le copolymère et le liquide ionique, l'activité catalytique est assez faible. Ces résultats sont également en accord avec les données de la littérature. Pour les nanoparticules stabilisées avec le copolymère, la formation d'agrégats au cours de la réaction catalytique limite l'interaction entre la partie active en catalyse et les réactifs [142].

Les tests catalytiques réalisés avec les nanoparticules confirment à nouveau que nous avons bien fonctionnalisé les nanoparticules de palladium avec les différents agents de fonctionnalisation utilisés.

Pour conclure ce paragraphe, l'approche originale mise en place au cours de ces travaux de recherche permet d'élaborer des nanoparticules fonctionnalisées stables dans le temps. Nous avons montré qu'il est possible de découpler la croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques de leur fonctionnalisation en solution, et ceci avec trois systèmes (nanoparticules de palladium fonctionnalisées par des thiols, un copolymère et un solvant ionique). Outre la stabilité des colloïdes formés, il est intéressant de souligner la distribution

étroite des nanoparticules obtenues, ce qui est une des caractéristiques de l'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques.

La partie organique issue de la décomposition thermique des précurseurs joue un rôle au niveau de la structure et de la stabilité des nanoparticules fonctionnelles. Pour les agrégats formés en absence d'agent de stabilisation dans le module, le précurseur initial a aussi une influence sur la croissance des nanoparticules constituant les agrégats et sur leur morphologie.

Une évolution possible de notre voie d'élaboration de nanoparticules hybrides serait de n'utiliser que le CO₂ supercritique comme solvant. Tout d'abord, le CO₂ permettra de travailler plus bas en température (la température critique du CO₂ est inférieure à celle de l'acétone) et d'avoir ainsi un meilleur contrôle sur la cinétique de la réaction de décomposition des précurseurs de palladium pour mieux contrôler la taille des nanoparticules. De plus, il pourra également extraire le résidu organique produit par la réaction de décomposition thermique des précurseurs de palladium.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de croissance et de fonctionnalisation, nous avons analysé, d'une part les caractéristiques des nanoparticules non-fonctionnalisées récupérées sous la forme de nanopoudre (par les méthodes classiques des matériaux pulvérulents) et d'autre part, la fonctionnalisation de ces agrégats par les différents agents de stabilisation utilisés au cours de ce projet.

IV ETUDE DES AGREGATS DE NANOPARTICULES ET DE LEUR FONCTIONNALISATION

Cette partie est consacrée à l'étude des nanoparticules non-fonctionnalisées. Les nanoparticules sont récupérées en solution dans le module de fonctionnalisation sans agent de stabilisation. Les nanoparticules élaborées en milieu supercritique s'agrègent et croissent en solution pour donner des agrégats de nanoparticules (paragraphe II.2.3). Ces agrégats sont récupérés en solution puis filtrés, lavés et séchés. Les poudres ainsi obtenues sont caractérisées par les méthodes classiquement utilisées pour les matériaux pulvérulents (DRX et MET haute résolution pour la structure et la composition chimique, ATG-SM et XPS pour la surface). D'autres techniques d'analyse ont été testées comme les spectroscopies Raman et IR. Le filtrat récupéré lors de la filtration et du nettoyage des agrégats est aussi analysé toujours dans l'objectif de mieux comprendre la chimie de notre procédé.

Nous avons ensuite suivi la fonctionnalisation des agrégats par le thiol par suivi RMN du proton et le copolymère par suivi de l'évolution de la fluorescence de la cinchonidine.

IV.1 STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES NANOPOUDRES

Les poudres ont pu être analysées par diffraction des rayons X. Afin d'obtenir une bonne résolution au niveau des spectres, des comptages avec un pas de 0,02 s ont été réalisés. Les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de palladium non –fonctionnalisées obtenues à partir du Pd(ac)₂ à (C₂, t₁) et (C₂, t₂) sont présentés Figure IV.1 où la position des raies du palladium « bulk » ont été reportées pour la discussion [8].

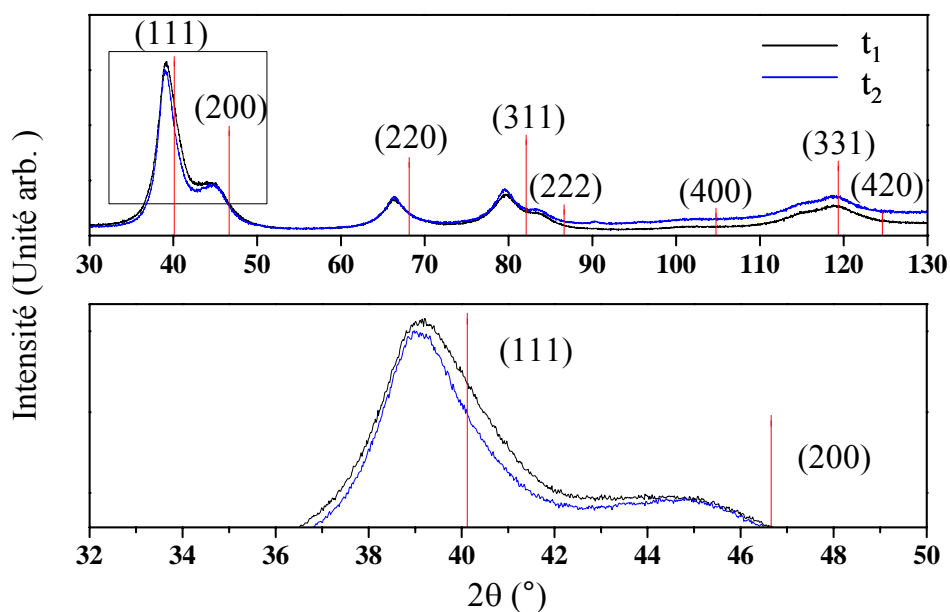


Figure IV.1. Diffractogramme des Rayons X des nanoparticules de palladium obtenues sans agent de fonctionnalisation ($Pd(ac)_2$, C_2) pour les deux temps de séjour t_1 et t_2 . En rouge, les positions des raies du palladium « bulk » [8]. En bas, zoom sur les pics (111) et (200).

Les pics sont très larges du fait de l'état nanocristallin de l'échantillon. A partir de la formule de Scherrer, la taille des cristallites est estimée à 3,2 nm sur la raie (111). Ce résultat est cohérent avec la taille de nanoparticules déterminée par MET ($4,5 \pm 0,9$ nm).

Par rapport à la position des raies du palladium « bulk » (bâtonnets rouges) (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, structure cubique à faces centrées), les pics de notre échantillon sont décalés vers les bas angles. Le paramètre de maille calculé sur les raies (111) et (220) est de 4,00 Å au lieu de 3,89 Å soit une augmentation de 2,8 %. Sur la raie (200) une augmentation de 5,4% est observée.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, à l'échelle nanométrique, les paramètres cristallographiques sont modifiés. Du fait des contraintes de surface, la dimension nanométrique entraîne une compression de la maille et une diminution du paramètre de maille moyen.

Bien qu'une expansion de la maille ait déjà été observée pour des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [143], dans notre cas, cette expansion pourrait s'expliquer par la formation d'une deuxième phase, du carbure de palladium [144]. En effet, des atomes de carbone peuvent occuper des sites octaédriques dans la maille du palladium (PdC_x avec $x \sim 0,13$) [145]. Précédemment, cette phase a déjà été formée lors de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène [144], et par réaction d'éthylène, d'acétylène et de monoxyde de carbone sur des poudres de palladium [145, 146] ou du palladium supporté [147]. Des particules métalliques de carbure de palladium ($0 < x \leq 0,15$) ont également été synthétisées en solution aqueuse par réduction

sonochimique d'un sel de palladium en présence de stabilisants [148]. Le pourcentage d'atomes de carbone dans la maille est contrôlé en changeant la concentration et la nature des composés organiques ajoutés (méthanol, éthanol, hexanol, acétone, etc.).

Afin d'expliquer l'insertion d'atomes de carbone dans la maille de palladium, le mécanisme suivant est proposé :

- (i) Formation de nanoparticules de palladium très réactives pendant la synthèse,
- (ii) Addition des molécules organiques qui viennent du solvant et/ou du précurseur qui sont adsorbées à la surface des nanoparticules,
- (iii) Les atomes de carbone à la surface, formés par dissociation catalytique des molécules organiques diffusent dans la maille du palladium.

A partir du carbure de palladium, il est possible de retrouver du palladium pur par différents traitements sous atmosphère et en température contrôlées (Figure IV.2).

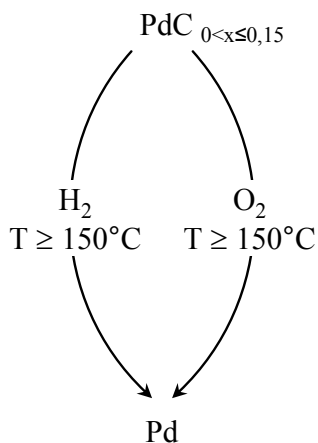


Figure IV.2. Traitement du carbure de palladium pour retrouver du palladium [145].

Afin de valider la présence de carbone dans la maille de palladium de nos échantillons, nous avons étudié l'influence des différents traitements thermiques sur notre poudre.

Pour le traitement sous flux d' H_2 à 200°C , nous obtenons du palladium pur.

Pour le traitement sous atmosphère oxydante, un diffractogramme en température a été réalisé sous air (Figure IV.3). Les températures présentées Figure IV.3 sont les températures de consigne du four.

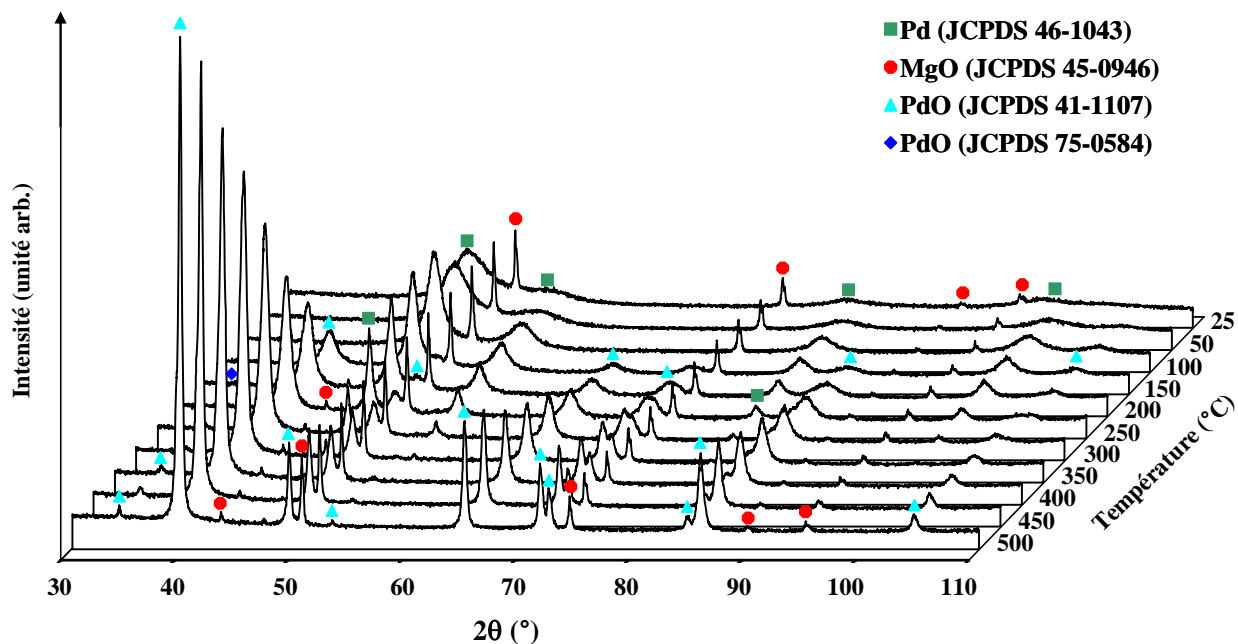


Figure IV.3. Diffractogrammes réalisés en température de nanoparticules de palladium obtenues à partir du $Pd(ac)_2$ (C_2, t_1) ($\lambda_{K\alpha Co} = 1,79053 \text{ \AA}$).

Une poudre étalon d'oxyde de manganèse (MgO) a été mélangée à notre échantillon, ceci pour vérifier que les décalages des pics n'étaient pas dus à l'expansion thermique du support. Sur la Figure IV.3, nous observons tout d'abord la formation d'une première phase d'oxyde de palladium (triangle bleu clair) à partir de 150°C., Une phase allotropique de PdO apparaît (losange bleu foncé) à 200°C puis disparaît à 250°C. La proportion de palladium métallique par rapport à l'oxyde diminue progressivement avec la température jusqu'à disparition totale du palladium pur à 500°C. La Figure IV.4 présente un zoom sur l'évolution des premières raies du palladium et du PdO.

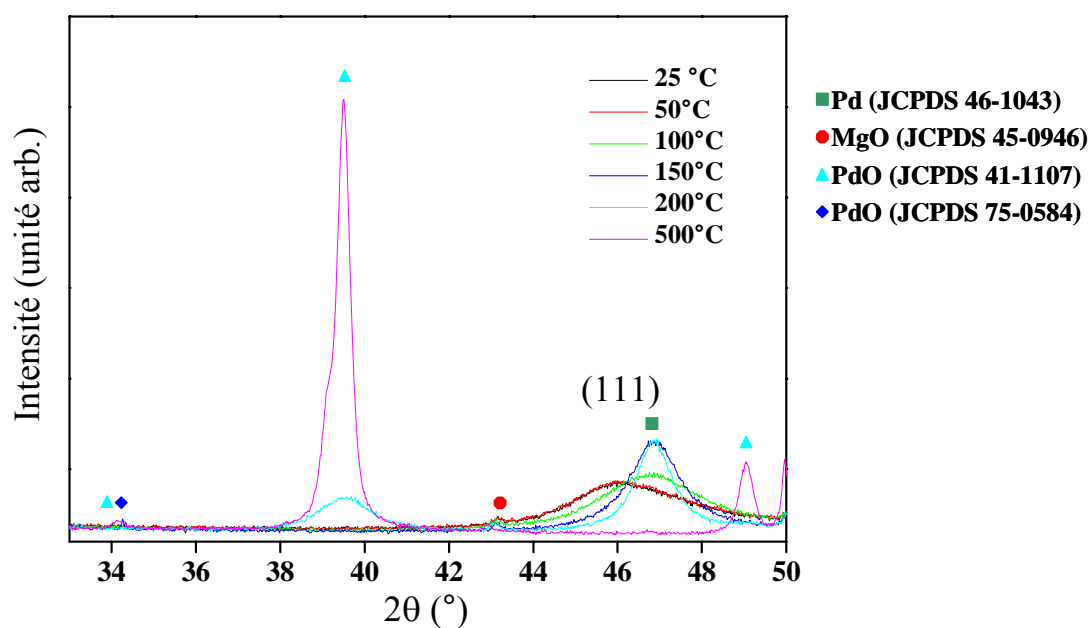


Figure IV.4. Zoom sur le diffractogramme réalisé en température de nanoparticules de palladium obtenues à partir du $\text{Pd}(\text{ac})_2$ (C_2, t_1) ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}} = 1,79053 \text{ \AA}$).

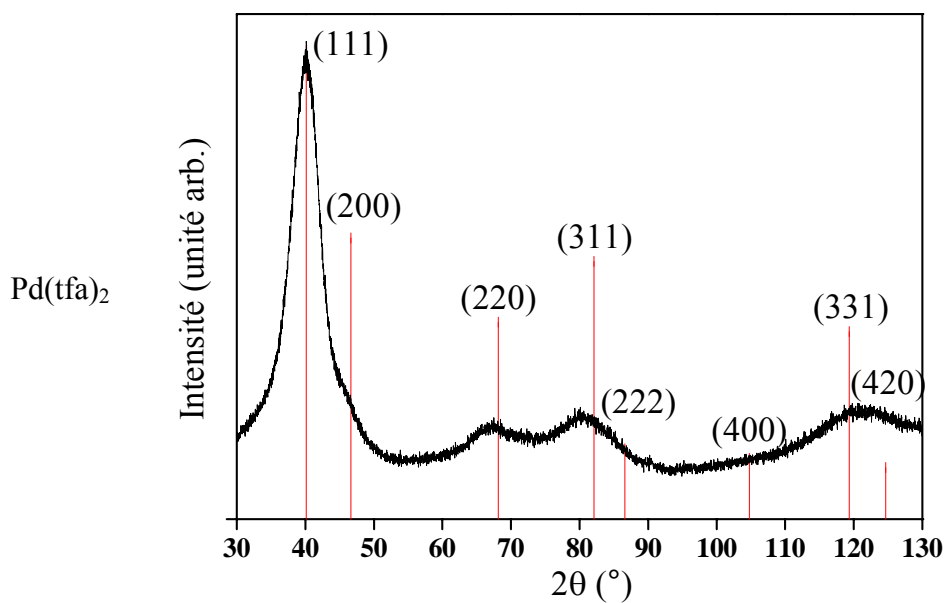
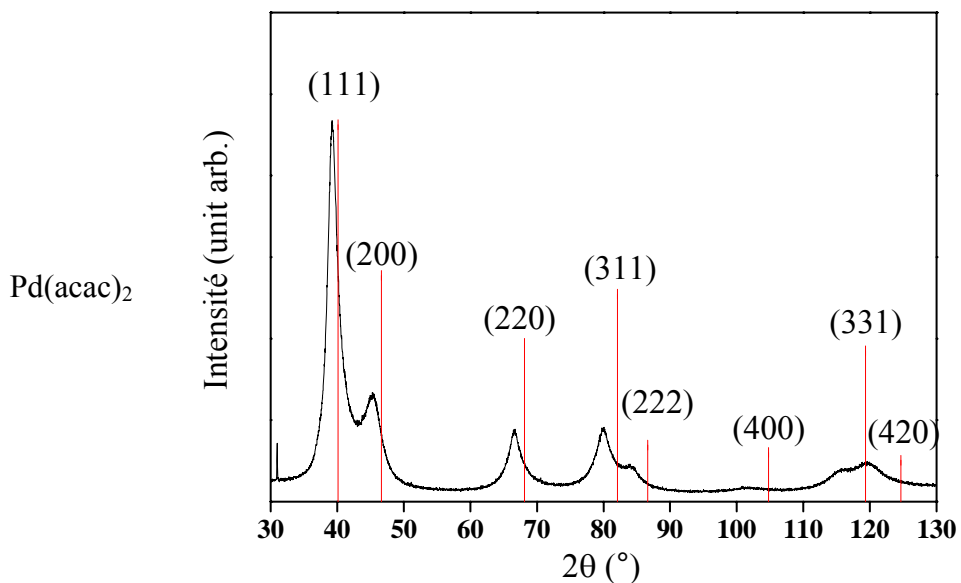
Pour une valeur de 2θ proche de 47° , nous observons bien qu'à partir de 100°C et au-delà, la raie (111) de notre échantillon se décale vers les hauts angles pour retrouver la position du palladium bulk comme il est suggéré dans la Figure IV.2 avec un traitement sous atmosphère oxydante.

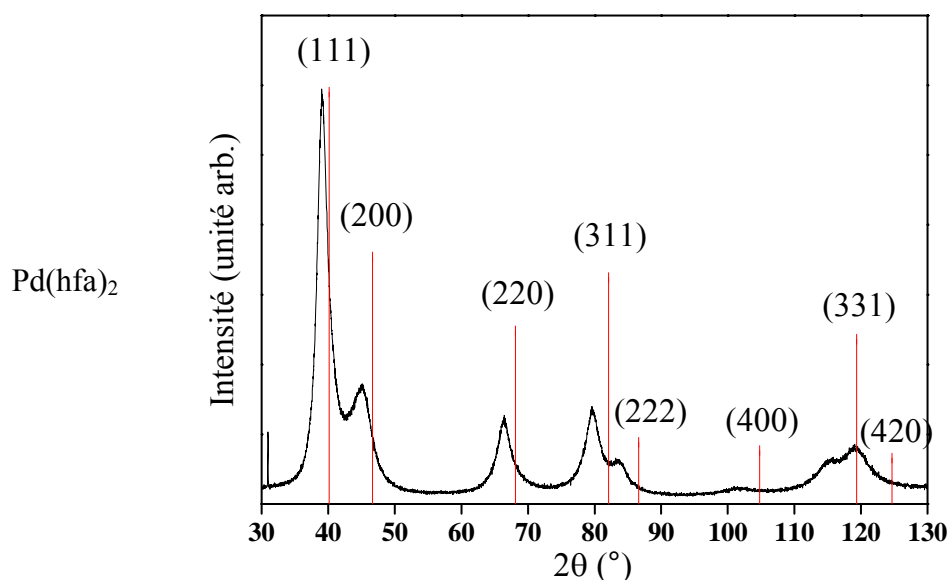
En ce qui concerne la variation du paramètre de maille de plus de 5 % pour la raie (200), ce décalage a déjà été rapporté dans la littérature pour des nanoparticules de structure cubique à faces centrées. Cet effet est assimilé à des fautes d'empilement de manière tout à fait artificielle [149].

Ainsi avec cette étude, les agrégats de nanoparticules obtenus à partir du $\text{Pd}(\text{ac})_2$ semblent être du carbure de palladium PdC_x . Pour déterminer la proportion en atomes de carbone, il faudrait faire un affinement structural. Nous pouvons remarquer que la présence d'atomes de carbone ne peut pas être observé en MET haute résolution pour les nanoparticules fonctionnelles (Tableau III.4) ; en effet, le paramètre de maille est trop proche de celui du palladium pur.

Les diffractogrammes correspondants aux nanopoudres préparées avec les autres précurseurs sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Diffractogrammes des Rayons X des nanoparticules de palladium obtenues sans agent de fonctionnalisation Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂ (C₂,t₁) avec en rouge, les positions des raies du palladium bulk [7].





Pour la discussion, les tailles de particules mesurées par MET et les tailles de cristallites déterminées à partir des diffractogrammes des rayons X (application de la formule de Scherrer, voir annexe 2), le décalage de la première raie par rapport aux positions des raies du palladium « bulk » et les phases observées sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Tailles de particules mesurées par MET et taille de cristallites déterminées par la formule de Scherrer, décalage en ° de la première raie par rapport à celle du Pd_{bulk} et phases observées pour les agrégats obtenus à C₂ et t₁ en fonction de la nature du précurseur.

Précurseur	Taille _{MET} (nm)	Taille _{Scherrer} (nm)	Décalage/position (111) du Pd _{bulk}	Phase observée
Pd(ac) ₂	4,5 ± 0,9	3,2	- 0,9 °	PdC _x
Pd(acac) ₂	5,9 ± 1,0	4,7	- 0,9 °	PdC _x , Pd _{1,5} H ₂
Pd(tfa) ₂	3,2 ± 0,7	2,0	0	Pd
Pd(hfa) ₂	5,2 ± 1,1	4,8	- 1,1 °	PdC _x , Pd _{1,5} H ₂

Si l'on compare les quatre diffractogrammes, nous pouvons voir que l'allure générale dépend de la nature du précurseur de palladium utilisé pour élaborer les nanoparticules. Les tailles de cristallites déterminées à l'aide de la formule de Scherrer sont, de manière tout à fait normale, inférieures à celles déterminées par MET.

De manière générale, plus les nanoparticules sont petites, plus les pics de diffraction des rayons X sont larges ; la contribution du fond continu est également plus importante. Les tailles de cristallites pour les poudres issues de Pd(acac)₂ et Pd(hfa)₂, pour lesquelles les pics de diffraction sont plus fins et mieux séparés, sont plus importantes que pour le Pd(ac)₂ et le

$\text{Pd}(\text{tfa})_2$. En particulier pour les poudres issues du $\text{Pd}(\text{tfa})_2$, les cristallites sont tellement petites que la raie (200) n'est plus séparée de la raie (111).

De plus, les raies de diffraction pour les poudres issues du $\text{Pd}(\text{acac})_2$ et $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ sont décalées vers les bas angles comme dans le cas du $\text{Pd}(\text{ac})_2$. Dans ces cas, du carbure de palladium est formé. En revanche, à partir du $\text{Pd}(\text{tfa})_2$, nous retrouvons les pics du palladium « bulk », ce qui signifie que nous obtenons du palladium métallique. Du fait de la haute réactivité de la surface des nanoparticules formées, la nature du précurseur joue un rôle prépondérant sur la composition des nanoparticules obtenues.

Une autre phase est observée pour les poudres obtenues à partir du $\text{Pd}(\text{acac})_2$ et du $\text{Pd}(\text{hfa})_2$. Cette phase est assimilée à de l'hydrure de palladium de type $\text{Pd}_{1,5}\text{H}_2$, déjà observé en MET haute résolution pour le $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (franges de 0,29 nm) pour les nanoparticules [139].

Une étude en MET haute résolution confirme les résultats obtenus par DRX. Parfois, des franges plus importantes sont observées au bord des agrégats comme le montre la Figure IV.5.

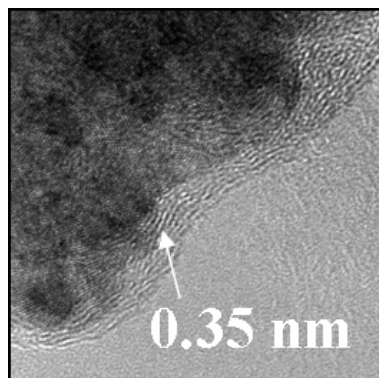


Figure IV.5. Image de MET haute résolution sur un agrégat de palladium ($\text{Pd}(\text{ac})_2$, C_2 , t_1) ; franges d'interférence du carbone graphitique.

Ces franges sont représentatives du carbone graphitique formé par chauffage avec le faisceau du microscope [150], phénomène déjà observé pour des nanoparticules de palladium. En effet, l'interaction de nanoparticules de palladium sur un support de carbone amorphe a déjà montré la formation de carbone graphitique à la surface de ces catalyseurs. Dès 600°C, les nanoparticules de palladium catalysent la graphitisation du carbone amorphe [151].

Pour conclure sur cette analyse de la structure des agrégats, nous pouvons dire que, du fait de la réactivité des nanoparticules de palladium, la nature de la partie organique du précurseur de palladium a une influence sur la composition des nanoparticules obtenues. Du carbure de palladium, avec une faible concentration en carbone, est formé lorsque les nanoparticules sont élaborées par décomposition thermique du $\text{Pd}(\text{ac})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ et $\text{Pd}(\text{hfa})_2$. De même, la phase $\text{Pd}_{1,5}\text{H}_2$ est observée dans les nanopoudres obtenues par décomposition

thermique de Pd(acac)₂ et Pd(hfa)₂. En revanche, la décomposition thermique du Pd(tfa)₂ conduit à la formation du palladium métallique pur.

IV.2 FONCTIONNALISATION DES NANOPOUDRES

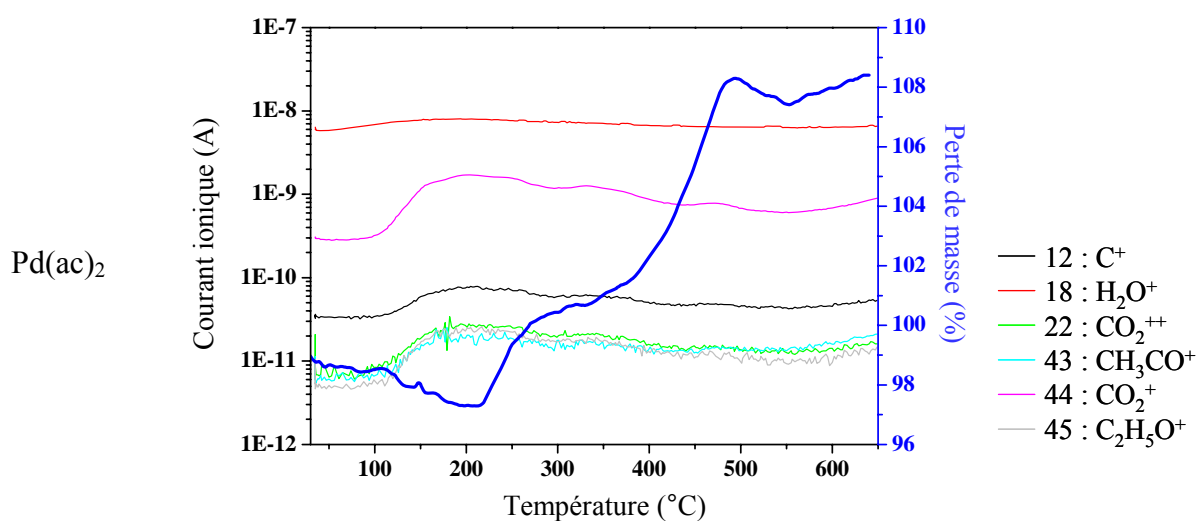
Nous avons remarqué que ces agrégats sont très stables en solution. De plus, du fait de la forte influence de la nature du précurseur de palladium sur la composition des nanoparticules, il y a certainement de la matière organique en surface des particules.

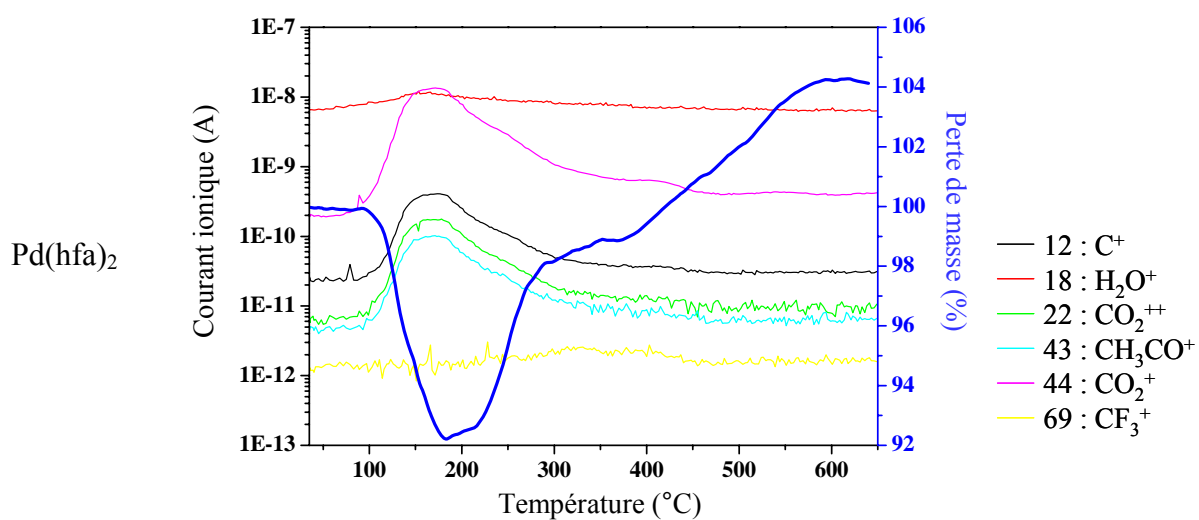
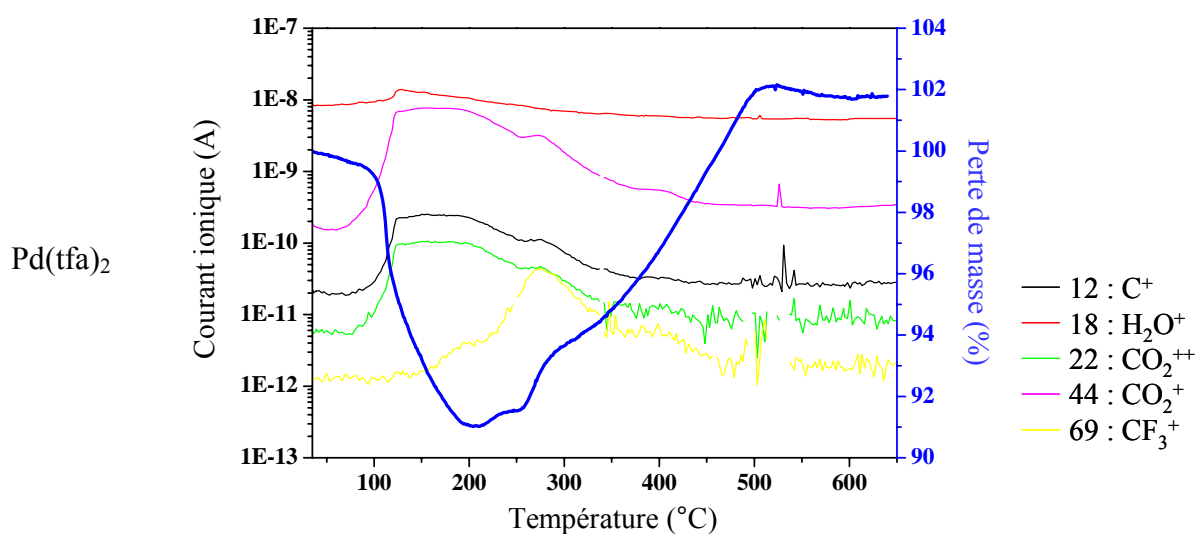
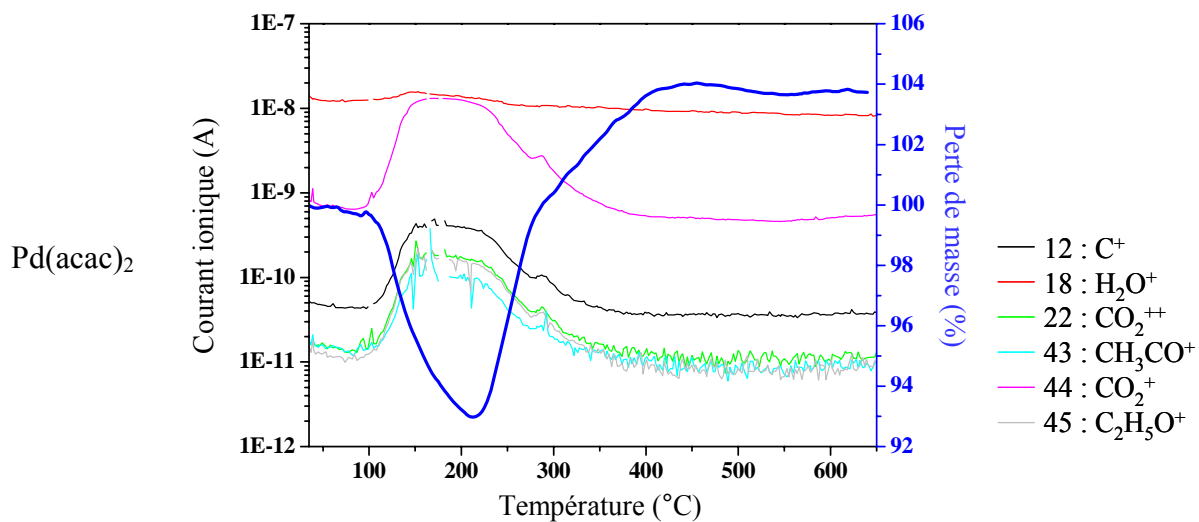
Ainsi, en étude préliminaire à la fonctionnalisation, nous avons analysé les nanopoudres par ATG/SM et XPS. D'autres techniques d'analyse ont été utilisées comme la spectroscopie Raman et IR, sans résultat significatif.

IV.2.1 ANALYSE DES PROPRIETES DE SURFACE DES NANOPOUDRES

Les résultats d'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM) de nanoparticules de palladium obtenues sans agent de fonctionnalisation à partir de Pd(ac)₂, Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂ (C₂,t₁) sous flux d'argon (Ar₂ : H₂O<0,5 ppm, O₂<0,1 ppm, C_nH_m<0,1 ppm, CO<0,1 ppm, CO₂<0,1 ppm, H₂<0,1 ppm, N₂<0,3 ppm) sont présentés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse des nanoparticules de palladium obtenues sans agent de fonctionnalisation à partir de Pd(ac)₂, Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂ (C₂,t₁). Balayage d'argon (Ar₂).





Sont reportées sur ces graphes les fragments détectés en spectrométrie de masse (ordonnée de gauche) et la perte en masse sur l'échantillon (ordonnée de droite) en fonction de la température.

En ce qui concerne les profils de perte de masse, nous constatons que dans les quatre cas, l'échantillon reprend en masse. Après analyse par DRX, nous observons la formation de PdO malgré l'utilisation d'un balayage d'argon (Ar₂). Comme nous obtenons plus de produit qu'au départ, l'oxygène provient d'un apport extérieur (gaz vecteur, support en alumine, etc.). Du fait de la grande réactivité du palladium, il est très difficile d'analyser de manière précise la pureté de nos poudres.

En ce qui concerne l'analyse des fragments détectés en spectrométrie de masse, nous observons systématiquement les fragments relatifs au CO₂ (C⁺, CO₂⁺⁺, CO₂⁺), à H₂O (H₂O⁺) et au fragment relatif à la nature du précurseur de départ.

Les fragments du CO₂ sont détectés à partir de 150°C sur une grande gamme de température (200°C) ; ceci signifie que le CO₂ observé est formé à la surface des agrégats. En effet, s'il était physisorbé ou chimisorbé, nous observerions son départ à une température précise et sur une courte gamme de température.

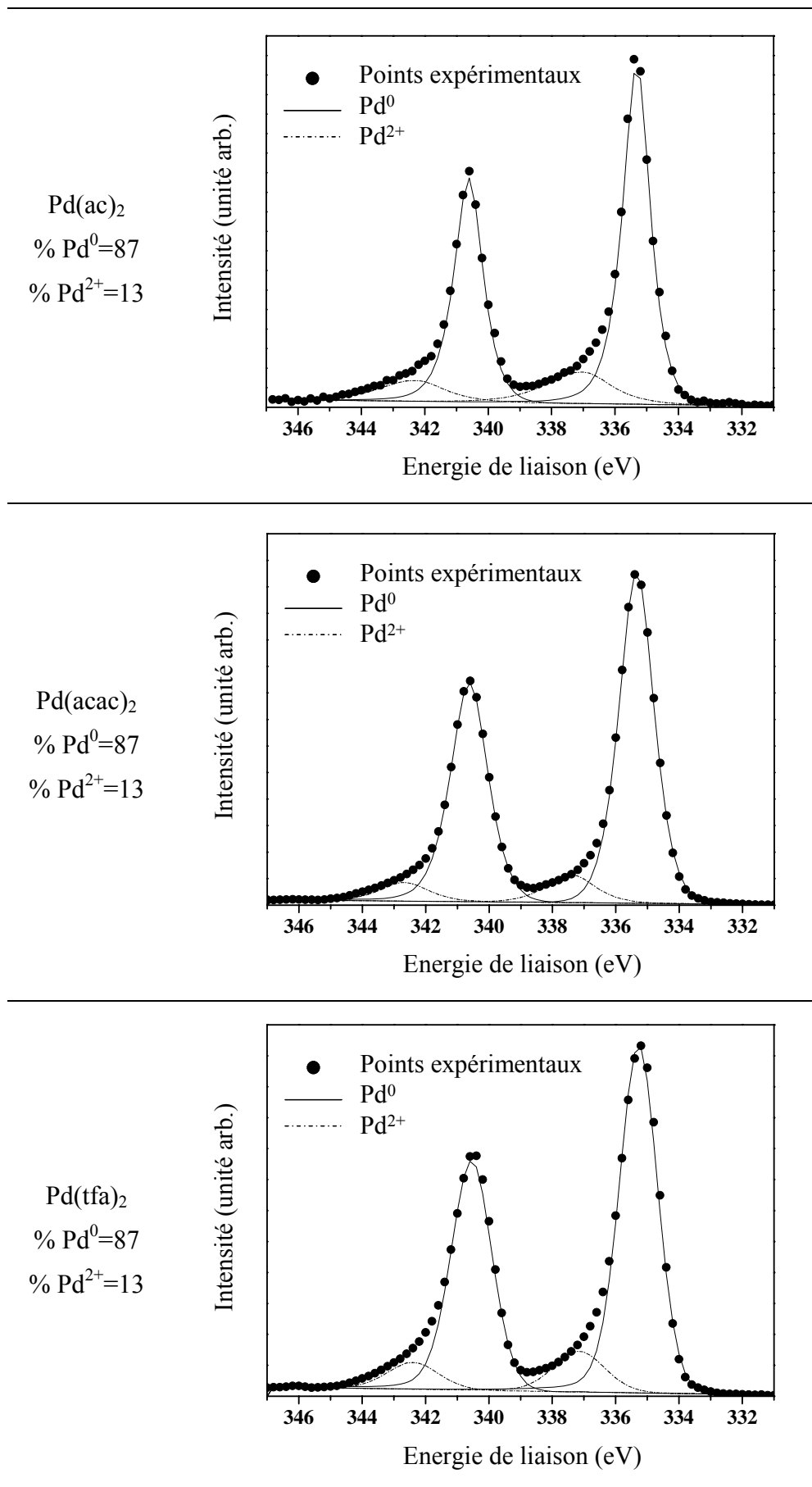
Pour l'eau, nous observons le même comportement : elle est probablement formée à la surface.

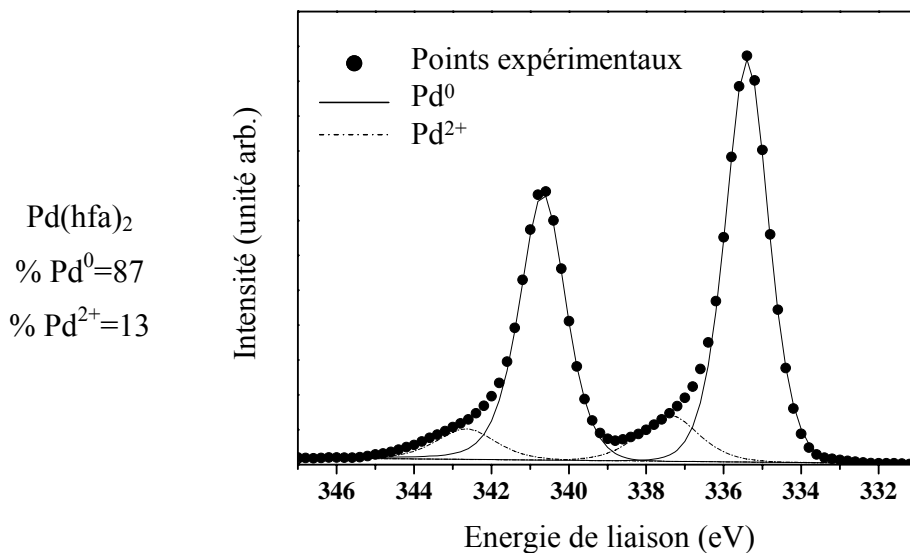
Les fragments provenant du résidu des précurseurs organiques sont détectés pour les mêmes températures où l'on observe le CO₂ et l'eau.

Cette analyse ATG/SM semble montrer que tout ou partie de la matière organique, issue de la décomposition thermique des précurseurs se trouve à la surface des agrégats. Du fait de la forte réactivité du palladium, il est difficile d'extraire de cette analyse des informations quantitatives.

Ces résultats corroborent les analyses effectuées par spectroscopie XPS présentées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Spectres XPS de la région du Pd3d des nanoparticules de palladium obtenues sans agent de fonctionnalisation à partir de Pd(ac)₂, Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂ (C₂,t₁).





L'analyse XPS permet de sonder l'environnement chimique du palladium. Deux composantes peuvent être extraites du signal expérimental : celle du palladium métallique et celle du palladium à l'état d'oxydation +2. Les doublets $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ apparaissent à des énergies 335,2 eV et 340,3 eV pour le Pd⁰ et 337,4 eV et 342,6 eV pour le Pd²⁺ [154]. Les contributions du signal de Pd²⁺ sont toujours estimées à 13 %. A l'échelle nanométrique, la spectroscopie XPS sonde tout le matériau sur 5 nm.

Le signal de Pd²⁺ est ici la signature d'un environnement oxygéné, probablement dû aux atomes d'oxygène présents dans la matière organique identifiée à la surface des agrégats. La valeur systématique de 13 % semble montrer que les différentes nanopoudres ont des environnements proches.

Il semble que la partie organique du précurseur utilisé pour élaborer les nanopoudres de palladium se retrouve pour tout ou partie à la surface des particules. Aujourd'hui, il n'est pas possible de savoir si cette partie organique se dépose lors de la croissance en milieux fluides supercritiques et/ou dans le module de fonctionnalisation.

Connaissant bien les caractéristiques des nanopoudres, nous avons étudié leur fonctionnalisation avec les agents de stabilisation utilisés tout au long de cette étude.

IV.2.2 FONCTIONNALISATION DES NANOPOUDRES

Dans ce paragraphe, nous montrons qu'il est possible de fonctionnaliser les agrégats par les thiols et le copolymère par suivi RMN et en fluorescence, respectivement. Aucune étude n'a été réalisée pour l'instant pour la fonctionnalisation avec le BMIMPF₆ car nous ne disposons pas de moyen de caractérisation pour la suivre.

Le suivi de la fonctionnalisation des agrégats en solution par les thiols s'est fait par RMN du proton. Une partie de ces spectres RMN est présentée Figure IV.6.

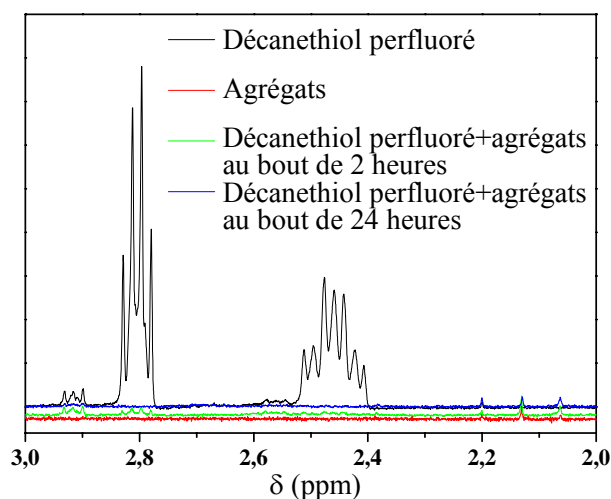


Figure IV.6. Spectre RMN du proton : de la solution de décanethiol perfluoré de départ (en noir) ; solution d'agrégats seuls (en rouge) ; du mélange décanethiol perfluoré + agrégats 2 heures après le mélange (en vert) et 24 heures après (en bleu).

Les spectres noir et rouge représentent les solutions de départ de décanethiol perfluoré et d'agrégats, respectivement dans de l'acétone deutérée. Après mélange entre ces deux solutions, nous regardons l'évolution de l'intensité des signaux des déplacements chimiques attribués aux protons du thiol ($\text{SH-C}^1\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2\text{-CF}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$). Dans la gamme de déplacement chimique considérée, nous observons le multiplet du proton du carbone C^2 vers 2,5 et vers 2,8 ppm celui sur le carbone C^1 . A 2,9 et 2,6 ppm, ce sont des impuretés produites par réaction du thiol avec lui-même.

Nous observons la disparition des thiols en solution dès le mélange. Au bout de deux heures, le signal des thiols a quasiment disparu ; au bout de 24h, il a totalement disparu. Ceci signifie qu'il n'y a plus de thiols libres en solution et qu'ils interagissent fortement avec la surface métallique.

Dans le même temps, des pics très peu intenses apparaissent vers 2,05, 2,12 et 2,2 ppm. Ces pics correspondent à la matière organique, présente en surface des agrégats, qui est relarguée dans la solution. L'interaction des thiols avec la surface des particules de palladium induit un échange de ligand.

Le suivi de la fonctionnalisation des agrégats par le copolymère se fait par suivi de la fluorescence de la cinchonidine. Cette molécule émet à 355 nm après excitation à 329 nm. Des changements de son environnement immédiat comme par exemple l'adsorption sur une surface métallique peut réduire l'intensité du pic d'émission par extinction de la fluorescence (sonde fluorescente).

L'évolution du signal de fluorescence est suivie après 4 ajouts d'une solution d'agrégats métalliques. Le solvant est le toluène. Les résultats de trois types de solution sont reportés ; ils correspondent à : une solution de polysiloxane non greffé (en noir), une solution de cinchonidine seule (en rouge) et une solution de notre copolymère constitué de chaînes de polysiloxane greffées avec des molécules de cinchonidine (en vert) (Figure IV.7).

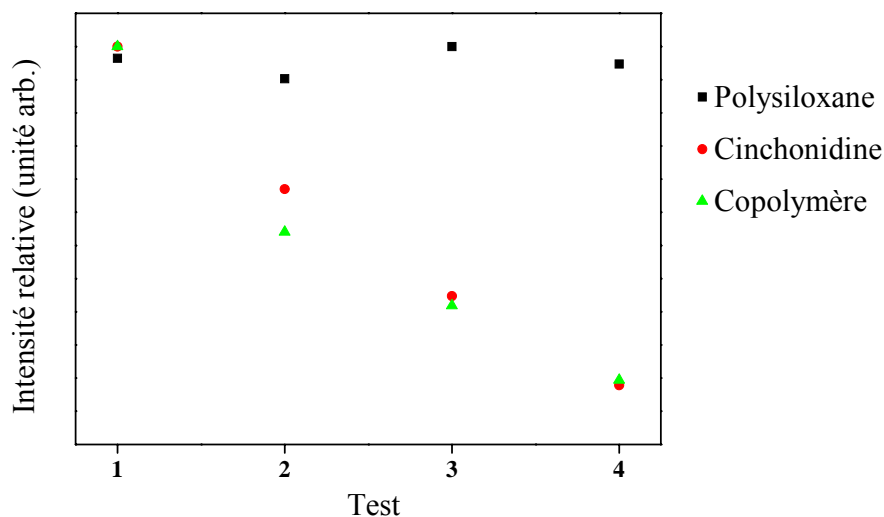


Figure IV.7. Evolution de l'intensité de la fluorescence en émission à 355 nm après excitation à 329 nm en fonction des ajouts d'une solution d'agrégat (dans le toluène) ; en noir, signal du polysiloxane seul, en rouge celui de la cinchonidine seule et en vert celui du copolymère constitué de polysiloxane greffé avec de la cinchonidine.

Pour la solution de polysiloxane non greffé, nous n'observons pas de diminution du signal ; ceci permet de vérifier qu'après ajout de la solution d'agrégats, nous n'avons pas d'effet de dilution qui provoquerait une diminution artificielle du signal. Pour la solution de la cinchonidine libre, nous observons une diminution du signal ; nous avons modification de l'environnement de la cinchonidine du fait d'une interaction avec les agrégats. Pour notre copolymère, nous observons la même diminution du signal que pour la cinchonidine seule ce qui prouve l'interaction entre le copolymère et les agrégats métalliques par l'intermédiaire de la cinchonidine.

Ainsi, nous avons montré qu'il est possible de fonctionnaliser les agrégats métalliques et de suivre cette fonctionnalisation par RMN et fluorescence.

Cette étude sur la fonctionnalisation des agrégats a montré qu'il y a présence de matière organique à la surface des particules et que cette matière organique n'empêche pas la fonctionnalisation des particules de palladium avec les agents de stabilisation étudiés au cours de ce projet.

Ce résultat montre que la présence de l'organique issu de la décomposition thermique du précurseur de palladium dans le module de fonctionnalisation et / ou à la surface des particules n'empêche pas de réaliser la fonctionnalisation des particules de palladium.

V CONCLUSION

Pour répondre à la problématique posée dans ce projet de recherche, c'est-à-dire l'élaboration de nanoparticules hybrides organique - inorganique pour la catalyse « semi-hétérogène », nous avons proposé une stratégie originale qui consiste à séparer les étapes de croissance et de fonctionnalisation des nanoparticules : croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques et fonctionnalisation en solution.

Pour ce faire, nous avons construit un nouveau montage expérimental adapté des bancs d'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques, développés à l'ICMCB depuis 1995. Ce montage expérimental est composé d'un réacteur tubulaire haute pression - haute température d'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques suivi d'une enceinte agitée en verre pour la fonctionnalisation des nanoparticules.

Notre concept a été validé par l'élaboration de nanoparticules de palladium de taille moyenne 2 nm (avec une faible distribution en taille entre 15 et 25 %) fonctionnalisées par trois types d'agent de stabilisation : un décanethiol perfluoré comme agent de référence, une chaîne polysiloxane greffée avec de la cinchonidine comme agent chiral pouvant induire de la sélectivité dans le processus catalytique et un agent qui joue à la fois le rôle de stabilisant et de solvant, un liquide ionique (BMIMPF₆). Les nanoparticules de palladium sont obtenues par décomposition thermique de différents précurseurs de palladium (Pd(ac)₂, Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂) à 250°C et 20 MPa dans l'acétone ou un mélange acétone - CO₂ supercritique. Les différents systèmes hybrides ont été élaborés avec succès ce qui a permis de valider notre concept. En effet, les tests de stabilité des solutions colloïdales sont bons ; à titre d'exemple, les nanoparticules de palladium stabilisées par le décanethiol perfluoré sont stables en solution sur des temps supérieurs à un an. De plus, en complément de l'étude de stabilité des colloïdes, l'activité catalytique des différents nano objets hybrides a été évaluée au travers des réactions d'hydrogénation et / ou de Heck. Des résultats, comparables aux données de la littérature en termes d'activité, confirment que les nanoparticules de palladium sont bien fonctionnalisées avec les différents agents de stabilisation.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de croissance et de fonctionnalisation, nous avons étudié séparément les étapes de croissance et de fonctionnalisation. Sans agent de stabilisation, des nanopoudres, constituées d'agrégats de nanoparticules, sont récupérées (étude de la croissance). Nous avons montré que la partie organique issue de la décomposition thermique des précurseurs de palladium a une influence au niveau de la structure et de la composition chimique des nanoparticules. En effet, la décomposition thermique du Pd(ac)₂, Pd(acac)₂ et Pd(hfa)₂ semble conduire à la formation du

carbure de palladium, avec une faible concentration en carbone. De même, une deuxième phase, l'hydrure de palladium Pd_{1,5}H₂, est observée dans les nanopoudres obtenues par décomposition thermique de Pd(acac)₂ et Pd(hfa)₂. En revanche, du palladium métallique est synthétisé à partir de la décomposition thermique du Pd(tfa)₂. Il est également intéressant de souligner que la taille des nanoparticules constitutives des agrégats (de 3,2 à 5,9 nm) est supérieure à celle des nanoparticules fonctionnalisées (2 nm). Ces résultats mettent en avant la réactivité des nanoparticules élaborées.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de ces agrégats (étude de l'étape de fonctionnalisation). Une étude des propriétés de surface des nanoparticules constitutives des agrégats montre que tout ou partie de la matière organique, issue de la décomposition thermique des précurseurs de palladium, se trouve à la surface des agrégats. Nous avons montré que cette partie organique n'empêche pas la fonctionnalisation de ces agrégats avec le décanethiol perfluoré et les chaînes polysiloxanes greffées avec de la cinchonidine.

Le développement de cette approche pour élaborer des nanoparticules hybrides fonctionnelles a ouvert de nouveaux champs d'investigation. Afin de réduire la température de travail et limiter l'emploi de l'acétone, il serait intéressant de développer notre concept avec l'utilisation uniquement du CO₂ supercritique.

De plus, le développement de techniques de caractérisation *in situ* au module de fonctionnalisation permettra d'optimiser la modification des propriétés de surface des nanoparticules.

CHAPITRE 3

ELABORATION DE NANOPARTICULES METALLIQUES STABILISEES PAR DES POLYMERES DENDRITIQUES DANS DU CO₂ SUPERCRITIQUE

I	INTRODUCTION.....	102
II	QUANTIFICATION DE LA SOLUBILITE DES STRUCTURES DENDRITIQUES DANS LE CO ₂ SUPERCRITIQUE	103
II.1	LES STRUCTURES DENDRITIQUES	103
II.2	SOLUBILITE DES STRUCTURES DENDRITIQUES DANS LE CO ₂ SUPERCRITIQUE	105
II.2.1	Montage expérimental.....	105
II.2.2	Principe de détermination de la solubilité.....	106
II.2.3	Résultats de solubilité	109
III	ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES	112
III.1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	112
III.2	VALIDATION DU NOUVEAU CONCEPT D'ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES	114
III.3	INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	118
III.3.1	Rôle et influence de la pression du CO ₂	119
III.3.2	Influence de la température	122
III.3.3	Influence du rapport molaire R	124
III.3.4	Influence de la nature du polymère	127
III.4	ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES.....	130
IV	CONCLUSION	133

I INTRODUCTION

Dans le domaine de l'élaboration des nanomatériaux, le CO₂ supercritique est un solvant de choix pour remplacer les solvants actuels en terme d'impact sur l'environnement mais aussi pour récupérer les matériaux sous la forme d'une poudre propre et sèche. De plus, le CO₂ a un faible coût et des coordonnées critiques basses ($T_C=31,2^\circ\text{C}$ et $p_C=7,38\text{ MPa}$).

Aujourd'hui, la grande limitation des voies de synthèse de nanoparticules fonctionnelles dans le CO₂ supercritique est la solubilité, généralement faible, des agents de fonctionnalisation. En effet, seules deux grandes familles de molécules présentent une solubilité convenable, à savoir les molécules fluorées et siliconées [119]. Pour pallier cette difficulté, nous avons développé une nouvelle approche pour l'élaboration de nanoparticules fonctionnelles caractérisée par la non-solubilité des agents de stabilisation dans le CO₂ supercritique.

Dans le contexte du développement de catalyseurs « semi-hétérogènes », il nous est apparu intéressant d'utiliser comme agent de fonctionnalisation des structures dendritiques, c'est à dire des dendrimères et des polymères hyperbranchés. Les propriétés de solvation de ces macromolécules peuvent être modifiées à façon, par greffage de groupements adéquats en fonction de l'application catalytique [153].

Cette étude a fait l'objet d'un dépôt de brevet [154]. Le principe de l'invention repose sur le gonflement de structures dendritiques par du CO₂ supercritique en présence d'un précurseur métallique. Les structures dendritiques et le précurseur métallique ne sont pas solubles dans le CO₂ supercritique. La réaction de réduction du précurseur par H₂ va initier la germination et la croissance des nanoparticules. Cette méthode d'élaboration en CO₂ supercritique va supprimer toute utilisation d'autres solvants tant au niveau de la synthèse que pour la purification des nanoparticules fonctionnelles. Elle s'inscrit dans une démarche de développement de « procédés propres » et de « chimie verte ».

Dans une première partie, les structures dendritiques utilisées pour cette étude sont présentées ainsi que la quantification de leur solubilité dans le CO₂ supercritique en fonction de sa masse volumique. Dans une deuxième partie, nous exposons l'élaboration de nanoparticules de palladium stabilisées par les différentes structures dendritiques. Après investigation de l'influence des différents paramètres expérimentaux, un mécanisme de formation des nanoparticules hybrides est proposé.

groupements amines primaires [156]. Le taux d'amidation est déterminé par RMN du ^{13}C : 98% des fonctions amines primaires de départ sont modifiées.

L'emploi de ces six polymères comme agent de fonctionnalisation va permettre d'élaborer des catalyseurs hétérogènes solubles qui vont pouvoir être mis en œuvre dans les différents types de catalyse, biphasique pour PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇, PEI-CO-C₁₀ClF₂₀O₃ et DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇, en milieu organique pour PEI-CO-C₁₀H₂₁, en milieu aqueux pour PEI-CO-C₈H₁₇O₄ et dans du CO₂ supercritique pour PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉.

II.2 SOLUBILITE DES STRUCTURES DENDRITIQUES DANS LE CO₂ SUPERCRITIQUE

Les mesures de solubilité des polymères présentés ci-dessus ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire à l'Université de Bordeaux 1. La spectroscopie infra rouge (IR) a été utilisée pour déterminer de manière quantitative la solubilité de ces espèces sous pression et en température [155].

II.2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Les mesures d'absorption IR ont été réalisées en utilisant une cellule optique en titane résistant à des pressions jusqu'à 35 MPa et à des températures de 250°C (Figure II.3).

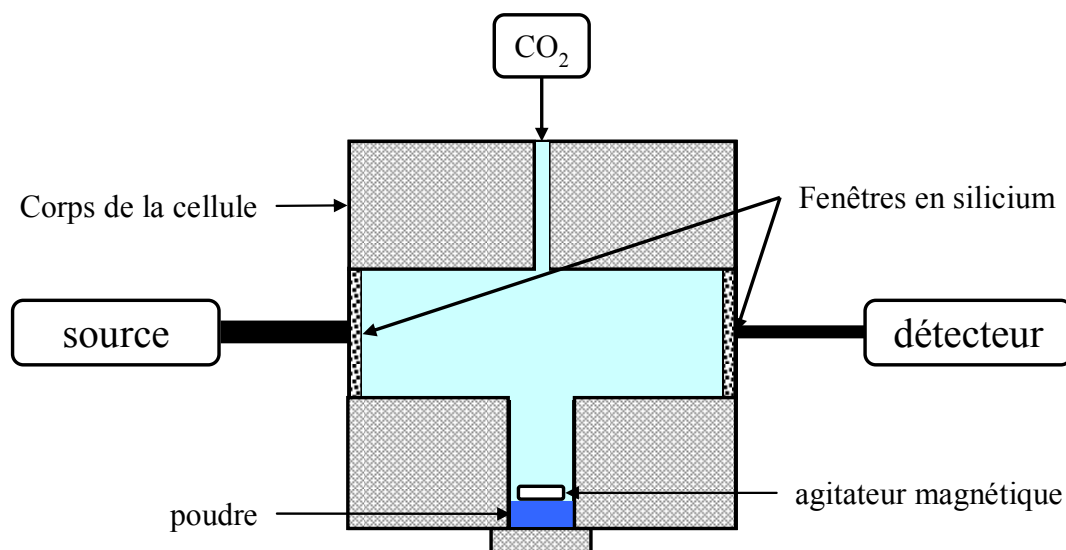


Figure II.3. Schéma de la cellule haute pression - haute température.

Des fenêtres en silicium sont placées sur le chemin optique qui peut être ajusté de 0,3 à 2,5 cm, et des fenêtres en saphir, situées perpendiculairement à l'axe optique, permettent une observation visuelle. Le volume de la cellule est de 5,5 mL pour un chemin optique de 2,5 cm. L'homogénéité est assurée par un agitateur magnétique placé au fond de la cellule. Quatre cartouches chauffantes disposées dans le corps permettent de chauffer la cellule. Un thermocouple placé à l'intérieur de la cellule indique la température de l'échantillon. La

cellule est reliée à un système de pressurisation hydraulique qui permet d'ajuster la pression jusqu'à 50 MPa (Figure II.4).

Les mesures d'absorption IR ont été réalisées avec un interféromètre Biorad de type FTS-60A. Les spectres, enregistrés pour un domaine spectral de 400 à 6 000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , sont obtenus sur une moyenne de 50 interférogrammes par transformée de Fourier.

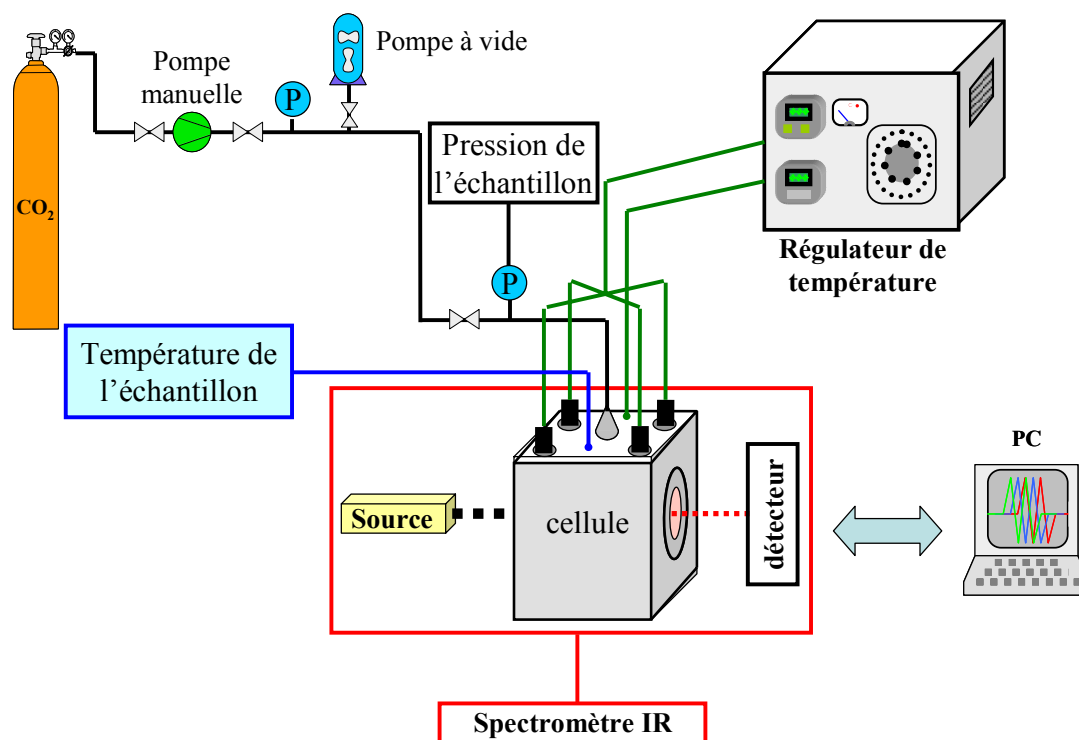


Figure II.4. Schéma du montage expérimental pour les mesures de solubilité in-situ dans le CO_2 supercritique.

II.2.2 PRINCIPE DE DETERMINATION DE LA SOLUBILITE

Les spectres ont été collectés à 40 et à 100 °C pour différentes pressions en CO_2 comprises entre 6 et 35 MPa. Les masses volumiques correspondantes, de 0,100 à 0,935 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sont reportées Figure II.5 [157]. La solubilité étant étroitement liée à la masse volumique, il est intéressant de mesurer son évolution sur une large gamme de valeurs de masse volumique. La solubilité est, par définition, la quantité maximale d'un soluté qui peut être dissoute dans un solvant. En se plaçant à saturation dans le solvant concerné, ici le CO_2 supercritique, la concentration maximale solubilisée peut être déterminée avec la loi de Beer-Lambert :

$$c = \frac{A}{l \times \epsilon} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} - c : \text{ la concentration du soluté en mol.L}^{-1} \\ - A : \text{ l'absorbance (sans dimension)} \\ - l : \text{ le chemin optique en cm} \\ - \epsilon : \text{ le coefficient d'extinction molaire en L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \end{array}$$

Un domaine spectral est intégré pour déterminer A ; ϵ est ainsi homogène à $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

La méthode pour déterminer la solubilité des structures dendritiques se déroule en trois étapes :

- (i) identification d'une bande caractéristique en IR du soluté,
- (ii) détermination du coefficient d'extinction molaire pour cette bande, en se plaçant dans des conditions où tout le soluté est solubilisé,
- (iii) détermination de la solubilité où le soluté est partiellement solubilisé.

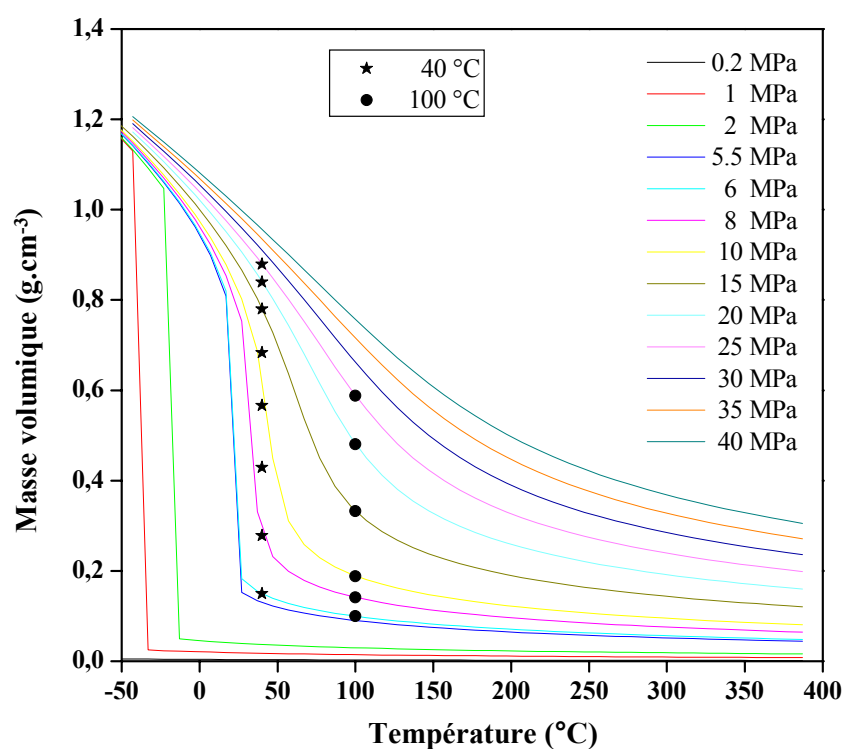


Figure II.5. Masse volumique (g.cm^{-3}) du CO_2 en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) à différentes pressions (MPa).

Une ligne de base est réalisée avec le CO_2 dans la cellule en fonction de la température et de la pression sans soluté. Ce fond continu est ensuite soustrait aux spectres obtenus avec les solutés. La Figure II.6 présente à titre d'exemple le spectre obtenu pour le PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇.

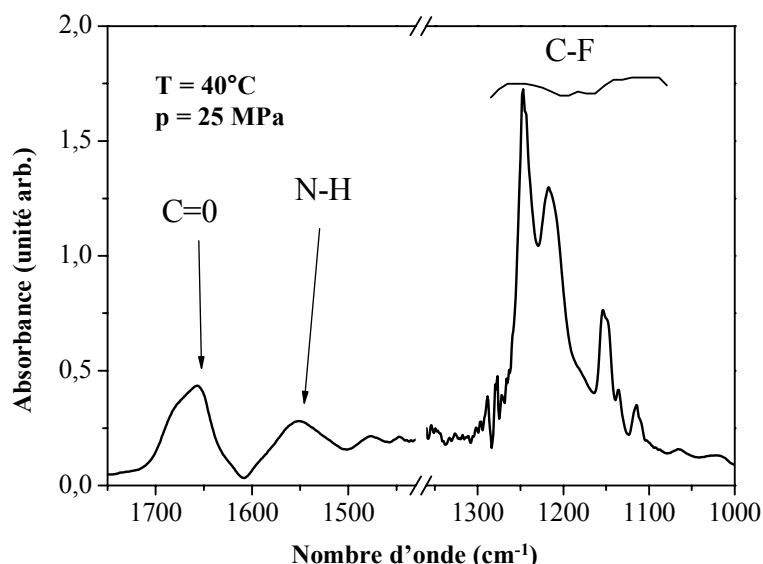


Figure II.6. Spectre du PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇.

Deux domaines caractéristiques du soluté sont choisis loin des bandes d'absorption du CO₂ ; les coefficients d'extinction molaire suivants ont été obtenus pour PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ :

$$- \varepsilon_{C-F} = 1931 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2} \quad (1123 \leq \lambda \leq 1163 \text{ cm}^{-1})$$

$$- \varepsilon_{C=O} = 3891 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2} \quad (1634 \leq \lambda \leq 1708 \text{ cm}^{-1})$$

Lorsqu'un excès de polymère est placé dans la cellule, un équilibre s'établit entre la partie solide et la partie solubilisée. Cet équilibre évolue en fonction de la masse volumique du milieu (par l'intermédiaire de la pression) comme le montrent les Figure II.7 a) et b).

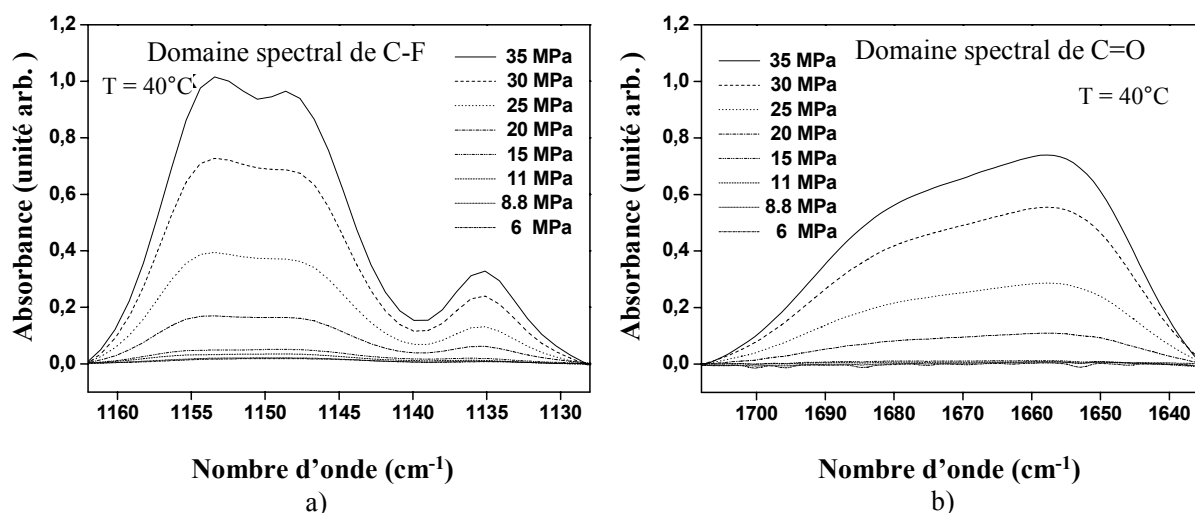


Figure II.7. Evolutions des bandes spectrales de PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ : a) de C-F et b) de C=O en fonction de la pression de CO₂ à 40°C.

La concentration maximale solubilisée, ramenée en gramme de soluté par gramme de CO₂ montre une bonne concordance entre les résultats obtenus pour les deux bandes

caractéristiques choisies. Ceci nous permet d'assurer la validité de notre démarche expérimentale et ainsi des résultats obtenus.

II.2.3 RESULTATS DE SOLUBILITE

Les résultats de solubilité des différents polymères étudiés sont reportés Figure II.8. La solubilité est exprimée en pourcentage massique. Pour les polymères PEI-CO-C₁₀H₂₁ et PEI-CO-C₈H₁₇O₄, nous n'avons pas détecté d'espèces en solution dans nos conditions expérimentales (limite de détection 0,001 % en masse).

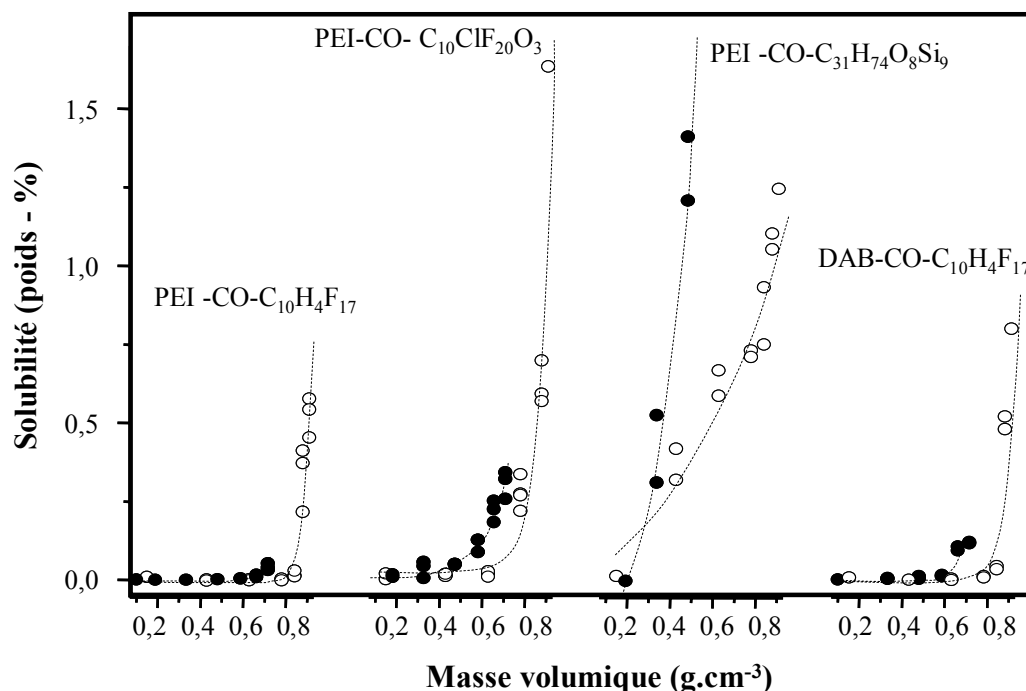


Figure II.8. Evolution de la solubilité en fonction de la masse volumique de CO₂ à 40°C (O) et à 100°C (●).

A la vue de ces résultats, deux tendances générales émergent :

- la solubilité augmente avec la masse volumique,
- pour une masse volumique donnée, la solubilité augmente avec la température.

Pour des masses volumiques supérieures à 0,6-0,7 g.cm⁻³, les polymères PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇, PEI-CO-C₁₀ClF₂₀O₃ et DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇ sont solubles. PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉ est lui soluble dès 0,3 g.cm⁻³ et atteint 1,4 % pour 0,5 g.cm⁻³ à 100°C. Pour donner un ordre de grandeur sur la solubilité en milieux fluides supercritiques, la caféine est une molécule dite soluble dans le CO₂ supercritique ; pour $\rho = 0,9$ g.cm⁻³, sa solubilité est de 2 %. Pour le PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉ à 0,9 g.cm⁻³ (40°C), sa solubilité est de 1,25%.

Pour l'interprétation de ces résultats, le rapport entre la masse des chaînes greffées sur celle du cœur, noté B est un paramètre pertinent [158]. Dans le Tableau II.1, les polymères sont

classés en fonction de B et comparés à des résultats de solubilité reportés dans la littérature [15, 159].

Tableau II.1. Valeurs du rapport massique entre les chaînes greffées et le cœur (B) pour les polymères étudiés ; masse volumique (ρ) en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; solubilité exprimée en pourcentage massique.

Polymère	Structure	B	Solubilité dans le CO_2	Références
PEI-CO-C ₁₀ H ₂₁	hyperbranchée	1,6	<0,001 % $\rho = 0,88$	ce travail
PEI-CO-C ₈ H ₁₇ O ₄	hyperbranchée	1,4	<0,001 % $\rho = 0,88$	ce travail
PEI-CO-C ₁₀ H ₄ F ₁₇	hyperbranchée	3,2	0,3 % $\rho = 0,88$	ce travail
PEI-CO-C ₁₀ ClF ₂₀ O ₃	hyperbranchée	3,2	0,6 % $\rho = 0,88$	ce travail
DAB-CO-C ₁₀ H ₄ F ₁₇	dendritique	4,6	0,5 % $\rho = 0,88$	ce travail
PEI-CO-C ₃₁ H ₇₄ O ₈ Si ₉	hyperbranchée	5,9	1,0 % $\rho = 0,88$	ce travail
DAB-C ₂₀ O ₆ F ₄₁	dendritique	9,5	soluble $\rho = 0,98$	[159]
PS-b-PFDA	linéaire	13	4 % $0,86 < \rho < 0,99$	[158]
PPI-C ₇ F ₁₅	dendrimère	13	soluble	[15]
PS-b-PFDS	linéaire	16	4 % $0,86 < \rho < 0,99$	[158]

Pour des valeurs de B inférieures à 5, les polymères ne sont pas solubles. En effet, plus B est grand, plus l'interface avec le solvant est grande ce qui augmente sa solubilité s'il y a une affinité avec les molécules de solvant.

De plus, l'architecture du polymère semble jouer un rôle dans la solubilité. Les polymères linéaires semblent être très solubles dans le CO_2 .

En comparant PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ et PEI-CO-C₁₀ClF₂₀O₃, la chaîne perfluorooligoéther permet une meilleure solubilisation que la chaîne perfluoroalkyle pour un même rapport B. Le composé PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉ substitué avec des polysiloxanes présente une solubilité comparable à celles de PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ et PEI-CO-C₁₀ClF₂₀O₃ pour des masses volumiques importantes de CO₂. Il montre néanmoins une solubilité plus importante pour des masses volumiques faibles.

Le polymère hyperbranché PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ et le dendrimère DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇ présentent les mêmes comportements dans le CO₂ supercritique, si ce n'est que le dendrimère DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇ est légèrement plus soluble.

En conclusion de cette partie, nous avons déterminé par cette étude les fenêtres en pression et en température dans lesquelles les différents polymères hyperbranchés et le dendrimère peuvent être considérés comme insolubles dans le CO₂ supercritique. Ces données sont nécessaires pour la validation de notre nouvelle approche pour l'élaboration de nanoparticules hybrides basée sur la non-solubilité des agents de fonctionnalisation dans le CO₂ supercritique.

III ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES FONCTIONNELLES

Le CO₂ supercritique a déjà été employé comme milieu réactionnel pour la synthèse de nanoparticules métalliques hybrides [117, 118] (Chapitre 1, III.). La limitation majeure de ces méthodes est, comme nous l'avons déjà mentionné, la solubilité des agents de fonctionnalisation. En effet, peu de composés sont solubles dans ce milieu, limitant ainsi le nombre d'agents de fonctionnalisation potentiellement utilisables [119]. L'idée a été de développer une voie d'élaboration permettant de s'affranchir de cette contrainte en travaillant avec des réactifs non solubles dans le CO₂ supercritique. Comme nous l'avons déjà souligné, l'utilisation du CO₂ supercritique est intéressante dans le cadre du développement de méthodes d'élaboration propre ou de chimie verte.

Après avoir décrit le protocole et validé le nouveau concept breveté, l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules hybrides est étudiée. A la vue des résultats obtenus, un mécanisme de formation des nanoparticules métalliques fonctionnalisées par les différentes structures dendritiques est proposé.

III.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'élaboration de nanoparticules métalliques fonctionnalisées par des structures dendritiques est basée sur la réduction de précurseurs métalliques avec du dihydrogène en présence du polymère dans le CO₂ supercritique. Un mélange intime des réactifs en poudre est placé dans un réacteur fermé en inox de 25 cm³ de volume (Figure III.1). Ce réacteur est placé dans le montage expérimental présenté Figure III.2.

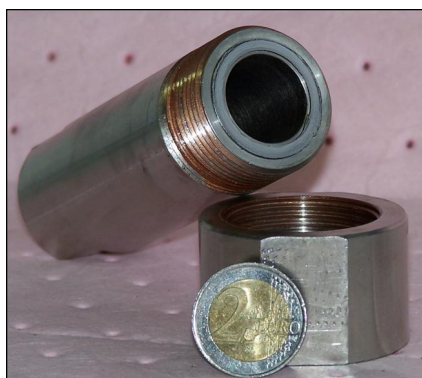


Figure III.1. Photographie du réacteur utilisé pour la synthèse de nanoparticules hybrides.

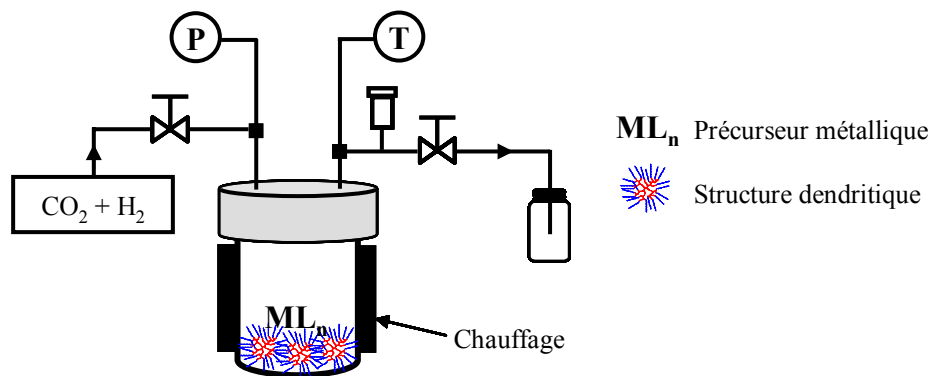


Figure III.2. Montage expérimental.

Ce montage est constitué d'un dispositif d'introduction du fluide (cryostat et pompe haute pression), du réacteur de synthèse (Figure III.1) équipé d'un contrôle de la pression (capteur de pression numérique, disque de rupture et déverseur) et d'un système de régulation de la température (couverture chauffante, thermocouples).

Au cours d'une expérience classique, la cellule contenant le polymère et le précurseur métallique est pressurisée avec 7 MPa de CO₂ et 0,4 MPa de H₂ à température ambiante. Le fluide est alors chauffé jusqu'à la température de réaction. Le système étant fermé, la pression augmente avec la température ; les conditions supercritiques finales sont déterminées par le volume de remplissage initial du réacteur et la température finale (isochore) [160]. Après un certain temps de réaction (temps de séjour, t_s), la cellule est dépressurisée et refroidie en contournant le point critique. Le fluide est gazeux en fin d'expérience ce qui permet de récupérer une poudre sèche et propre. Ceci est un des intérêts de l'élaboration de matériaux en CO₂ supercritique.

Les principaux paramètres expérimentaux étudiés sont les suivants : pression en CO₂, température, rapport molaire R (défini en III.2), nature de la réaction chimique (réduction ou décomposition thermique) et nature du polymère.

Les poudres obtenues ont été analysées par DRX pour connaître la structure, composition des nanoparticules et la taille des cristallites et par spectroscopie XPS pour déterminer le temps de séjour optimum (voir annexe 2 sur les techniques de caractérisation). Les solutions colloïdales ont été observées en MET pour connaître la taille, la morphologie et la dispersion en taille des nanoparticules fonctionnalisées. En fonction de la nature des chaînes greffées sur les structures dendritiques, les nanoparticules métalliques sont redispersées dans du trifluoroéthanol pour les polymères avec une chaîne fluorée, dans du toluène pour les polymères ayant une chaîne hydrophobe et dans du tétrahydrofurane pour celui ayant une chaîne hydrophile.

III.2 VALIDATION DU NOUVEAU CONCEPT D'ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES

Les conditions expérimentales ont tout d'abord été choisies de manière à se placer dans des conditions supercritiques où les réactifs ne sont pas solubles. Le polymère PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇, utilisé pour valider le concept, n'est pas soluble dans le CO₂ supercritique à 100°C et à 15 MPa ($\rho_{\text{CO}_2}=0,332 \text{ g.cm}^{-3}$). La solubilité du Pd(acac)₂ a été mesurée à l'aide du montage expérimental précédemment décrit Figure II.3 ; n'étant pas soluble à 100°C et à 15 MPa, il est choisi comme précurseur métallique.

Les quantités relatives de précurseur et de polymère à mettre en présence ont été définies à partir du rapport, noté R, entre le nombre de moles de palladium sur le nombre de moles de polymère. Pour l'étude de validation, ce rapport a été fixé à R=80 sur la base d'un calcul permettant d'obtenir une nanoparticule de palladium sphérique de 1 nm de diamètre par molécule de polymère. Le nombre d'atomes de palladium contenu dans une sphère de diamètre 1 nm est calculé par le rapport entre le volume de la sphère de 1 nm sur celui d'un atome de palladium de rayon 0,138 nm.

Le dihydrogène introduit est utilisé comme agent réducteur en large excès ($p_{\text{H}_2}=0,4 \text{ MPa}$) par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire ($p_{\text{H}_2}\sim 0,001 \text{ MPa}$) pour réduire la totalité du précurseur présent.

Le dernier paramètre à optimiser est le temps de réaction nécessaire pour réduire tout le précurseur de palladium ; dans ce but, une étude a été réalisée par spectroscopie XPS. En effet, cette méthode d'analyse permet de caractériser l'environnement chimique proche du palladium, et en particulier, de déterminer son état d'oxydation 0 (Pd⁰) ou 2+ (Pd²⁺). Les niveaux d'énergie 3d du palladium sont présentés Figure III.3.

Deux composantes sont extraites du signal expérimental, celle du palladium métallique et celle du palladium à l'état d'oxydation 2+. Les doublets 3d_{5/2} et 3d_{3/2} apparaissent à des énergies de 335,2 eV et 340,3 eV pour le Pd⁰ et de 337,4 eV et 342,6 eV pour le Pd²⁺ [152].

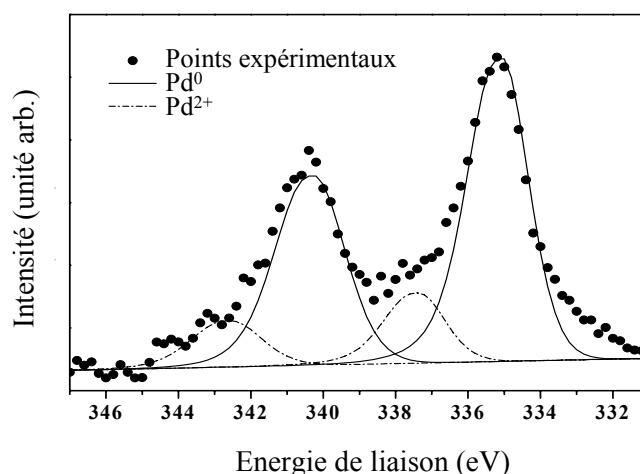


Figure III.3. Spectre XPS de la région du Pd3d de nanoparticules de palladium ($T=100^{\circ}\text{C}$, $p=15\text{ MPa}$, $t_s=60\text{ min}$) fonctionnalisées avec du PEI- $\text{CO-C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$.

Le signal de Pd^{2+} est dû à un environnement oxygéné du palladium : soit une partie du précurseur n'a pas réagi, soit il se produit une oxydation des nanoparticules de palladium. Or, comme le montre la Figure III.4, la composante de Pd^{2+} diminue avec le temps de la réaction ce qui signifie que Pd^{2+} est bien du précurseur non réduit. Ainsi, à $t=15\text{ min}$, la proportion de Pd^0 est déjà importante, et à partir de 90 min, la réduction est quasi totale.

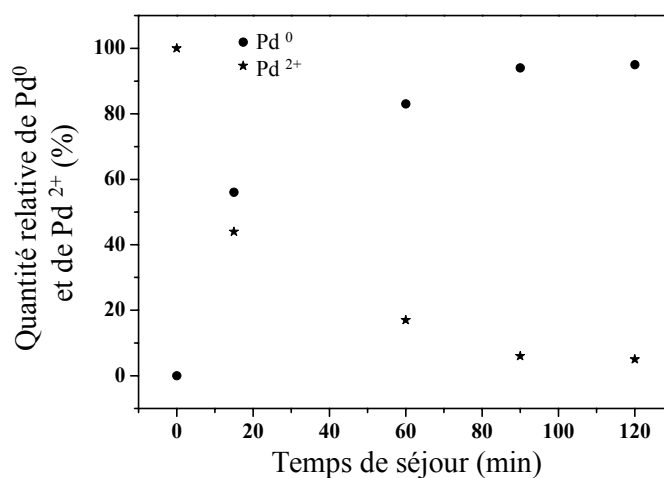


Figure III.4. Quantité relative entre l'intensité des pics du palladium Pd^0 et Pd^{2+} .

Les conditions de référence pour la validation du concept sont ainsi définies : $p=15\text{ MPa}$, $T=100^{\circ}\text{C}$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $R=80$, $t_s=90\text{ min}$, $p_{\text{H}_2}=0,4\text{ MPa}$, en présence de PEI- $\text{CO-C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$.

Après dispersion de la poudre obtenue dans du trifluoroéthanol, les nanoparticules sont observées en MET (Figure III.5a). Les solutions colloïdales sont stables 2 à 3 mois ; après précipitation, elles se « redispersent » après agitation pour rester stable à nouveau.

Les nanoparticules de palladium stabilisées dans le PEI- $\text{CO-C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{17}$ ont été testées en catalyse. Les nanoparticules sont actives et les résultats sont conformes à ceux obtenus dans la littérature [24].

Sur le cliché de MET (Figure III.5a), des nanoparticules dispersées sont observées avec une taille de $3,3 \pm 1,0$ nm (Figure III.5b). Les agrégats présentés Figure III.5d ont été synthétisés en l'absence de polymère PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ dans les mêmes conditions expérimentales que la Figure III.5a. Ceci illustre bien le rôle de stabilisant joué par le polymère lors de la synthèse. Le cliché de diffraction présenté Figure III.5a (en haut à gauche) montre trois anneaux qui peuvent être attribués aux réflexions (111), (220) et (311) du palladium de structure cubique à face centrée. L'image haute résolution (Figure III.5c) montre des nanoparticules bien cristallisées.

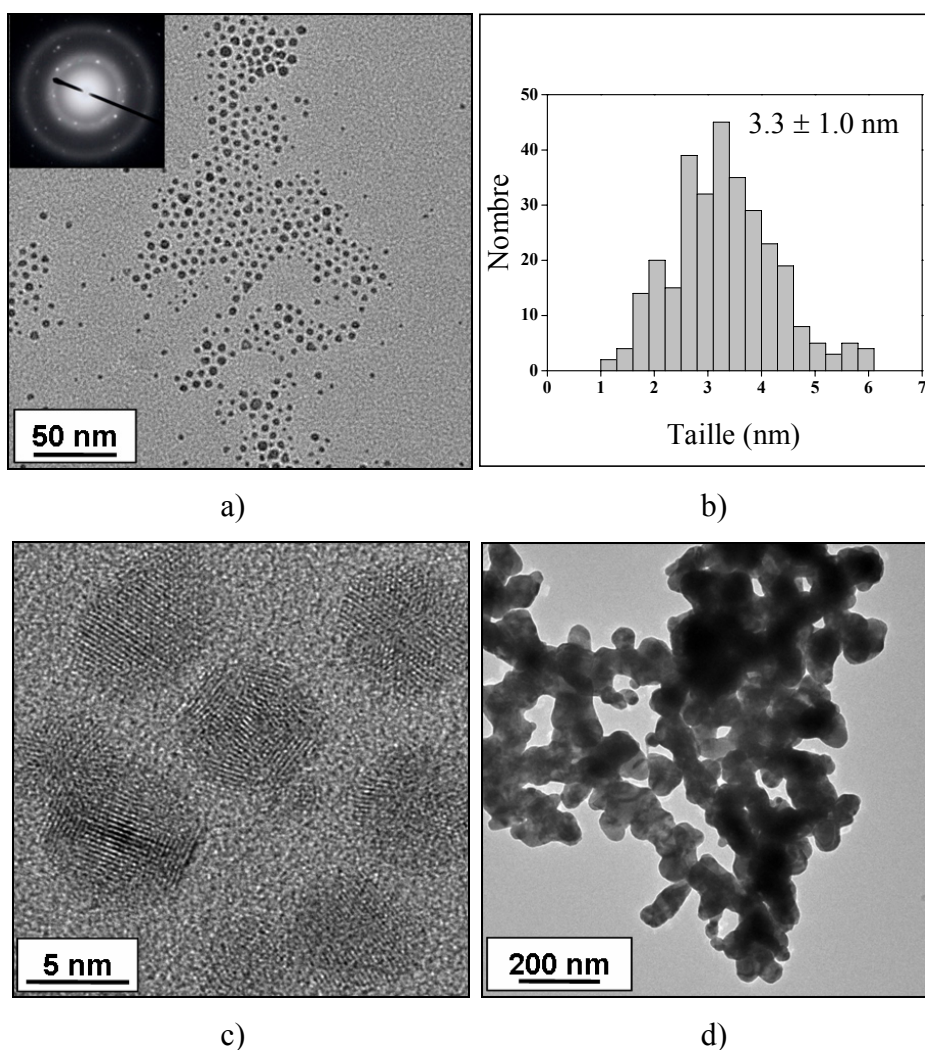


Figure III.5. a) Image de MET de nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ dans les conditions de référence ; en haut à gauche, le cliché de diffraction électronique ; b) Distribution en taille des nanoparticules ; c) Image de MET haute résolution ; d) Agrégats de palladium obtenus dans les conditions de référence sans polymère.

Des clichés MET haute résolution (Figure III.6) montrent les distances interréticulaires mesurées sur des nanoparticules de palladium. Ces distances de 0,21 ou 0,23 nm correspondent à celles entre les plans (111) du palladium bulk [7]. Il semblerait que ces

particules soient des cristaux de type octaèdre tronqué observés dans le cas de métaux de symétrie cubique à faces centrées [161].

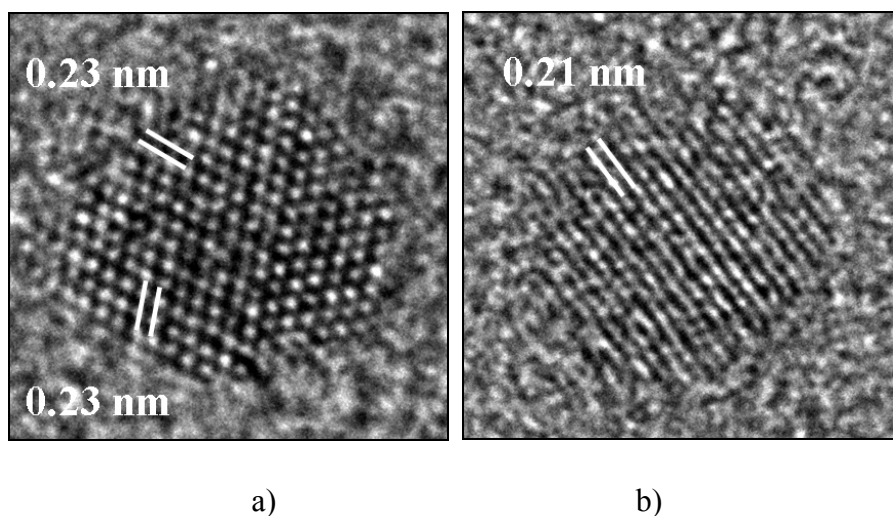


Figure III.6. Image de MET haute résolution de nanoparticules de palladium.

La Figure III.7 montre une nanoparticule de palladium toujours de type octaèdre tronqué où l'on voit les distances entre les plans (111) de 0,22 -0,23 nm et les plans (220) de 0,13 nm. Cependant, comme les petites particules (1-3 nm) sont difficiles à observer en MET haute résolution, il serait hasardeux de conclure sur la nature mono ou polycristalline des nanoparticules.

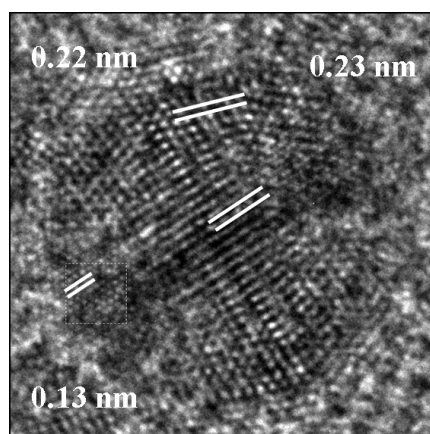


Figure III.7. Image de MET haute résolution d'une nanoparticule de palladium.

Cette information a été recherchée par DRX sur poudre. Le diffractogramme de cet échantillon de référence est présenté Figure III.8. Sur ce diffractogramme, nous retrouvons les raies relatives au palladium bulk de structure cubique à face centrée (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) [7]. La raie centrée à 18° est la signature du polymère PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ [156]. Contrairement au chapitre 2, à partir du Pd(acac)₂, nous obtenons des nanoparticules de palladium métallique.

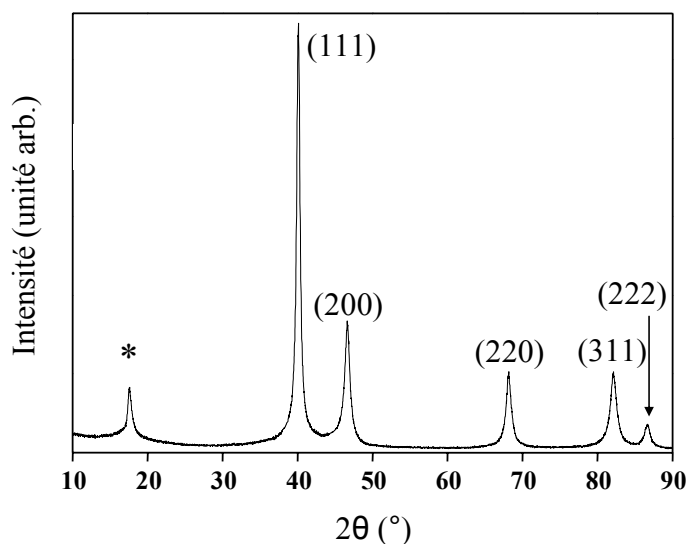


Figure III.8. Diffractogramme de Rayons X de nanoparticules de palladium fonctionnalisées avec PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ (*) dans les conditions de référence.

Sur la raie (111), en appliquant la formule de Scherrer (formalisme présenté en annexe 2), nous retrouvons une taille de cristallite de 1,5 nm. Par rapport aux images de MET haute résolution, cela tend à montrer que nos particules sont majoritairement polycristallines.

Ainsi le gonflement du PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ par le CO₂ supercritique en présence de Pd(acac)₂ et de H₂ conduit à la formation de nanoparticules métalliques de palladium fonctionnalisées. Les conditions optimales ont été définies pour p=15 MPa, T=100°C, R=80, ts= 90 min et p_{H2}=0,4 MPa. En fin d'expérience, le retrait du CO₂ permet la récupération d'une poudre sèche qui peut être redispersée ; la solution colloïdale obtenue est stable. Ce concept a également été validé par l'élaboration de nanoparticules d'argent stabilisées par le PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ de taille 6,0 ± 1,8 nm.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons étudié l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules de palladium hybrides élaborées pour pouvoir déterminer un mécanisme de formation des nanoparticules.

III.3 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, nous étudions l'influence des principaux paramètres expérimentaux tels que le rôle du solvant, en l'occurrence le CO₂, la température, le rapport R et la nature du polymère sur les caractéristiques des nanoparticules de palladium fonctionnalisées.

III.3.1 ROLE ET INFLUENCE DE LA PRESSION DU CO₂

Dans un premier temps, nous avons vérifié que nos structures dendritiques n'étaient pas modifiées lors du passage en CO₂ supercritique, en présence de H₂. Chaque polymère est laissé dans le réacteur pendant 90 min à 100°C sous 15 MPa de CO₂ et 0,4 MPa d'H₂. Des analyses RMN et IR des polymères ont montré qu'ils n'étaient pas endommagés.

Dans les expériences de validation du concept, le mélange polymère + précurseur est introduit dans le réacteur après une simple agitation manuelle à l'état solide. La réduction par H₂ (0,4 MPa) du Pd(acac)₂ (100°C, R=80, ts=90 min, PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇) sans et avec CO₂ supercritique (15 MPa) conduit à des résultats totalement différents (Figures Figure III.9a et b). En l'absence de CO₂, des agrégats de nanoparticules sont obtenus (Figure III.9a) ce qui prouve le rôle important joué par le gonflement du polymère par le CO₂. En effet, en présence de CO₂, des nanoparticules de palladium fonctionnalisées sont formées comme nous l'avons discuté au paragraphe précédent (échantillon de référence, Figure III.9b).

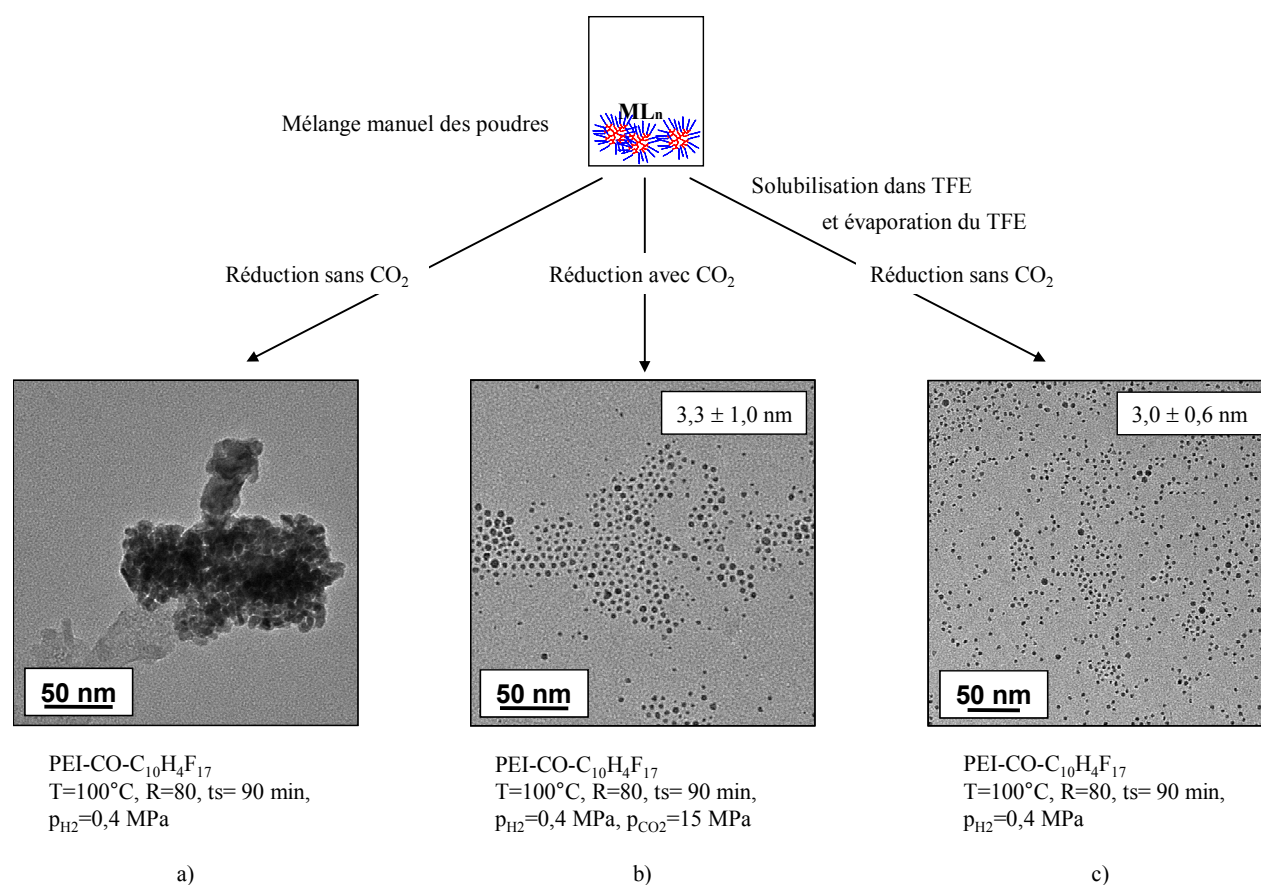


Figure III.9. Illustration du rôle du CO₂ : a) élaboration sans CO₂ ; b) élaboration avec CO₂ ; c) solubilisation et évaporation du TFE avant réduction sans CO₂ (T=100°C, p_{H2}=0,4 MPa, R=80, ts=90 min avec PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇).

Afin de mieux comprendre le rôle joué par le CO₂ supercritique, le mélange polymère + précurseur (mélange classique préparé par simple agitation manuelle) est solubilisé dans le TFE puis, après dissolution complète des réactifs, le TFE est évaporé. La poudre ainsi

obtenue est introduite dans le réacteur pour réduction avec H₂ (0,4 MPa) sans CO₂ dans les conditions de référence (100°C, R=80, ts=90 min, PEI -CO-C₁₀H₄F₁₇) (Figure III.9c). Les nanoparticules de palladium ainsi obtenues sont présentées Figure III.9c. Au regard des images MET, les deux échantillons (Figure III.9b et c) sont identiques. Ces résultats montrent que le CO₂ supercritique joue le même rôle que le TFE : il sert à « homogénéiser » le mélange polymère + précurseur. En effet, le gonflement de la structure dendritique par le CO₂ supercritique permet une diffusion homogène du Pd(acac)₂ dans le polymère au même titre qu'en solution dans le TFE.

Partant de cette observation, nous avons étudié l'influence de la pression de CO₂ (10, 20 et 25 MPa) sur la taille des nanoparticules de palladium stabilisées avec PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ (T=100°C, p_{H2}=0,4 MPa, R=80 et ts=90 min). Les résultats sont présentés Figure III.10 et Tableau III.1.

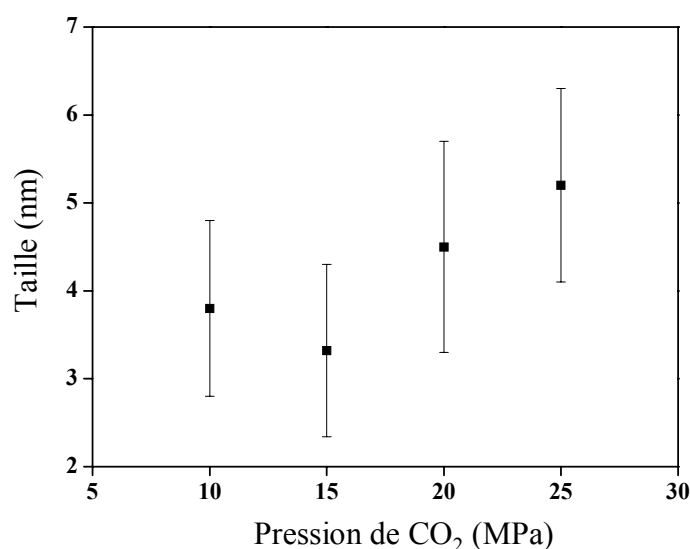
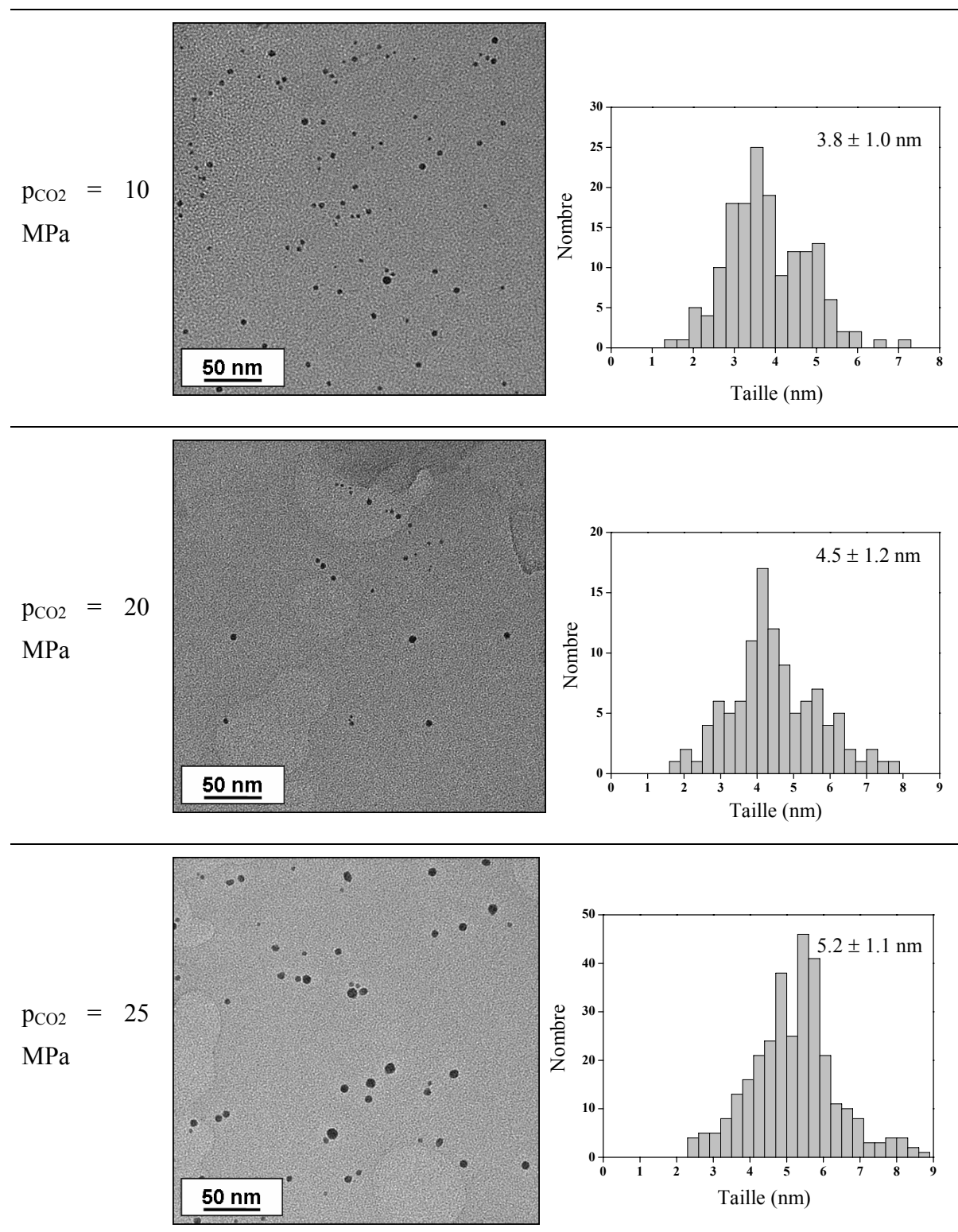


Figure III.10. Evolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de la pression en CO₂ (T=100°C, p_{H2}=0,4 MPa, R=80, ts=90 min).

Tableau III.1. Clichés MET et distribution en taille des échantillons montrant l'évolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de la pression en CO₂ (T=100°C, p_{H2}=0,4 MPa, R=80, ts=90 min).



A 10 et 15 MPa, les nanoparticules ont quasiment la même taille ($3,8 \pm 1,0$ nm et $3,3 \pm 1,0$ nm) et à 20 MPa et 25 MPa, elles sont légèrement plus grosses ($4,5 \pm 1,2$ nm et $5,2 \pm 1,1$ nm). La pression n'a pas une influence significative sur la taille des nanoparticules dans la gamme de pression étudiée.

Cependant nous pouvons dire que le gonflement du polymère par le CO₂ est indispensable au contrôle de la diffusion des espèces au sein du mélange réactionnel (polymère + précurseur) empêchant la formation d'agrégats et favorisant la fonctionnalisation des nanoparticules. Ce résultat permet de valider notre démarche de développement d'une chimie verte qui repose sur l'utilisation du CO₂ supercritique.

III.3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température a été étudiée à 60, 80, 125 et 175°C. Ce domaine d'étude est borné par la température critique du CO₂ en limite inférieure et par la stabilité thermique des polymères en limite supérieure. L'évolution de la taille des particules en fonction de la température est reportée Figure III.11 et les images MET et distributions en taille correspondantes Tableau III.2.

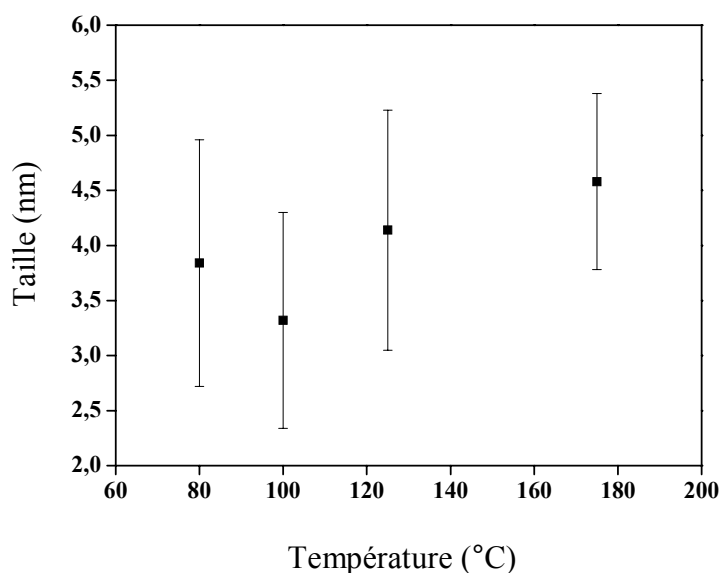
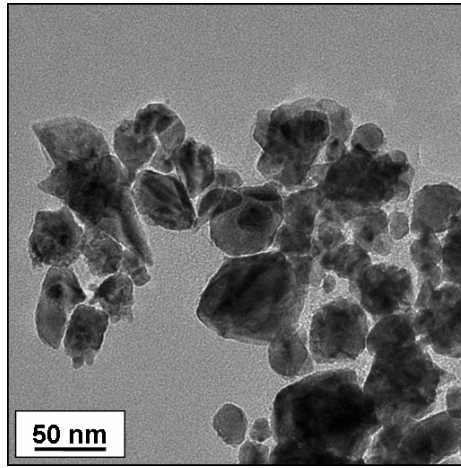


Figure III.11. Evolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de la température ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $R=80$, $ts=90$ min).

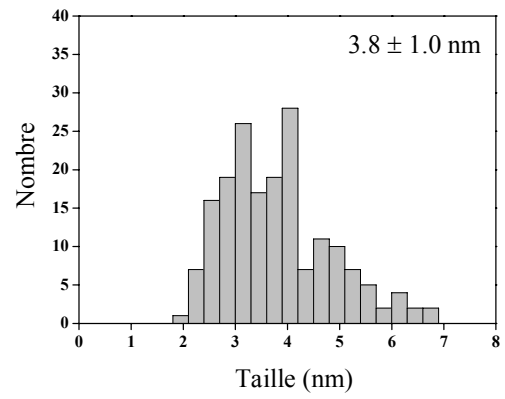
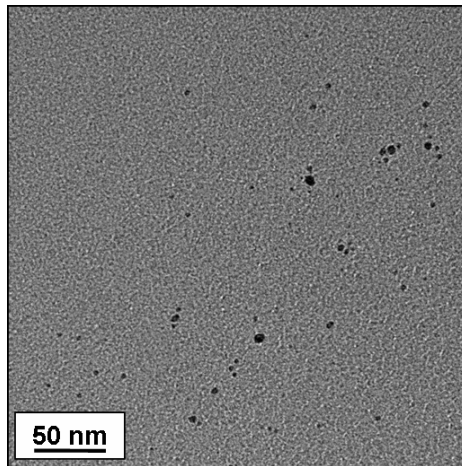
Pour des températures inférieures à 80°C, les échantillons sont constitués de cristaux très polydisperses en taille. A partir de 80°C, des nanoparticules fonctionnalisées sont observées et leurs tailles semblent croître lentement avec la température. A partir de 175°C, les nanoparticules commencent à fritter comme le montre la dernière image du Tableau III.2.

Tableau III.2. Clichés MET et distribution en taille des échantillons montrant l'évolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de la température ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $R=80$, $ts=90$ min).

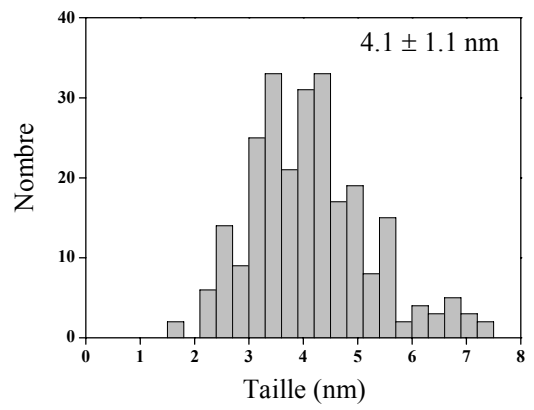
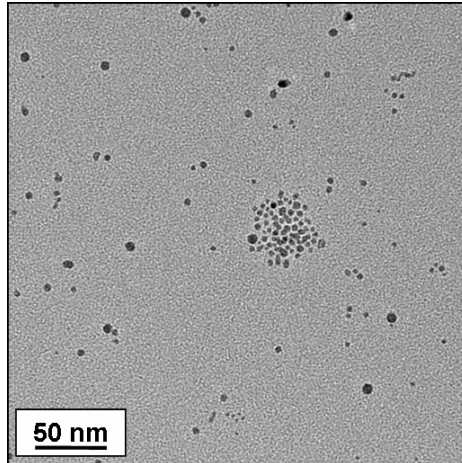
T = 60°C



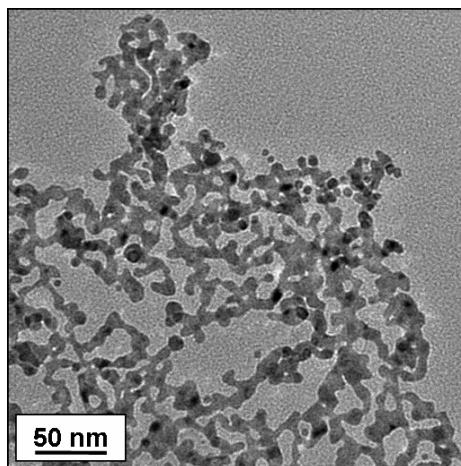
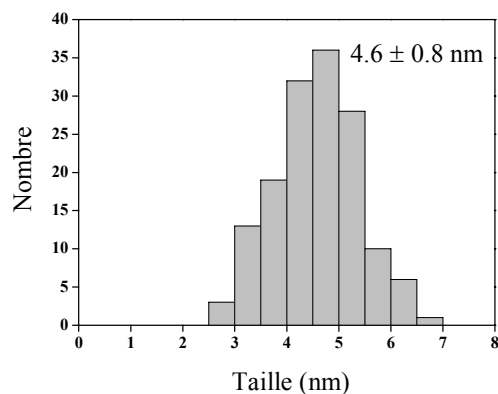
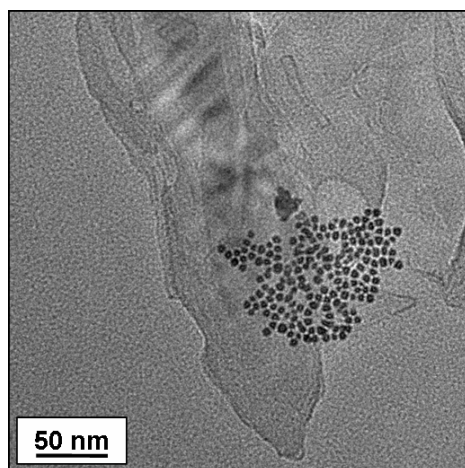
T = 80°C



T = 125°C



T = 175°C



Comme pour le cas du CO₂, la température joue un rôle important dans le mécanisme de formation des nanoparticules de palladium hybrides. Il existe une température de transition (entre 60 et 80°C pour le PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇) au-delà de laquelle la diffusion du Pd(acac)₂ est autorisée et conduit à la formation des nanoparticules.

Une influence de la température sur la croissance des nanoparticules est remarquée pour l'essai à 175°C. Dans cette gamme de température, on se rapproche probablement de la température de fusion apparente des nanoparticules de palladium de 3 nm.

III.3.3 INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES R

Le rapport R est défini comme le rapport entre le nombre de moles de palladium sur le nombre de moles de polymère. Dans les conditions de référence, R a été fixé par calcul à 80. Dans cette partie, l'influence de différents R a été étudiée : R = 30, 40, 60, 80, 100 et 120. L'évolution de la taille des nanoparticules de palladium en fonction de R est reportée Figure III.12 et Tableau III.3.

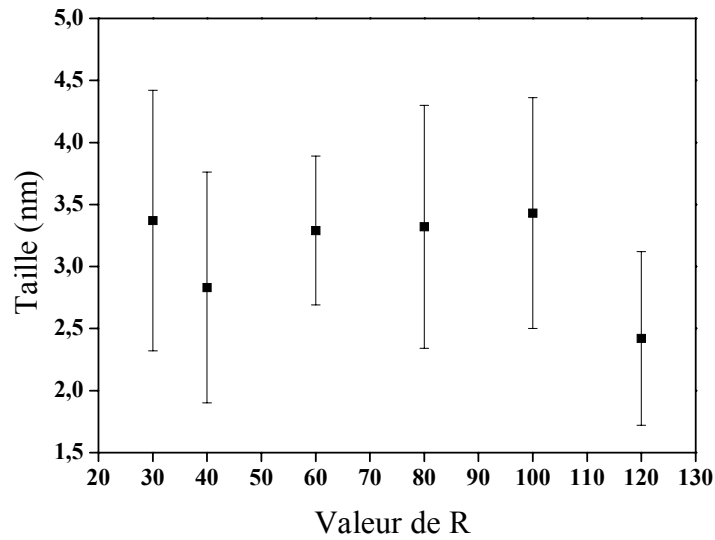
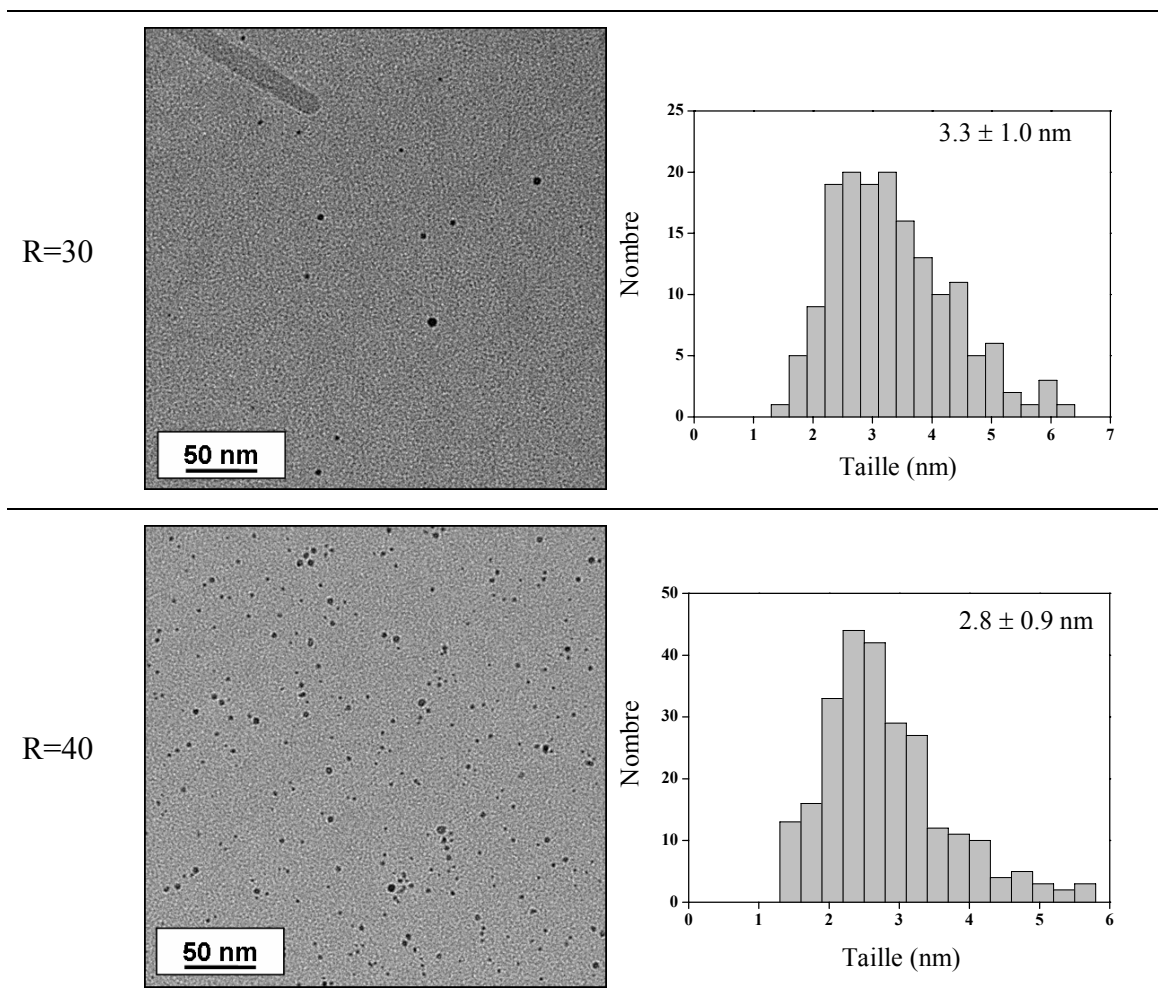
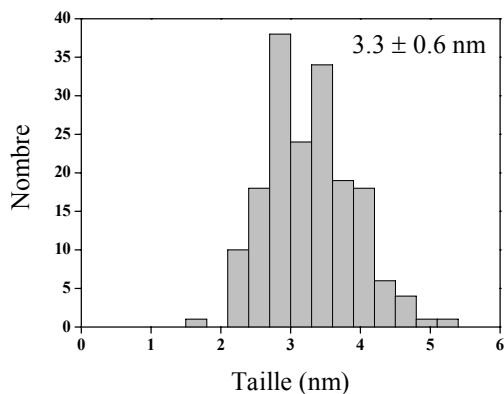
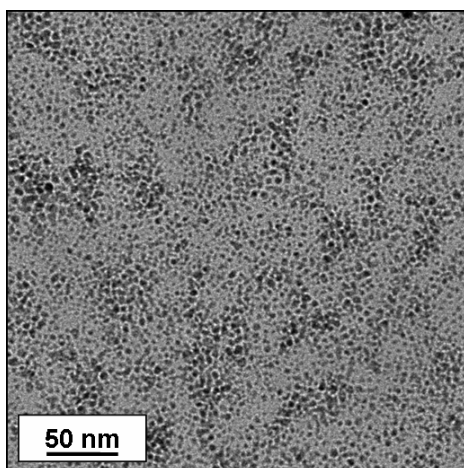


Figure III.12. Evolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de R ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $T=100^\circ C$, $t_s=90$ min).

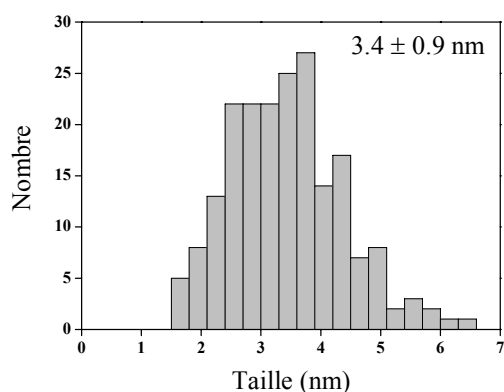
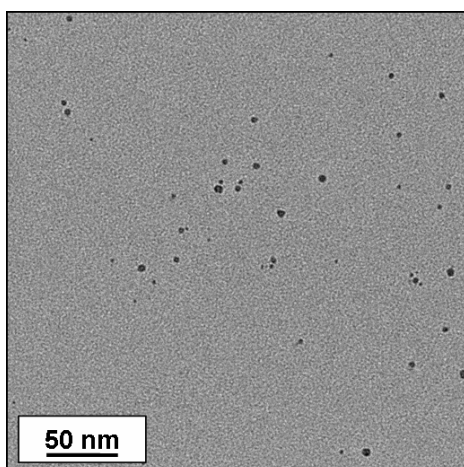
Tableau III.3. Clichés MET et distribution en taille des échantillons montrant l'évolution de la taille des nanoparticules de palladium stabilisées par PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ en fonction de R ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $T=100$, $t_s=90$ min).



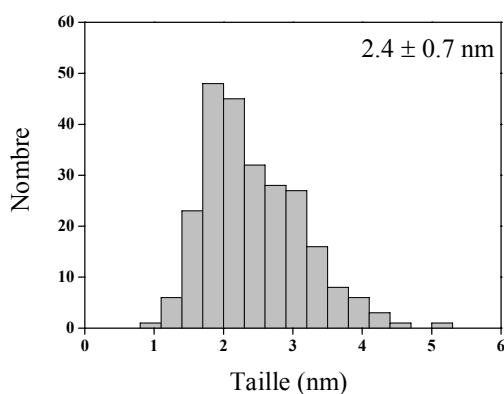
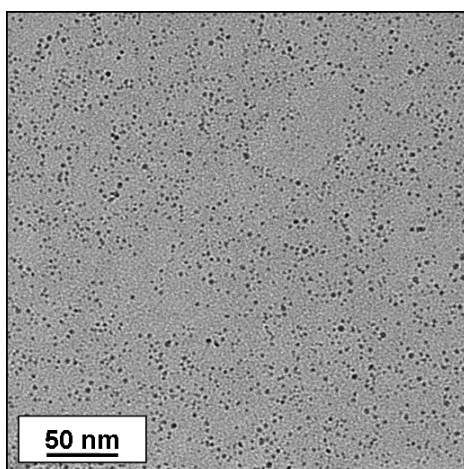
R=60



R=100



R=120



Jusqu'à des valeurs de R de 100, R ne semble pas avoir d'influence sur la taille des nanoparticules de palladium obtenues. En effet, elles sont identiques. Ce résultat semble montrer que la taille d'environ 3,3 nm est la taille thermodynamiquement stable dans ces conditions expérimentales. Une variation du facteur R ($R \leq 100$) va uniquement avoir une influence sur la concentration en nanoparticules de palladium dans le polymère.

Pour R égal à 120, une légère diminution de la taille est observée (passage de environ 3,3 nm à 2,4 nm). Une hypothèse pour expliquer ce résultat serait l'augmentation de la viscosité du

milieu avec la concentration en nanoparticules de palladium ; cette augmentation limiterait la diffusion des espèces dans le polymère et ainsi la croissance des nanoparticules.

III.3.4 INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYMERE

Les polymères présentés Figure II.2 ont tous été utilisés pour fonctionnaliser les nanoparticules de palladium. L'évolution de la taille des nanoparticules de palladium en fonction de la nature du polymère est reportée Figure III.13 et Tableau III.4.

Des nanoparticules de taille similaire (environ 3,5 nm) avec une distribution en taille homogène sont obtenues pour les polymères PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇, PEI-CO-C₁₀H₂₁, PEI-CO-C₈H₁₇O₄ et DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇. A 100°C et 15 MPa, ces polymères ne sont pas solubles dans le CO₂ supercritique. En revanche, pour les polymères qui présentent une solubilité dans ces conditions PEI-CO-C₁₀ClF₂₀O₃ (0,1% massique) et PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉ (0,25% massique), des agrégats sont observés dont la taille et la distribution en taille augmentent avec la solubilité du polymère. Dans ces conditions, les deux phases « mélange polymère + précurseur » et CO₂ supercritique ne sont plus définies et le milieu dans lequel les nanoparticules croissent n'est plus homogène.

Ces résultats montrent l'influence prépondérante de la non-solubilité du polymère dans le milieu CO₂ supercritique sur la formation des nanoparticules.

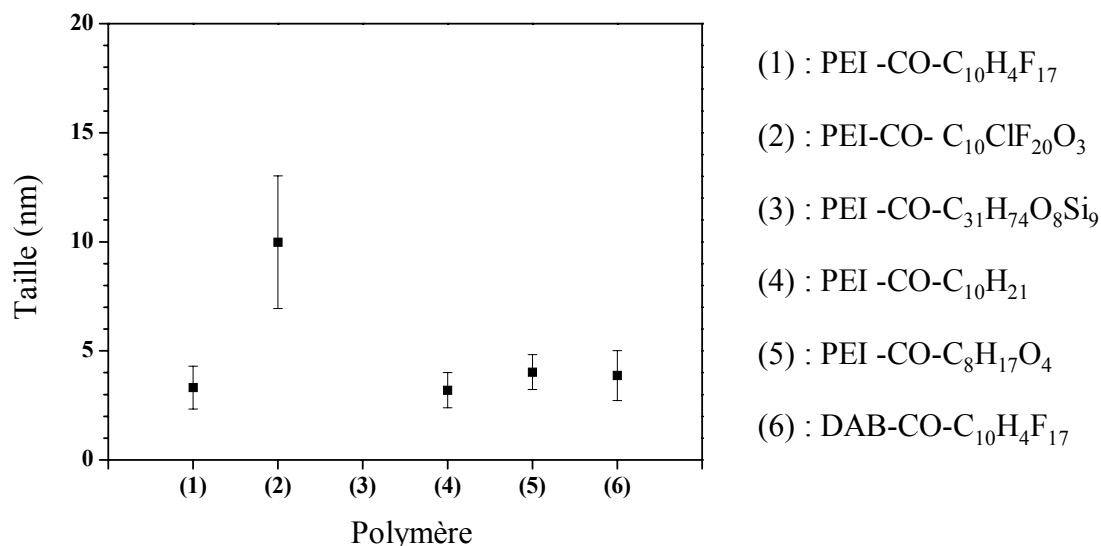
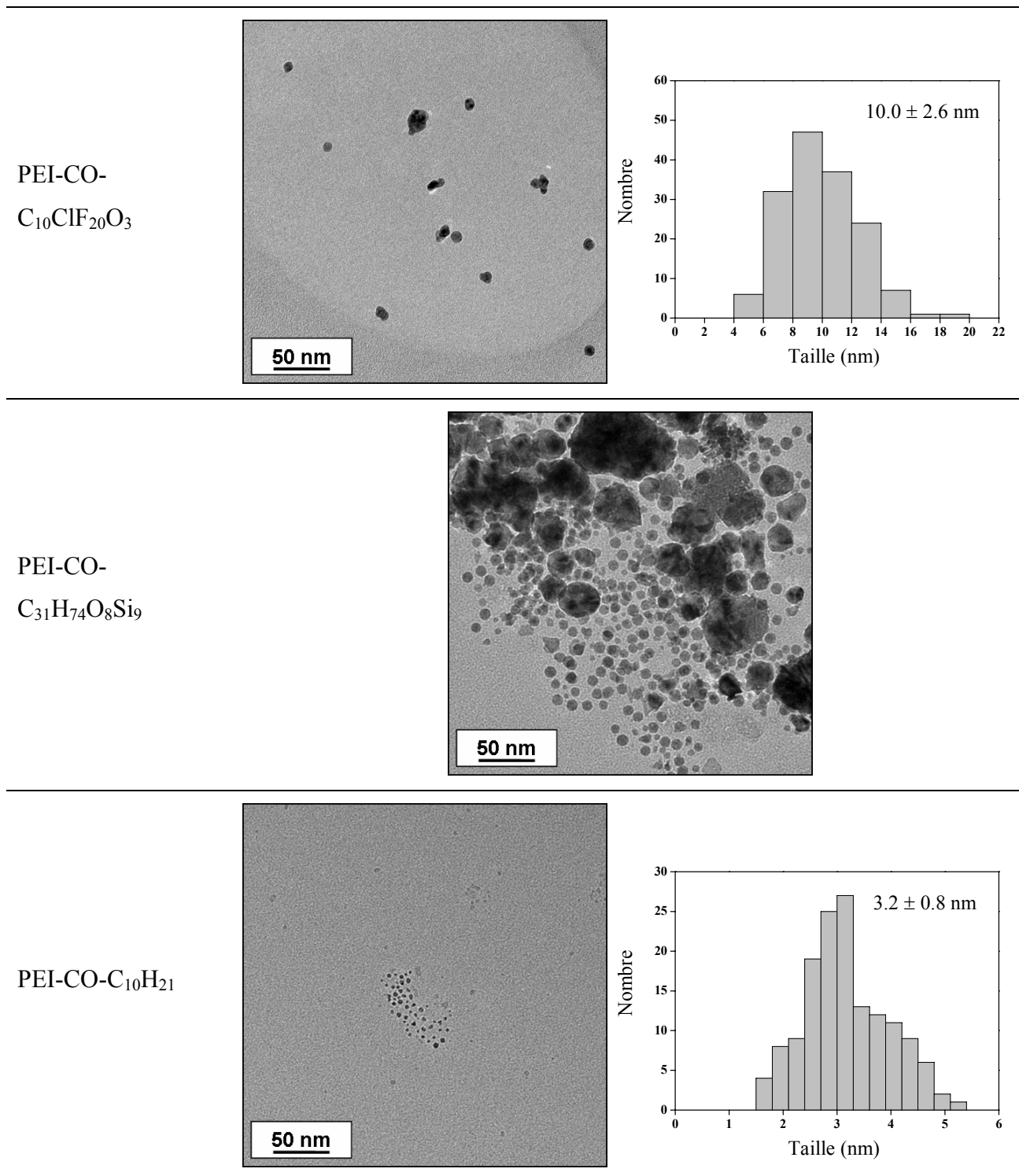


Figure III.13. Evolution de la taille des nanoparticules de palladium en fonction de la nature du polymère ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $T=100^\circ C$, $R=80$ et $ts=90$ min).

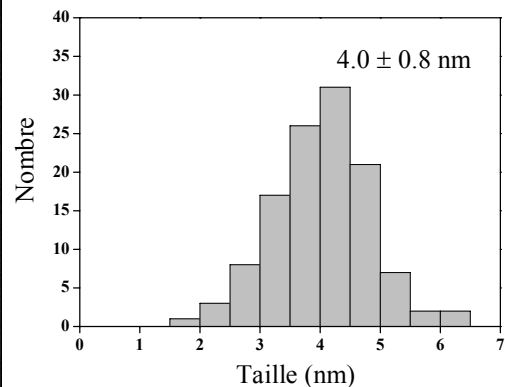
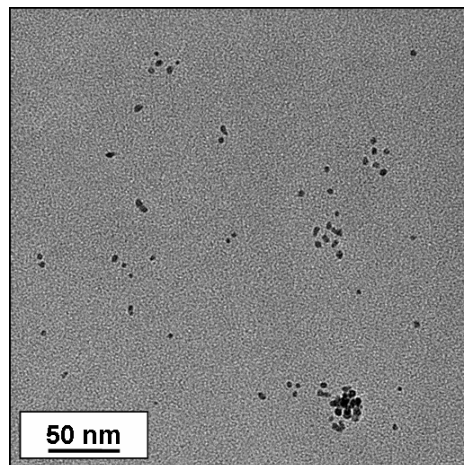
Pour les polymères non solubles (limite de détection 0,001%), il est intéressant de souligner que la nature chimique du greffage ou encore l'architecture de la structure dendritique (hyperbranché ou dendrimère) ne semblent pas affecter de manière significative la taille des

nanoparticules de palladium. Ceci valide la possibilité d'élaborer par ce concept des nanoparticules métalliques dans des structures dendritiques dont les propriétés de solvation sont ajustables.

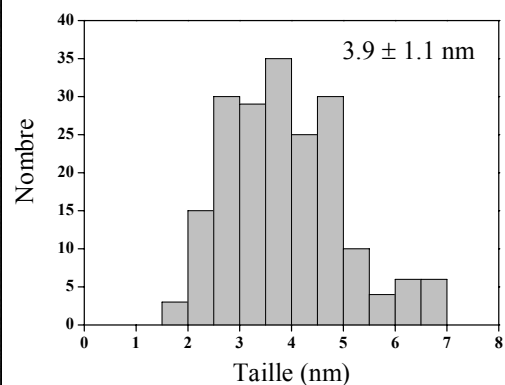
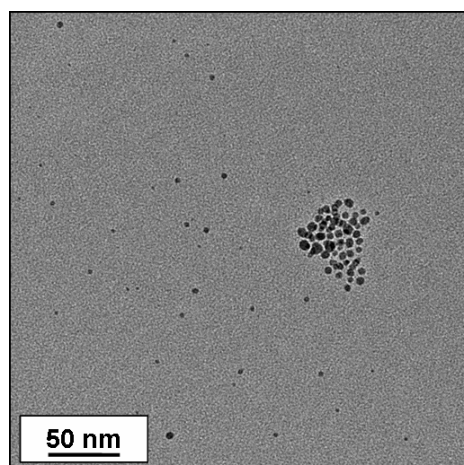
Tableau III.4. Clichés MET et distribution en taille des échantillons montrant l'évolution de la taille des nanoparticules de palladium en fonction de la nature du polymère ($p_{CO_2}=15$ MPa, $p_{H_2}=0,4$ MPa, $T=100^\circ C$, $R=80$ et $t_s=90$ min).



PEI-CO-C₈H₁₇O₄



DAB-CO-C₁₀H₄F₁₇



L'élaboration des nanoparticules de palladium stabilisées par les différentes structures dendritiques va dépendre des paramètres expérimentaux suivants : pression en CO₂, température, facteur R et nature du polymère. L'étude de l'influence de ces différents paramètres met en évidence le rôle important joué par le CO₂ supercritique. En effet, les conditions de pression et de température vont avoir une influence sur le gonflement du polymère et ainsi sur la diffusion des espèces (précurseur de palladium, germes et nanoparticules) pour assurer une « homogénéité » du milieu pour la croissance des nanoparticules. D'une façon générale, la taille des nanoparticules de palladium obtenues est d'environ 3 nm, taille qui serait thermodynamiquement stable dans les conditions expérimentales pour le palladium.

La nature du polymère joue également un rôle clé dans le mécanisme de formation des nanoparticules. Une des conditions pour obtenir des nanoparticules avec une faible distribution en taille est la non-solubilité des structures dendritiques dans le CO₂ supercritique. En revanche, la nature chimique du greffage (de nature hydrophile, hydrophobe, fluorée ou autre) ou encore l'architecture de la structure dendritique (hyperbranchée ou dendrimère) ne semblent pas affecter de manière significative la taille des nanoparticules de palladium. Ceci valide la possibilité d'élaborer par ce concept des

nanoparticules métalliques dans des structures dendritiques dont les propriétés de solvation sont ajustables.

Cette étude souligne l'intérêt d'utiliser le CO₂ supercritique en remplacement des solvants organiques et ainsi travailler sur le développement d'une chimie verte.

III.4 ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES

Pour proposer un mécanisme de formation des nanoparticules de palladium stabilisées par des structures dendritiques, nous avons complété les résultats du paragraphe précédent par une expérience dans les conditions de référence dans un réacteur dont les parois sont en saphir (V=13 cm³) (Figure III.14). L'utilisation de ce réacteur aux parois transparentes nous a permis de visualiser directement la réaction pour mieux appréhender le mécanisme de formation des nanoparticules hybrides.



Figure III.14. Photographie de la cellule saphir.

Après introduction du dihydrogène et du CO₂, le réacteur est chauffé jusqu'à 100°C. Dès 50°C, le mélange de poudre polymère PEI-CO-C₁₀H₄F₁₇ et Pd(acac)₂ (jaune-orangé) devient visqueux. A partir de 70°C, il devient quasiment liquide et noir, indiquant le début de la réduction. Cette observation est compatible avec les résultats obtenus sur l'étude de l'influence de la température sur la formation des nanoparticules. En effet, nous avons souligné l'existence d'une température de transition entre 60 et 80°C.

Arrivé dans les conditions de référence, 100°C et 15 MPa, le liquide est totalement noir et légèrement gonflé par le CO₂. Au bout de 90 min, au cours de la dépressurisation, des bulles sortent du liquide. Après refroidissement, une poudre noire et sèche est récupérée au fond de la cellule.

Pendant toute l'expérience, le mélange, initialement polymère + précurseur, reste au fond de la cellule ce qui prouve la non-solubilité du mélange réactionnel qui n'est jamais solubilisé dans le CO₂ supercritique.

Pour avoir une information plus qualitative sur la réaction chimique, nous avons analysé la phase supercritique par IR.

La cellule décrite précédemment (Figure II.3) a été utilisée. La poudre restant toujours au fond de la cellule, les espèces qui sont solubilisées sont détectées sur le trajet optique. A partir de 70°C, l'acétylacétone est détecté ; il est formé par la réduction du Pd(acac)₂ par H₂ comme le montre la Figure III.15.

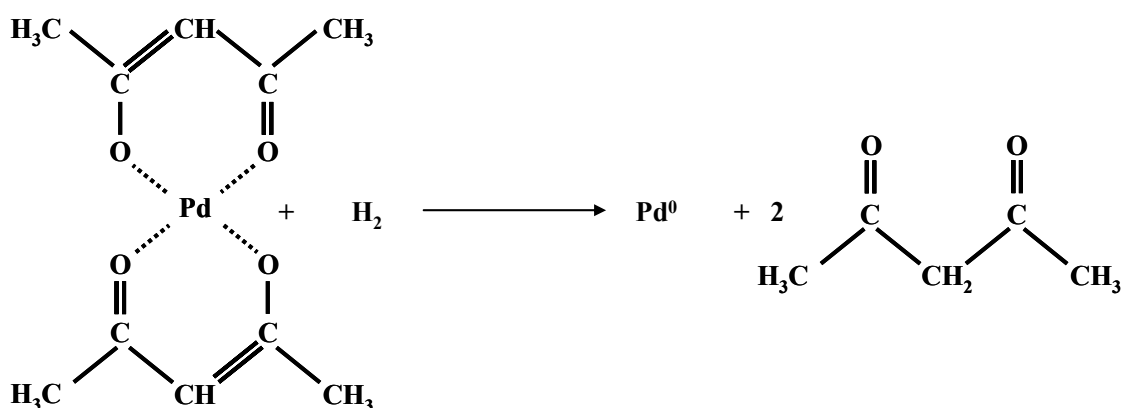


Figure III.15. Réduction du Pd(acac)₂ par H₂ ; formation de l'acétylacétone.

Le résidu organique du précurseur est donc solubilisé dans la phase supercritique. Lors de la décompression, l'acétylacétone est entraîné avec le CO₂ et H₂, ce qui explique pourquoi la poudre récupérée est quasiment libre de toute trace de pollution organique.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre nous a conduit à proposer le mécanisme de formation des nanoparticules décrit sur la Figure III.16.

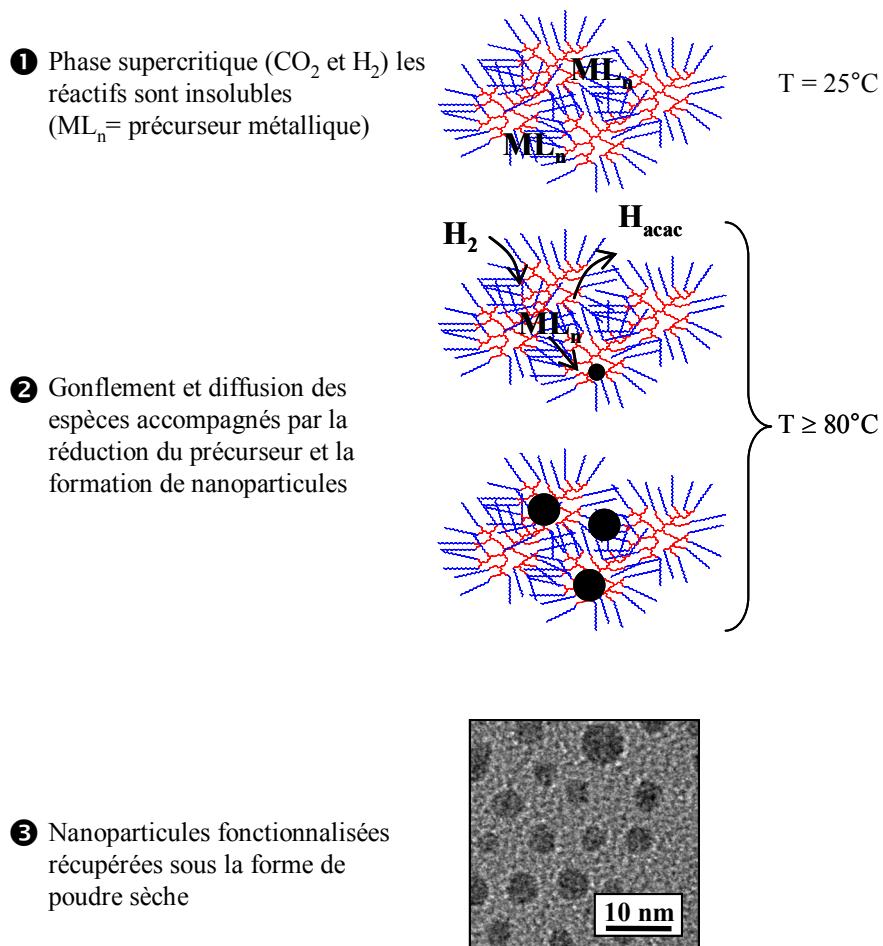


Figure III.16. Mécanisme réactionnel pour la formation de nanoparticules métalliques fonctionnalisées par une structure dendritique dans du CO_2 supercritique.

Sous l'effet de la température et de la pression, le CO_2 supercritique gonfle le mélange polymère + précurseur métallique. Il joue le même rôle qu'un solvant liquide. Au cours de cette étape, les atomes de palladium vont former des germes qui vont croître ; la croissance dépend de la viscosité du milieu « polymère - CO_2 - atomes, germes et nanoparticules de palladium » ; cette viscosité est liée à la température, la pression de CO_2 et à R. Les atomes d'azote présents dans le cœur du polymère vont interagir avec les particules métalliques et ainsi, limiter leur croissance. Dans le même temps, la réduction du $\text{Pd}(\text{acac})_2$ induit la formation d'acétylacétone qui est solubilisée dans la phase supercritique. Suite à la décompression, les nanoparticules fonctionnalisées par le polymère sont récupérées sous la forme d'une poudre sèche, sans trace de solvant, ni de pollution organique.

IV CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle méthode d'élaboration de nanoparticules fonctionnelles en milieu CO₂ supercritique où l'originalité repose sur la non-solubilité des réactifs, à savoir, un précurseur métallique et l'agent de fonctionnalisation, dans le milieu réactionnel. Ce concept a été développé avec l'utilisation de structures dendritiques comme agents de fonctionnalisation.

Deux types de structures dendritiques ont été utilisées : un polyéthylèneimine hyperbranché (PEI de masse molaire moyenne 5000 g.mol⁻¹) et un dendrimère, le dihexadécaneamine polypropylèneimine (DAB-32-Am de masse molaire moyenne 3514 g.mol⁻¹). Les propriétés de solvation de ces structures dendritiques ont été ajustées par greffage de molécules hydrophile (-CO-C₈H₁₇O₄), hydrophobe (-CO-C₁₀H₂₁), fluorées (-CO-C₁₀H₄F₁₇ et -CO-C₁₀ClF₂₀O₃) ou siliconée (-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉). L'idée est à la fois de contrôler la non-solubilité dans le CO₂ supercritique et la solubilité de ces objets dans différents milieux en fonction de l'application catalytique désirée. Nous avons quantifié la solubilité des différentes structures dendritiques modifiées dans le CO₂ supercritique en fonction de sa masse volumique. De façon générale, deux tendances classiques apparaissent : la solubilité augmente avec la masse volumique du CO₂ et également avec la température (à masse volumique constante). De même, la nature chimique de l'« écorce » influence de manière significative la solubilité de ces objets dans le CO₂ supercritique. Pour des masses volumiques inférieures à 0,6-0,7 g.cm⁻³, les polymères PEI, il y a uniquement le polymère PEI-CO-C₃₁H₇₄O₈Si₉ qui présente une certaine solubilité. Quant à l'architecture du cœur, hyperbranché ou dendrimère (PEI ou DAB), elle ne semble pas influencer de manière significative la solubilité.

Cette étude de solubilité a permis de définir des fenêtres en pression et en température dans lesquelles les différents polymères étudiés peuvent être considérés comme insolubles (référence à T=100°C et p=15 MPa). La formation de nanoparticules de palladium stabilisées par ces macromolécules est réalisée par réduction du Pd(acac)₂ par H₂ dans le CO₂ supercritique en présence du polymère. La validation du nouveau concept a permis de définir des conditions optimales : p=15 MPa, T=100°C, R=80, ts=90 min et p_{H2}=0,4 MPa. En fin d'expérience, le retrait du CO₂ permet la récupération d'une poudre sèche et propre qui peut être redispersée ; la solution colloïdale obtenue est stable. Dans les conditions optimales, nous obtenons des nanoparticules de palladium métalliques de taille 3,3 ± 1,0 nm.

Afin de pouvoir proposer un mécanisme de formation des nanoparticules métalliques stabilisées par les structures dendritiques modifiées, nous avons étudié l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules. Le CO₂

supercritique joue un rôle crucial ; en effet, par gonflement de la poudre constituée par le polymère et le précurseur de palladium, il est indispensable au contrôle de la diffusion des espèces au sein du mélange réactionnel en empêchant la formation d'agrégats, tout en favorisant la formation des nanoparticules. L'ajustement de la température est également important. Il faut se placer au dessus de 70°C pour permettre la formation des nanoparticules. Nous avons également confirmé que le polymère doit être insoluble dans les conditions de synthèse si nous souhaitons former des nanoparticules fonctionnalisées homogènes en taille.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de proposer un mécanisme de formation des nanoparticules hybrides palladium - structures dendritiques modifiées. Il apparaît que la croissance des nanoparticules est dépendante de la viscosité du polymère, également liée à p et T . A la fin de l'expérience, le CO_2 passe des conditions supercritiques à l'état gazeux par simple diminution de la pression pour une température supérieure à 40°C ; il est ainsi évacué de l'enceinte et une poudre sèche et propre est récupérée.

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'avec les procédés par voie chimie douce mettant en œuvre des fluides supercritiques, la synthèse de nanoparticules hybrides nécessite la solubilisation d'agents de stabilisation, et de ce fait, nécessite d'adapter pour chaque système le solvant et la méthode de synthèse. Nous avons développé une stratégie nous permettant d'élaborer des nanoparticules hybrides dans le CO_2 supercritique, en jouant sur la non-solubilité des agents de fonctionnalisation. Ainsi, un large panel de molécules pourrait être utilisé pour fonctionnaliser des nanoparticules, le protocole présenté pouvant être étendu à d'autres métaux ou bimétalliques mais également à d'autres familles de matériaux.

Du point de vue du développement durable, cette approche reposant sur l'utilisation du CO_2 supercritique est intéressante et s'inscrit dans le cadre du développement de la chimie propre ou verte.

- NOTES -

CONCLUSION GENERALE

Les potentialités des nanomatériaux dans le cadre d'applications innovantes nécessitent le développement de nouvelles approches d'élaboration plus performantes et plus respectueuses d'un développement durable, permettant une production « contrôlée » de nanoparticules fonctionnalisées en terme de taille, de morphologie, de structure et de composition chimique des matériaux. C'est en particulier un des challenges actuels du développement de la catalyse « semi-hétérogène ». Ainsi dans ce contexte, ce projet de recherche a concerné l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en utilisant les milieux fluides supercritiques pour des applications en catalyse « semi-hétérogène ».

Nous avons étudié en détail la littérature sur l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles par les voies « chimie en solution » mais également sur l'élaboration de nanomatériaux en milieux fluides supercritiques. Nous avons constaté que les méthodes de chimie douce sont très spécifiques quant au choix des agents de stabilisation et de la nature de la nanoparticule vis-à-vis de la méthode choisie. Nous avons également noté que des nanopoudres peuvent être obtenues en milieux fluides supercritiques sans l'emploi d'agent de fonctionnalisation. De plus, très peu d'études rapportent la synthèse de nanoparticules hybrides fonctionnalisées dans ces milieux du fait de la faible solubilité, en générale, des composés organiques dans les milieux fluides supercritiques. Une analyse critique des résultats de la littérature, nous a conduit à développer et étudier la formation de nanoparticules hybrides fonctionnelles par deux nouvelles approches.

Pour répondre à la problématique posée dans ce projet de recherche, c'est-à-dire l'élaboration de nanoparticules hybrides organique - inorganique pour la catalyse « semi-hétérogène », nous avons proposé une première stratégie originale (Chapitre 2) qui consiste à séparer les étapes de croissance et de fonctionnalisation des nanoparticules : croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques et fonctionnalisation en solution.

Notre concept a été validé par l'élaboration de nanoparticules de palladium de taille moyenne 2 nm (avec une faible distribution en taille entre 15 et 25 %) fonctionnalisées par trois types d'agent de stabilisation (un décanethiol perfluoré, une chaîne polysiloxane greffée avec de la cinchonidine, un liquide ionique (BMIMPF₆)). Les nanoparticules de palladium sont obtenues par décomposition thermique de différents précurseurs de palladium (Pd(ac)₂, Pd(acac)₂, Pd(tfa)₂ et Pd(hfa)₂) à 250°C et 20 MPa. Les différents systèmes hybrides ont été élaborés avec succès ce qui a permis de valider notre concept. En effet, les tests de stabilité des solutions colloïdales sont bons (stabilité sur plus d'un an dans certains cas) et l'activité catalytique des différents nano objets hybrides (réactions d'hydrogénation et / ou de Heck) est comparable aux données de la littérature.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de croissance et de fonctionnalisation, nous avons étudié séparément les étapes de croissance et de fonctionnalisation. Sans agent de stabilisation, des nanopoudres, constituées d'agrégats de nanoparticules, sont récupérées (étude de la croissance). Nous avons montré que la partie organique issue de la décomposition thermique des précurseurs de palladium a une influence au niveau de la structure et de la composition chimique des nanoparticules. Il est également intéressant de souligner que la taille des nanoparticules constitutives des agrégats (de 3,2 à 5,9 nm) est supérieure à celle des nanoparticules fonctionnalisées (2 nm). Ces résultats mettent en avant la réactivité des nanoparticules élaborées.

Nous nous sommes également intéressés à la fonctionnalisation de ces agrégats (étude de l'étape de fonctionnalisation). Une étude des propriétés de surface des nanoparticules constitutives des agrégats montre que toute ou partie de la matière organique, issue de la décomposition thermique des précurseurs de palladium, se trouve à la surface des agrégats. Nous avons montré que cette partie organique n'empêche pas la fonctionnalisation de ces agrégats avec le décanethiol perfluoré et les chaînes polysiloxanes greffées avec de la cinchonidine.

Ainsi, la croissance des nanoparticules en milieux fluides supercritiques suivi d'une fonctionnalisation en solution est une solution performante qui peut être envisagée pour le développement d'autres types de nanomatériaux fonctionnels hybrides.

La deuxième alternative proposée repose sur le fait que la solubilité des molécules organiques est généralement faible dans le CO₂ supercritique. Nous avons breveté un concept qui est basé sur la non-solubilité des agents de fonctionnalisation dans le CO₂ supercritique. Cette invention a été développée en utilisant des structures dendritiques (polymère hyperbranché ou dendrimère) comme agent de fonctionnalisation. Les propriétés de solvation de ces structures dendritiques ont été ajustées par greffage de molécules hydrophile, hydrophobe, fluorées ou siliconées. L'idée étant à la fois de contrôler la non-solubilité dans le CO₂ supercritique et la solubilité de ces objets dans différents milieux en fonction de l'application catalytique désirée. Après quantification de la solubilité des différents polymères dans le CO₂ supercritique, la formation de nanoparticules de palladium stabilisées par ces macromolécules ($3,3 \pm 1,0$ nm) a été réalisée par réduction du Pd(acac)₂ par H₂ dans le CO₂ supercritique en présence du polymère. La validation du nouveau concept a permis de définir des conditions optimales : p=15 MPa, T=100°C, R=80, ts= 90 min et p_{H2}=0,4 MPa. En fin d'expérience, le retrait du CO₂ permet la récupération d'une poudre sèche et propre qui peut être redispersée ; la solution colloïdale obtenue est stable et l'activité catalytique des nanocatalyseurs est conforme aux résultats de la littérature. Afin de pouvoir

proposer un mécanisme de formation des nanoparticules métalliques stabilisées par les structures dendritiques modifiées, nous avons étudié l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des nanoparticules. Le CO₂ supercritique joue un rôle crucial ainsi que la température de l'expérience. L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de proposer un mécanisme de formation des nanoparticules hybrides palladium - structures dendritiques modifiées. Il apparaît que la croissance des nanoparticules est dépendante de la viscosité du polymère, également liée à p et T.

Il est important de noter qu'à la fin de l'expérience, le CO₂ passe des conditions supercritiques à l'état gazeux par simple diminution de la pression pour une température supérieure à 40°C ; il est ainsi évacué de l'enceinte et une poudre sèche et propre est récupérée.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans une démarche de « développement durable », du fait de la mise en œuvre d'une chimie propre dans le CO₂ supercritique.

Ils permettent également d'ouvrir un champ d'investigation large dans les domaines de l'élaboration des nanomatériaux hybrides, que ce soit au niveau de l'étude du processus de formation du nano-objet ou au niveau de l'étude des propriétés physique, chimique ou biologique du système considéré.

- NOTES -

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Astruc D., Lu F., Aranzaes R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, vol. 44, p. 7852-7872.
- [2] Tsuji J. The basic chemistry of organopalladium compounds. In: *Palladium reagents and catalysts. Innovations in organic synthesis.* Ed: J. Tsuji. Ed: Wiley: Chichester, 1995, p. 1-12.
- [3] Rylander P. N. *Hydrogenation methods.* New York: Academic press, 1990, p. 29-158.
- [4] Corain B., Kralik M. Catalysis with supported palladium metal at the turn of the 21st century. *J. Mol. Catal. A.* 1999, special issue, vol. 173, p. 1-345.
- [5] Nützenadel C., Züttel A., Chartouni D., Schmid G., Schlapbach L. Critical size and surface effect of hydrogen interaction of palladium clusters. *Eur. Phys. J.* 2000, vol. D8, p. 245-250.
- [6] Lamber R., Wetjen S., Jaeger N. I. Size dependence of the lattice parameter of small palladium nanoparticles. *Phys. Rev. B* 1995, vol. 51, p. 10968-10971.
- [7] JCPDS 46-1043.
- [8] Bönemann H., Richards R. M. Nanoscopic metal particles-synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, p. 2455-2480.
- [9] Cortial G., Siutkowski, Goettmann F., Moores A., Boissière C., Grosso D., Le Floch P., Sanchez C. Metallic nanoparticles hosted in mesoporous oxide thin films for catalytic applications. *Small* 2006, vol. 2, p. 1042-1045.
- [10] Bönemann H., Brijoux W. Catalytically active metal powders and colloids. In: *Active metals, preparation, characterization, applications.* Ed. A. Fürstner. Ed. VCH Publishers: Weinheim, 1996, p. 340-379.
- [11] Bönemann H., Brijoux W. Surfactant-stabilized nanosized colloidal metals and alloys as catalyst precursors. In: *Advanced catalysts and nanostructured materials.* Ed: W. R. Moser. Ed: Academic press: London, 1996, p. 165-196.
- [12] Antonietti M., Kuang D., Smarsly, Zhou Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2004, vol. 43, p. 4988-4992.
- [13] Özkar S., Finke R. G. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: ranking commonly employed anionic stabilizers via the development, then application, of five comparative criteria. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, vol. 124, p. 5796-5810.

- [14] Leitner W. Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2002, vol. 35, p. 746-756.
- [15] Goetheer E. L. V., Baars M. W. P. L., van den Broeke L. J. P., Meijer E. W., Keurentjes J. T. F. Functionalized poly(propylene imine) dendrimers as novel phase transfer catalysts in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, vol. 39, p. 4634-4640.
- [16] Dupont J., Fonseca G. S., Umpierre A. P., Fichtner P. F. P., Teixeira S. R. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, vol. 124, p. 4228-4229.
- [17] Sablong R., Schlotterbeck U., Vogt D., Mecking S. Catalysis with soluble hybrids of highly branched macromolecules with palladium nanoparticles in a continuously operated membrane reactor. *Adv. Synth. Catal.* 2003, vol. 345, p. 333-336.
- [18] Niessen H. G., Eichhorn A., Woelk K., Bargon J. Homogeneous hydrogenation in supercritical fluids mediated by colloidal catalysts. *J. Mol. Catal. A.* 2002, vol. 182-183, p. 463-470.
- [19] Fonseca G. S., Umpierre A. P., Fichtner P. F. P., Teixeira S. R., Dupont J. The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir⁰ and Rh⁰ nanoparticles: efficient catalysts for the hydrogenation of arenes. *Chem. Eur. J.* 2003, vol. 9, p. 3263-3269.
- [20] Scheeren C. W., Machado G., Dupont J., Fichtner P. F. P., Teixeira S. R. Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: synthesis from organic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions. *Inorg. Chem.* 2003, vol. 42, p. 4738-4742.
- [21] Huang J., Jiang T., Han B., Gao H., Chang Y., Zhao G., Wu W. Hydrogenation of olefins using ligand-stabilized palladium nanoparticles in an ionic liquid. *Chem. Commun.* 2003, p. 1654-1655.
- [22] Chauhan B. P. S., Rathore J. S., Bando T. "Polysiloxane-Pd" nanocomposites as recyclable chemoselective hydrogenation catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, vol. 126, p. 8493-8500.
- [23] Chechik V., Crooks R. M. Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles as fluorous phase-soluble catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, vol. 122, p. 1243-1244.

- [24] Li Y., El-Sayed M. A. The effect of stabilizers on the activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 2001, vol. 105, p. 8938-8943.
- [25] Klingelhöfer S., Heitz W., Greiner A., Oestreich S., Förster S., Antonietti M. Preparation of palladium colloids in block copolymer micelles and their use for the catalysis of the Heck reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, vol. 119, p. 10116-10120.
- [26] Yeung L.K., Lee Jr. C. T. L., Johnston K. P., Crooks R. M. Catalysis in supercritical CO₂ using dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. *Chem. Commun.* 2001, p. 2290-2291.
- [27] Caló V., Nacci A., Monopoli A., Laera S., Cioffi N. Pd nanoparticles catalyzed stereospecific synthesis of β -aryl cinnamic esters in ionic liquids. *J. Org. Chem.* 2003, vol. 68, p. 2929-2933.
- [28] Deshmukh R. R., Rajagopal R., Srinivasan K. V. Ultrasound promoted C-C bond formation: Heck reaction at ambient conditions in room temperature ionic liquids. *Chem. Commun.* 2001, p. 1544-1545.
- [29] Cassol C. C., Umpierre A. P., Machado G., Wolke S. I., Dupont J. The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127, p. 3298-3299.
- [30] Toshima N. Metal nanoparticles for catalysis. In: *Nanoscale materials*. Edited by L. M. Liz-Marzán, P. V. Kamat. Ed. Kluwer Academic Publishers: Norwell, 2003, p. 79-96.
- [31] Chow G.-M., Kurihara L. K. Chemical synthesis and processing of nanostructured powders and films. In: *Nanostructured materials. Processing, properties and applications*. Edited by C. C. Koch. Ed: Noyes Publications: Norwich, 2002, p. 3-50.
- [32] Boal A. K. Synthesis and applications of magnetic nanoparticles. In: *Nanoparticles. Building blocks for nanotechnology*. Edited by V. Rotello. Ed: Springer: New York, 2004, p. 1-27.
- [33] Skaff H., Emrick T. Semiconductor nanoparticles: synthesis, properties, and integration into polymers for the generation of novel composite materials. In: *Nanoparticles. Building blocks for nanotechnology*. Edited by V. Rotello. Ed: Springer: New York, 2004, p. 29-112.
- [34] Yonezawa T. Well-dispersed bimetallic nanoparticles. In: *Morphology control of materials and nanoparticles*. Edited by Y. Waseda, A. Muramatsu. Ed: Springer: Heidelberg, 2004, p. 85-112.

- [35] Cao G. Zero-dimensional nanostructures: nanoparticles. In: Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications. Edited by G. Cao. Ed: Imperial College Press: London, 2004, p. 51-109.
- [36] Aiken III J. D., Finke R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, vol. 145, p. 1-44.
- [37] Bradley J. S., Hill E. W., Behal S., Klein C. Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium. Particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxide. *Chem. Mater.* 1992, vol. 4, p. 1234-1239.
- [38] Teranishi T., Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures. *Chem. Mater.* 1998, vol. 10, p. 594-600.
- [39] Vu Y. T., Mark J. E. Polymer-protected palladium nanoparticles. Morphologies and catalytic selectivities. *Colloid Polym. Sci.* 2004, vol. 282, p. 613-619.
- [40] Tristany M., Courmarcel J., Dieudonné P., Moreno-Mañas M., Pleixats R., Rimola A., Sodupe M., Villarroja S. Palladium nanoparticles entrapped in heavily fluorinated compounds. *Chem. Mater.* 2006, vol. 18, p. 716-722.
- [41] Toshima N., Wang Y. Novel preparation, characterization and catalytic properties of polymer-protected Cu/Pd bimetallic colloid. *Chem. Lett.* 1993, p. 1611-1614.
- [42] Toshima N., Lu P. Synthesis and catalysis of colloidal dispersions of Pd/Ni bimetallic clusters. *Chem. Lett.* 1996, p. 729-730.
- [43] Patel K., Kapoor S., Dave D. P., Mukherjee T. Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method. *J. Chem. Sci.* 2005, vol. 117, p. 311-316.
- [44] Duteil A., Quéau R., Chaudret B. Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives. *Chem. Mater.* 1993, vol. 5, p. 341-347.
- [45] Amiens C., de Caro D., Chaudret B. Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, vol. 115, p. 11638-11639.
- [46] Schlotterbeck U., Aymonier C., Thomann R., Hofmeister H., Tromp M., Richtering W., Mecking S. Shape-selective synthesis of palladium nanoparticles stabilized by highly branched amphiphilic polymers. *Adv. Funct. Mater.* 2004, vol. 14, p. 999-1004.

- [47] Juttukonda V., Paddock R. L., Raymond J. E., Denomme D., Richardson A. E., Slusher L. E., Fahlman B. D. Facile synthesis of tin oxide nanoparticles stabilized by dendritic polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, vol. 128, p. 420-421.
- [48] Schmid G., Harms M., Malm J.-O., Bovin J.-O., van Ruitenbeck J., Zanbergen H. W., Fu W. T. Ligand-stabilized giant palladium clusters: promising candidates in heterogeneous catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, vol. 115, p. 2046-2048.
- [49] Mecking S., Thomann R., Frey H., Sunder A. Preparation of catalytically active palladium nanoclusters in compartments of amphiphilic hyperbranched polyglycerols. *Macromolecules* 2000, vol. 33, p. 3958-3960.
- [50] Henglein A. Colloidal palladium nanoparticles: reduction of Pd(II) by H₂; Pd_{core}Au_{shell}Ag_{shell} particles. *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 6683-6685.
- [51] Vidoni O., Philippot K., Amiens C., Chaudret B., Balmes O., Malm J.-O., Bovin J.-O., Senocq F., Casanove M.-J. Novel, spongelike ruthenium particles of controllable size stabilized only by organic solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, vol. 38, p. 3736-3738.
- [52] Philippot K., Chaudret B. Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *C. R. Chimie* 2003, vol. 6, p. 1019-1034.
- [53] Chaudret B. Organometallic approach to nanoparticle synthesis and self-organization. *C.R. Physique* 2005, vol. 6, p. 117-131.
- [54] Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, vol. 11, p. 55-75.
- [55] Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chem. Mater.* 2001, vol. 13, p. 2313-2322.
- [56] Gacoin T. Propriétés optiques et électroniques des nanoparticules. *Galerie* 1998 sur "De la molécule au solide", p. 85-144.
- [57] Yonezawa T., Imamura K., Kimizuka N. Direct preparation and size control of palladium nanoparticle hydrosols by water-soluble isocyanide ligands. *Langmuir* 2001, vol. 17, p. 4701-4703.
- [58] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Chem. Commun.* 1994, vol. 7, p. 801-802.

- [59] Chen S., Huang K., Stearns J.A. Alkanethiolate-protected palladium nanoparticles. *Chem. Mater.* 2000, vol. 12, p. 540-547.
- [60] Quiros I., Yamada M., Kudo K., Mizutani J., Kurihara M., Nishihara H. Preparation of alkanethiolate-protected palladium nanoparticles and their size dependence on synthetic conditions. *Langmuir* 2002, vol. 18, p. 1413-1418.
- [61] Bönemann H., Korall B. Ether-soluble Ti^0 and bis(η^6 -arene) titanium (0) complexes from the reduction of $TiCl_4$ with triethylhydroborate. *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, vol. 31, p. 1490-1492.
- [62] He F., Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 2005, vol. 39, p. 3314-3320.
- [63] Huang H., Yuan Q., Yang X. Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. *Colloids Surf., B* 2004, vol. 39, p. 31-37.
- [64] Chung Y.-M., Rhee H.-K. Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor. *Catal. Lett.* 2003, vol. 85, p. 159-164.
- [65] Chung Y.-M., Rhee H.-K. Synthesis and catalytic applications of dendrimer-templated bimetallic nanoparticles. *Catal. Surv. Asia* 2004, vol. 8, p. 211-223.
- [66] Zhao M., Sun L., Crooks R. M. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, vol. 120, p. 4877-4878.
- [67] Ye H., Scott R. W. J., Crooks R. M. Synthesis, characterization, and surface immobilization of platinum and palladium nanoparticles encapsulated within amine-terminated poly(amidoamine) dendrimers. *Langmuir* 2001, vol. 20, p. 2915-2920.
- [68] Scott R. W. J., Wilson O. M., Crooks R. M. Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2005, vol. 109, p. 692-704.
- [69] Gopidas K. R., Whitesell J. K., Fox M. A. Synthesis, characterization, and catalytic applications of a palladium-nanoparticle-cored dendrimer. *Nano Lett.* 2003, vol. 3, p. 1757-1760.
- [70] Aymonier C., Schlotterbeck U., Antonietti L., Zacharias P., Thomann R., Tiller J. C., Mecking S. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties. *Chem. Commun.* 2002, p. 3018-3019.

- [71] Jung J. H., Rim J. A., Lee S. J., Lee S. S. Spatial organization and patterning of palladium nanoparticles on a self-assembled helical ribbon lipid. *Chem. Commun.* 2005, p. 468-470.
- [72] Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S. K., Nath S., Pal T. General method of synthesis for metal nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2004, vol. 6, p. 411-414.
- [73] Toshima N., Takahashi T. Colloidal noble metal catalysts protected by surfactant micelles. Regio-selectivity in the hydrogenation of unsaturated fatty acids in organized media. *Chem. Lett.* 1988, p. 573-576.
- [74] Marignier J. L., Belloni J., Delcourt M. O., Chevalier J. P. Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature* 1985, vol. 317, p. 344-345.
- [75] Dhas N. A., Gedanken A. Sonochemical preparation and properties of nanostructured palladium metallic clusters. *J. Mater. Chem.* 1998, vol. 8, p. 445-450.
- [76] Okitsu K., Bandow H., Maeda Y. Sonochemical preparation of ultrafine palladium particles. *Chem. Mater.* 1996, vol. 8, p. 315-317.
- [77] Mizukoshi Y., Okitsu K., Maeda Y., Yamamoto T. A., Oshima R., Nagata Y. Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 1997, vol. 101, p. 7033-7037.
- [78] Ho P.-F., Chi K.-M. size-controlled synthesis of Pd nanoparticles from β -diketonato complexes of palladium. *Nanotechnology* 2004, vol. 15, p. 1059-1064.
- [79] Son S. U., Jang Y., Yoon K. Y., Kang E., Hyeon T. Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles. *Nano Lett.* 2004, vol. 4, p. 1147-1151.
- [80] Bradley J. S., Hill E. W., Klein C., Chaudret B., Duteil A. Synthesis of monodispersed bimetallic palladium-copper nanoscale colloids. *Chem. Mater.* 1993, vol. 5, p. 254-256.
- [81] Kim S.-W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Hyeon T., Kim Y. W. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles. *Nano Lett.* 2003, vol. 3, p. 1289-1291.
- [82] Thomas J. R. Preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles. *J. Appl. Phys.* 1966, vol. 37, p. 2914-2915.
- [83] Klingelhöfer S., Heitz W., Greiner A., Oestreich S., Förster S., Antonietti M. Preparation of palladium colloids in block copolymer micelles and their use for the catalysis of the Heck reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, vol. 119, p. 10116-10120.

- [84] Steigerwald M. L., Alivisatos A. P., Gibson J. M., Harris T. D., Kortan R., Muller A. J., Thayer A. M., Duncan T. M., Douglass D. C., Brus L. E. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, vol. 110, p. 3046-3050.
- [85] Wu M.-L., Chen D.-H., Huang T.-C. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles. *Langmuir* 2001, vol. 17, p. 3877-3883.
- [86] Pileni M. P. Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir* 1997, vol. 13, p. 3266-3276.
- [87] Reetz M. T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, vol. 116, p. 7401–7402.
- [88] Reetz M. T., Quaiser S. A. A new method for the preparation of nanostructured metal nanoclusters. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, vol. 34, p. 2240-2241.
- [89] Reetz M. T., Lohmer G. Propylene carbonate stabilized nanostructured palladium clusters as catalysts in Heck reaction. *Chem. Commun.* 1996, p. 1921-1922.
- [90] Reetz M. T., Helbig W., Quaiser S. A. Electrochemical preparation of nanostructured bimetallic clusters. *Chem. Mater.* 1995, vol. 7, p. 2227-2228.
- [91] Kamat P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2002, vol. 106, p. 7729-7744.
- [92] Kamat P. V., Flumiani M., Hartland G. V. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation. *J. Phys. Chem. B* 1998, vol. 102, p. 3123-3128.
- [93] Gelesky M. A., Umpierre A. P., Machado G., Correia R. R. B., Magno W. C., Morais J., Ebeling G., Dupont J. Laser-induced fragmentation of transition metal nanoparticles in ionic liquid. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127, p. 4588–4589.
- [94] Fujiwara H., Yanagida S., Kamat P. V. Visible laser induced fusion and fragmentation of thionicotinamide-capped gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 1999, vol. 103, p. 2589-2591.
- [95] Niidome Y., Hori A., Sato T., Yamada S. Enormous size growth of thiol-passivated gold nanoparticles induced by near-IR laser light. *Chem. Lett.* 2000, vol. 4, p. 310-311.
- [96] Chen Y.-H., Yeh C.-S. A new approach for the formation of alloy nanoparticles: laser synthesis of gold-silver alloy from gold-silver colloidal mixtures. *Chem. Commun.* 2001, p. 371-372.

- [97] Jin R., Cao Y. C., Hao E., Métraux G. S., Schatz G. C., Mirkin C. A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, vol. 425, p. 487-490.
- [98] Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces. *Adv. Mater.* 2001, vol. 13, p. 11-22.
- [99] Liz-Marzán L. M. Metal and semiconductor nanoparticle modification via chemical reactions. In: *Colloids and colloid assemblies*. Edited by F. Caruso. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2004, p. 216-245.
- [100] Caruso F. Nanoscale particle modification via sequential electrostatic assembly. In: *Colloids and colloid assemblies*. Edited by F. Caruso. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2004, p. 246-283.
- [101] Katz E., Shipway A. N., Willmer I. Chemically functionalized metal nanoparticles. Synthesis, properties and applications. In: *Nanoscale materials*. Edited by L. M. Liz-Marzán, P. V. Kamat. Ed. Kluwer Academic Publishers: Norwell, 2003, p. 5-78.
- [102] Marinakos S. M., Shultz D. A., Feldheim D. L. Gold nanoparticles as templates for the synthesis of hollow nanometer-sized conductive polymer capsules. *Adv. Mater.* 1999, vol. 11, p. 34-37.
- [103] Niemeyer C. M. Nanoparticles, proteins and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, vol. 40, p. 4128-4158.
- [104] Gittins D. I., Caruso F. Spontaneous phase transfert of nanoparticulate metals from organic to aqueous media. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, vol. 40, p. 3001-3004.
- [105] Garcia-Martinez J. C., Scott R. W., Crooks R. M. Extraction of monodisperse palladium nanoparticles from dendrimer templates. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, vol. 125, p. 11190-11191.
- [106] Cagniard de la Tour C. Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée. *Ann. Chim. Phys.* 1822, vol. 21, p. 127-132.
- [107] Holmes J. D., Lyons D. M., Ziegler K. J. Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials. *Chem. Eur. J.* 2003, vol. 9, p. 2144-2150.
- [108] Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A. Review on materials science and supercritical fluids. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003, vol. 7, p. 331-340.

- [109] Shah P. S., Hanrath T., Johnston K. P., Korgel B. A. Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids. *J. Phys. Chem. B* 2004, vol. 108, p. 9574-9587.
- [110] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., Garrabos Y., Cansell F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *J. Supercrit. Fluids* 2006, vol. 38, p. 242-251.
- [111] Aymonier C., Cansell F. Supercritical fluid techniques. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2006, vol. 31, p. 317-337.
- [112] Taleb A. Fluides supercritiques. In: *Nanomatériaux et nanochimie*. Ed. by M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy. Ed. Belin, 2006, p. 454-475.
- [113] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Cansell F. Green processes using supercritical fluids for designing multifunctional nanomaterials. *Récents progrès en genie des procédés* 2007, vol. 94, sous presse.
- [114] Poliakoff M., George M. W., Howdle S. M. Inorganic and related chemical reactions in supercritical fluids. In: *Chemistry under extreme or non-classical conditions*. Ed. By R. van Eldik, C. D. Hubbard. Ed. Wiley, 1997, p. 189-218.
- [115] Ji M., Chen X., Wai C. M., Fulton J. L. Synthesizing and dispersing silver nanoparticles in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, vol. 121, p. 2631-2632.
- [116] McLeod M. C., McHenry R. S., Beckman E. J., Roberts C. B. Synthesis and stabilization of silver metallic nanoparticles and premetallic intermediates in perfluoropolyether/CO₂ reverse micelle systems. *J. Phys. Chem. B* 2003, vol. 107, p. 2693-2700.
- [117] Shah P.S., Husain S., Johnston K. P., Korgel B. A. Nanocrystal arrested precipitation in supercritical dioxide. *J. Phys. Chem. B* 2001, vol. 105, p. 9433-9440.
- [118] Kameo A., Yoshimura T., Esumi K. Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *Colloids Surf. A* 2003, vol. 215, p. 181-189.
- [119] Sarbu T., Styraneč T. J., Beckman E. J. Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, vol. 39, p. 4678-4683 and reference therein.
- [120] Sun Y.-P., Rollins H. W., Guduru R. Preparations of nickel, cobalt, and iron nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solutions (RESS) and chemical reduction. *Chem. Mater.* 1999, vol. 11, p. 7-9.

- [121] Sun Y. -P., Riggs J. E., Rollins H. W., Guduru R. Strong optical limiting of silver-containing nanocrystalline particles in stable suspensions. *J. Phys. Chem. B* 1999, vol. 103, p. 77-82.
- [122] Sun Y.-P., Rollins H. W. Preparation of polymer-protected semiconductor nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solution. *Chem. Phys. Lett.* 1998, vol. 288, p. 585-588.
- [123] McLeod M. C., Gale W. F., Roberts C. B. Metallic nanoparticles production utilizing a supercritical carbon dioxide flow process. *Langmuir* 2004, vol. 20, p. 7078-7082.
- [124] Ziegler K. J., Doty R. C., Johnston K. P., Korgel B. A. Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, vol. 123, p. 7797-7803.
- [125] Holmes J. D., Ziegler K. J., Doty R. C., Pell L. E., Johnston K. P., Korgel B. A. Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, vol. 123, p. 3743-3748.
- [126] Lu X., Ziegler K. J., Ghezelbash A., Johnston K. P., Korgel B. A. Synthesis of germanium nanocrystals in high temperature supercritical fluid solvent. *Nano Lett.* 2004, vol. 4, p. 969-974.
- [127] Holmes J. D., Bhargava P. A., Korgel B. A.; Johnston K. P. Synthesis of cadmium sulfide Q particles in water-in-CO₂ microemulsions. *Langmuir* 1999, vol. 15, p. 6613-6615.
- [128] Pessey Vincent. Elaboration de poudres inorganiques nanostructures en milieux fluides supercritiques. Th. Doc. : Physico-chimie de la matière condensée : Bordeaux 1 : 2000. 216 p.
- [129] Cansell F., Chevalier B., Desmourgues A., Etourneau J., Even C., Garrabos Y., Pessey V., Tressaud A., Weill F. Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis. *J. Mater. Chem.* 1999, vol. 9, p. 67-75.
- [130] Desmoulins-Krawiec Sophie. Elaboration de particules nanostructures de nitrures et d'oxynitrures métalliques en milieu fluide supercritique. Etude et modélisation des mécanismes de croissance des particules. Th. Doc. : Physico-chimie de la matière condensée : Bordeaux 1 : 2004. 174 p.
- [131] Pöhler H., Kiran E. Volumetric properties of carbon dioxide + acetone at high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 1997, vol. 42, p. 379-383.
- [132] PROPHY S.A. Prophy user's guide. Modèle SRK.

- [133] Pasc-Banu A., Sugisaki C., Gharsa T., Marty J-D., Gascon I., Pozzi G., Quici S., Rico-Lattes I., Mingotaud C. A catalytic langmuir film as a model for heterogeneous and homogeneous catalytic processes. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2004, vol. 43, p. 6174-6177.
- [134] Pasc-Banu A., Sugisaki C., Gharsa T., Marty J-D., Gascon I., Krämer M., Pozzi G., Desbat B., Quici S., Rico-Lattes I., Mingotaud C. Monolayers of salen derivatives as catalytic planes for alkene oxidation in water. *Chem. Eur. J.* 2005, vol. 11, p. 6032-6039.
- [135] Rousseau D., Marty J.-D., Mauzac M., Martinoty P., Brandt A., Guenet J.-M. Conformation in solution of side-chain liquid crystal polymers as a function of the mesogen-graft amount. *Polymer* 2003, vol. 44, p. 2049-2055.
- [136] Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, vol. 87, p. 3881-3891.
- [137] Marre S., Cansell F., Aymonier C. Design at the nanometre scale of multifunctional materials using supercritical fluid chemical deposition. *Nanotechnology* 2006, vol. 17, p. 4594-4599.
- [138] José-Yacamán M., Marín-Almazo M., Ascencio J. A. High resolution TEM studies on palladium nanoparticles. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001, vol. 173, p. 61-74.
- [139] JCPDS n°73-0004.
- [140] Carmichael J. B., Heffel J. Verification of the Flory theory of random reorganization of molecular weight distribution-Kinetics of methylsiloxane polymerization. *J. Phys. Chem.* 1965, vol. 69, p. 2213-2217.
- [141] Gao X., Tam K., Yu K. M. K., Tsang S. C. Synthesis and characterization of thiol-capped FePt nanomagnetic porous particles. *Small* 2005, vol. 1, p. 949-952.
- [142] Krämer M., Pérignon N., Haag R., Marty J-D., Thomann R., Lauth-de Viguerie N., Mingotaud C., Water-soluble dendritic architecture with carbohydrate shells for the templation and stabilization of catalytically active metal. *Macromolecules* 2005, vol. 38, p. 8308-8315.
- [143] Fukuhara M. Lattice expansion of nanoscale compound particles. *Physics Letters A* 2003, vol. 313, p. 427-430.
- [144] Stachurski J., Frackiewicz A. A new phase in the Pd-C system formed during the catalytic hydrogenation of acetylene. *J. Less-Common Met.* 1985, vol. 108, p. 249-256.

- [145] Ziemecki S. B., Jones G. A., Swartzfager D. G., Harlow R. L. Formation of interstitial Pd-C phase by interaction of ethylene, acetylene and carbon monoxide with palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, vol. 107, p. 4547-4548.
- [146] Yamamoto T., Adachi M., Kawabata K., Kimura K., Hahn H. W. Palladium carbide nanoparticles by gas flow reaction synthesis. *Appl. Phys. Lett.* 1993, vol. 63, p. 3020-3022.
- [147] McCaulley J. A. In-situ X-ray absorption spectroscopy studies of hydride and carbide formation in supported palladium catalysts. *J. Phys. Chem.* 1993, vol. 97, p. 10372-10379.
- [148] Okitsu K., Mizukoshi Y., Bandow H., Yamamoto T. A., Nagata Y., Maeda Y. Synthesis of palladium nanoparticles with interstitial carbon by sonochemical reduction of tetrachloropalladate (II) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 1997, vol. 101, p. 5470-5472.
- [149] Velterop L., Delhez R., de Keijser T. H., Mittemeijer E. J., Reefman D. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities. *J. Appl. Cryst.* 2000, vol. 33, p. 296-306.
- [150] JCPDS n°75-2078.
- [151] Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. Electron microscopy study of the interaction of Ni, Pd, and Pt with carbon. *Surface Science* 1990, vol. 227, p. 15-23.
- [152] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1997.
- [153] Tomalia D. A. The dendritic state. *Materialstoday* 2005, vol. 8, p. 34-46.
- [154] Aymonier C., Cansell F., Mecking S., Moisan S., Martinez V., French Patent N° 0513274 deposited on 12/23/05 by CNRS.
- [155] Martinez V., Mecking S., Tassaing T., Besnard M., Moisan S., Cansell F., Aymonier C. Dendritic core-shell macromolecules soluble in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules* 2006, vol. 39, p. 3978-3979.
- [156] Antonietti L., Aymonier C., Schlotterbeck U., Garamus V. M., Maksimova T., Richtering W., Mecking S. Core-shell structured highly branched poly(ethyleneimine amides): synthesis and structure. *Macromolecules* 2005, vol. 38, p. 5914-5920.

- [157] Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. In: WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de référence NIST numéro 69. Edited by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- [158] Lacroix-Desmazes P., Andre P., DeSimone J. M., Ruzette A. - V., Butevin B. Macromolecular surfactants for supercritical carbon dioxide applications: synthesis and characterization of fluorinated block copolymers prepared by nitroxide-mediated radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, vol. 42, p. 3537-3552.
- [159] Cooper A. I., Londono J. D., Wignall G., McClain J. B., Samulski E. T., Lin J. S., Dobrynin A., Rubinstein M., Burke A. L. C., Fréchet J. M. J., DeSimone J. M. Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO₂ using dendritic surfactants. *Nature* 1997, vol. 389, p. 368-371.
- [160] Tsang C. Y., Streett W. B. Phase equilibria in the H₂/CO₂ system at temperatures from 220 to 290 K and pressures to 172 MPa. *Chem. Eng. Sci.* 1981, vol. 36, p. 993-1000.
- [161] Ascencio J. A., Gutiérrez-Wing C., Espinosa M.E., Marín M., Tehuacanero S., Zorrilla C., José-Yacamán M. Structure determination of small particles by HREM imaging: theory and experiment. *Surface Science* 1998, vol. 396, p. 349-368.
- [162] LaMer V. K., Dinegar R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, vol. 72, p. 4847-4854.
- [163] Rampino L. D., Nord F. F. Preparation of palladium and platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particle size and rate of hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, vol.63, p. 2745-2749.
- [164] Meguro K., Nakamura Y., Hayashi Y., Torizuka M., Esumi K. The preparation of colloidal precious metal particles using copolymers of vinyl alcohol-N-vinylpyrrolidone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, vol. 61, p. 347-350.
- [165] Mirkin C. A., Letsinger R. L., Mucic R. C., Storhoff J. J. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* 1996, vol. 382, p. 607-609.
- [166] Alivisatos A. P., Johnsson K. P., Peng X., Wilson T. E., Loweth C. J., Bruchez Jr M. P., Schultz P. G. Organization of "nanocrystal molecules" using DNA. *Nature* 1996, vol. 382, p. 609-611.
- [167] Mirkhalaf F., Paprotny J., Schiffrin D. J. Synthesis of metals nanoparticles stabilized by metal-carbon bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, vol. 128, p. 7400-7401.

- [168] Franke R., Rothe J., Pollmann J., Hormes J., Bönemann H., Brijoux W., Hindenburg T. A study of the electronic and geometric structure of colloidal $Ti^{0.5}THF$. J. Am. Chem. Soc. 1996, vol. 118, p. 12090-12097.
- [169] Bönemann H., Brijoux W., Brinkmann R., Endruschat U., Hofstadt W., Angermund K. The reductive stabilization of nanometal colloids by organo-aluminium compounds. Rev. Roum. Chim. 1999, vol. 44, p. 1003-1010.
- [170] Eberhart J.-P., Techniques de microscopie électronique. In : Analyse structurale et chimique des matériaux. Ed : Dunod, 1997, p. 439-511.
- [171] Shindo D., Murakami Y., Fundamentals of characterization. In: Morphology control of materials and nanoparticles. Ed: Springer, 2004, p. 153-181.
- [172] ImageJ : <http://rsb.info.nih.gov/ij/>; ImageTool : <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html> (septembre 2006).
- [173] Eberhart J.-P., Techniques de microscopie électronique. In : Analyse des surfaces par spectrométrie d'émission des photoélectrons et électrons Auger. Ed : Dunod, 1997, p. 373-392.
- [174] Duc T. N. Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation. Techniques de l'ingénieur. P 2625.
- [175] Eyraud C., Accary A. Analyses thermique et calorimétrie différentielles. Techniques de l'ingénieur. PE 1295.

- NOTES -

ANNEXE 1

MECANISME DE FORMATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES INORGANIQUE/ORGANIQUE

Les colloïdes sont des dispersions d'une phase finement divisée (de 1 à 100 nm) dans un solvant. Cette phase peut être un liquide non miscible, un polymère, des tensioactifs ou un solide insoluble. En ce qui nous concerne, cette phase est en général un solide obtenu par réactions de précipitation en partant de précurseurs dissous en solution (I). L'état finement divisé est conservé par le contrôle des forces répulsives entre les particules formées au cours des premières étapes de la précipitation II).

I PRÉCIPITATION D'UN SOLIDE EN SOLUTION

La précipitation d'un solide en solution est généralement décrite par le diagramme de LaMer [164]. Elle peut être décomposée en quatre étapes plus ou moins distinctes (Figure I.1).

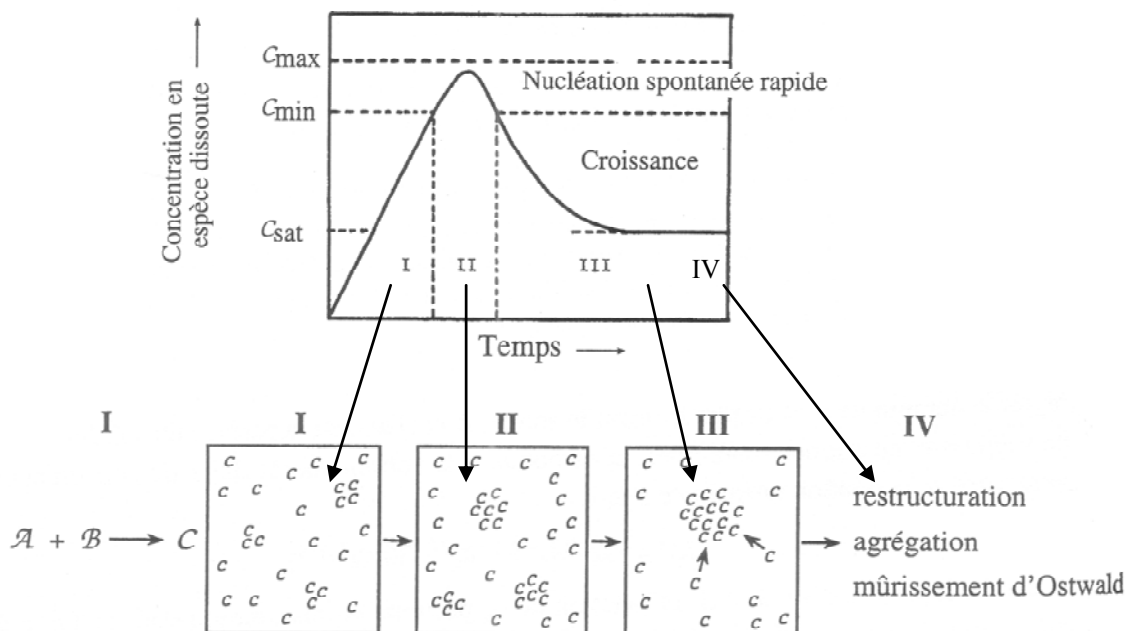


Figure I.1. Diagramme de LaMer et représentation schématique de la précipitation [56].

I.1 ETAPE 1 : MISE EN PRESENCE OU ACTIVATION DES PRECURSEURS DU SOLIDE

La précipitation d'un solide en solution nécessite que ces constituants soient en sursaturation, définie comme étant le rapport de la concentration en éléments à précipiter sur la concentration à l'équilibre thermodynamique. La première étape consiste donc simplement à mélanger des réactifs, A et B par exemple (Figure I.1) qui contiennent directement les constituants du solide C ou qui vont libérer ceux-ci à l'issue d'une réaction chimique.

I.2 ETAPE 2 : GERMINATION

En régime de sursaturation, des fluctuations locales au sein de la solution permettent la formation d'entités polynucléaires appelées germes. La formation spontanée de ces germes ne se fait en quantité notable qu'à partir d'une certaine concentration en espèces dissoutes C supérieures à C_{mim} . Au delà de cette concentration, le nombre de germes croît très rapidement, provoquant une diminution en espèces C dissoutes (zone II).

I.3 ETAPE 3 : CROISSANCE DES GERMES

Cette étape correspond à l'augmentation de la taille des germes pour former des particules (zone III). Les précurseurs C dissous sont incorporés aux germes existants selon un mécanisme dont la limitation peut être soit la diffusion de C jusqu'à la surface du germe, soit la réaction chimique de surface préalable à l'incorporation. La croissance des germes se poursuit tant que la solution est sursaturée.

I.4 ETAPE 4 : VIEILLISSEMENT

Une fois les particules formées, le système peut continuer à évoluer pour diminuer son énergie. Plusieurs mécanismes peuvent intervenir : l'agrégation des particules, le mûrissement d'Ostwald (transport de matière depuis les particules les plus petites vers les particules les plus grosses) et des réarrangements structuraux (zone IV). Dans le cas présent, les réarrangements structuraux sont la transformation soit d'une structure amorphe des particules primaires vers une structure cristallisée, soit d'une structure cristalline moins stable mais favorisée cinétiquement lors de la précipitation vers une structure plus stable thermodynamiquement.

Lors de l'élaboration de nanoparticules hybrides, les étapes 3 et 4 peuvent être contrôlées par l'ajout d'agents organiques de fonctionnalisation. La stabilisation des nanoparticules est alors réalisée selon différents mécanismes.

II LA STABILISATION DES NANOPARTICULES

Du fait de leurs grandes énergies de surface, les nanoparticules ont tendance à former des agrégats très difficilement dissociables lors de leur élaboration. Afin d'éviter ce phénomène, la surface des nanoparticules doit être stabilisée soit par la création de liaisons chimiques avec des molécules greffées, soit par l'adsorption d'espèces. Ces molécules peuvent assurer soit une stabilisation électrostatique, soit une stabilisation stérique, ou soit une stabilisation « électrostérique » (combinaison des deux précédentes).

II.1 STABILISATION ELECTROSTATIQUE

Cette stabilisation se fait par la nature chargée de la surface des nanoparticules par:

- (i) l'adsorption d'ions ou molécules chargés à la surface d'une particule neutre, comme c'est le cas de l'adsorption des ions citrates à la surface de nanoparticules d'or [54],
- (ii) l'ionisation de groupements de surface tels que les groupements hydroxyles à la surface des oxydes qui vont donner O^- ou OH_2^+ en fonction du pH [56].

La nature de l'interaction entre deux particules stabilisées électrostatiquement est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeck) comme la somme des potentiels attractifs de Van der Waals et répulsif des forces électrostatiques. La structure de la solution au voisinage immédiat de la surface des particules, relativement complexe, est souvent décrite par un modèle à double couche (couche de Stern + couche diffuse) où les propriétés de solvation et la constante diélectrique du solvant jouent un rôle prépondérant. La courbe de potentiel résultante de la compétition entre les forces de Van der Waals ($V_{V.d.W.}$) et de la répulsion électrostatique (V_E) est présentée dans un cas général sur la Figure II.1.

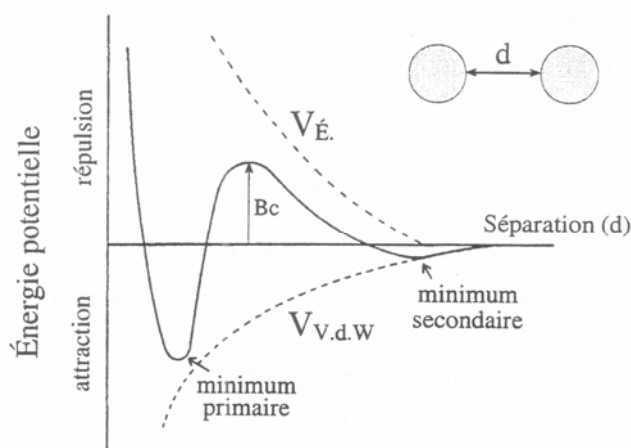


Figure II.1. Potentiel de DLVO, résultant de la compétition entre les forces de Van der Waals et la répulsion électrostatique [56].

Les deux minimums sont séparés par une barrière de potentiel (B_c). La stabilité des colloïdes est régie essentiellement par la comparaison entre la hauteur de cette barrière et l'énergie d'agitation thermique. Les énergies des minimums et la hauteur de la barrière cinétique sont modulées essentiellement par la charge de surface (par exemple en jouant sur le pH pour les oxydes) et par la force ionique (dépend de la concentration et de la charge des ions). Trois cas se présentent :

- (i) des valeurs importantes de la charge de surface et de la force ionique favorisent la stabilisation des nanoparticules autour du minimum secondaire, qui reste

cependant peu marqué. Aucune liaison forte ne s'établit entre les particules et des amas sont formés.

- (ii) si la charge de surface est faible et la force ionique élevée, la hauteur de la barrière B_c est faible devant l'agitation thermique et le système tombe dans le minimum primaire, provoquant l'agrégation irréversible des particules,
- (iii) si au contraire la force ionique est faible et la charge de surface élevée, la hauteur de la barrière est élevée devant l'agitation thermique et la dispersion reste stable. Entre ces deux derniers extrêmes, la cinétique de floculation est plus moins ou moins rapide selon la valeur relative de B_c par rapport à l'agitation thermique.

L'utilisation de forces électrostatiques pour contrer l'attraction de Van der Waals reste tout de même limitée à des cas particulièrement favorables où :

- (i) les particules peuvent présenter une charge de surface,
- (ii) le solvant a des propriétés de solvation et une constante diélectrique suffisante pour permettre aux contre-ions présents dans la solution de diffuser au voisinage de la surface.

Ces conditions sont bien remplies pour de nombreux oxydes en solution aqueuse mais le nombre de systèmes pouvant ainsi être fabriqués reste limité.

Une alternative est fournie par l'utilisation de molécules organiques qui vont, par leur interaction avec la surface des particules, limiter de manière stérique leur distance d'approche jusqu'à rendre négligeable l'influence de l'attraction de Van der Waals.

II.2 STABILISATION STERIQUE

Les molécules utilisées pour la stabilisation stérique sont relativement variées sous réserve :

- (i) qu'elles interagissent assez fortement avec la surface des particules,
- (ii) qu'elles aient une bonne affinité avec le solvant.

Le traitement semi quantitatif des interactions responsables de ce type de stabilisation est nettement plus compliqué que dans le cas d'une répulsion électrostatique. En effet, il ne suffit pas de considérer la couche de molécules de surface comme une couche rigide limitant la distance d'approche des particules, ce qui ramènerait simplement le système à une particule plus grosse soumise tout autant à l'attraction de Van der Waals. Les phénomènes considérés font souvent appel à des théories développées pour les polymères (théorie de Flory-Huggins) : lorsque deux particules stabilisées stériquement se rapprochent, le contact et l'éventuelle interpénétration des molécules de surface se traduit par une variation d'enthalpie libre ΔG_T ($\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$). Le terme entropique provient essentiellement de la limitation des

configurations possibles des molécules de surface et du solvant du fait de la proximité des deux particules. Le terme enthalpique prend en compte par exemple l'exclusion de molécules de solvation ou de la création de nouvelles interactions entre les molécules de surface des deux particules. Ceci permet de souligner l'importance du solvant qui, pour que la dispersion soit stable, doit absolument avoir une affinité importante avec les molécules de surface. Cette affinité se traduit en général par la présence, en surface des particules, d'une couche de solvation importante qui joue un rôle actif dans la stabilisation des particules.

Le potentiel résultant de la compétition entre les forces de Van der Waals et la répulsion stérique est décrit sur la Figure II.2.

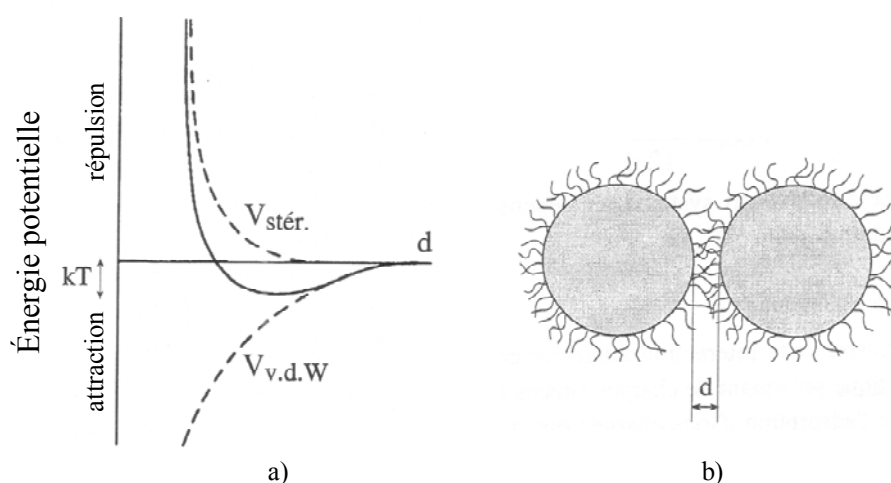


Figure II.2. a) potentiel résultant de la compétition entre les forces de Van der Waals et la répulsion stérique, b) représentation schématique de la répulsion stérique entre deux particules [56].

En général l'effet de stabilisation stérique ($V_{stér.}$) intervient pour des distances entre particules bien supérieures aux distances pour lesquelles l'attraction de Van der Waals ($V_{v.d.W.}$) prend de l'importance. En effet, contrairement aux forces électrostatiques, la répulsion stérique est une force à courte portée et pour être efficace, la couche adsorbée doit être suffisamment épaisse et dense. Le minimum qui résulte néanmoins de la compétition entre ces deux interactions est alors de profondeur inférieure à l'agitation thermique (kT), nous sommes toujours dans le cas où la répulsion l'emporte. C'est pour cela que ce mode de stabilisation est préféré à la stabilisation électrostatique.

Les molécules neutres utilisées pour la stabilisation stérique sont les suivantes :

- (i) polymères [163], copolymères [164], dendrimères [66], polymères hyperbranchés [49], polymères à caractère biologique comme l'ADN [165, 166],
- (ii) les molécules ayant un groupement donneur sur les atomes de phosphore, d'azote, d'oxygène, de soufre [58] et de carbone [167],

- (iii) des molécules de solvants organiques, comme le tétrahydrofurane (THF) [61, 168], THF/méthanol [51-53] ou le carbonate de propylène [89],
- (iv) des tensioactifs,
- (v) des organométalliques [169].

II.3 STABILISATION « ELECTROSTERIQUE »

La combinaison des deux précédents mécanismes de stabilisation, électrostatique et stérique est appelée stabilisation « électrosterique », en général obtenue avec des polyélectrolytes. Un polyélectrolyte est une macromolécule qui, dissoute dans l'eau ou dans un solvant ionisant, se dissocie pour donner des polyions (polycations ou polyanions). Ces stabilisants possèdent au moins un groupement ionisable. Certaines molécules peuvent mettre en jeu des effets « électrosteriques » pour éviter l'agrégation comme le montre par exemple la Figure II.3.

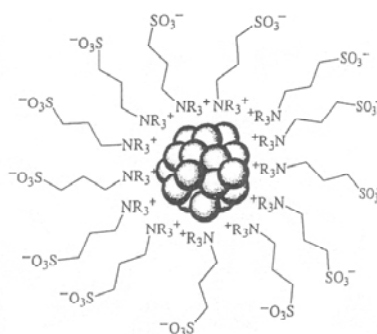


Figure II.3. Stabilisation « électrosterique » par des sels de tétraalkylammonium [88].

Ce sont :

- (i) des polymères chargés,
- (ii) des tensioactifs zwitterioniques, comme par exemple les sels de tétraalkylammonium [88],
- (iii) des liquides ioniques [12].

ANNEXE 2

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOPARTICULES

I METHODES DE CARACTERISATION DES NANOPARTICULES

Les progrès réalisés au niveau du design et de l'utilisation des nanoparticules fonctionnelles sont liés très fortement aux progrès des techniques de caractérisation. Ces méthodes, classées en fonction de la source et de l'émission analysée, sont reportées dans le Tableau I.1. Les grands principes des techniques utilisées dans cette thèse sont présentés en annexe.

Tableau I.1. Les méthodes de caractérisation utilisées pour les nanoparticules fonctionnelles en fonction de la source et de l'émission analysée.

Source	Emission analysée	Microscopie	Diffraction	Spectroscopie
Photon (λ de 10^{-3} à 10^{-7} m)	Photons	Optique	Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)	Infra rouge (IR), Ultra violet visible (UV-visible)
Rayons X (λ de 10^{-9} à 10^{-10} m)	Rayons X		Diffraction des Rayons X (DRX)	Spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS)
	Electrons			Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)
Electrons	Electrons	Microscopie électronique à transmission (MET) Microscopie haute résolution (HRTEM)	Diffraction des électrons (DE)	Spectroscopie par perte d'énergie (EELS)

L'utilisation de différentes techniques est généralement nécessaire pour caractériser ces objets (Tableau I.2). Une caractérisation complète doit répondre aux informations suivantes :

- (i) la structure, nature chimique, taille et distribution en taille, morphologie de la nanoparticule,
- (ii) informations sur l'agent de fonctionnalisation (nature chimique et coordination à la surface),

(iii) le comportement de la nanoparticule fonctionnelle en solution (dispersion et stabilité).

Tableau I.2. Résumé des méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse pour les nanoparticules fonctionnelles.

Méthode	Partie inorganique	Partie organique	Colloïde
Diffusion dynamique de la Lumière (DDL)	-	-	Dispersion
IR	-	Nature chimique et coordination à la surface	-
UV-visible	Taille (bande plasmon)	Nature chimique et coordination à la surface	Stabilité
DRX	Taille, nature chimique, structure	-	-
EDS	Nature chimique	-	-
XPS	Nature chimique	Nature chimique	-
MET	Taille, morphologie	-	Dispersion
HRTEM	Structure	-	-
Diffraction Electronique (DE)	Structure	-	-
Adsorption de gaz	-	-	Surface active
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	Nature chimique	Nature chimique, coordination à la surface	-
Analyse thermique	-	Coordination à la surface	Ratio inorganique/organique

II LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

Ernst Ruska (1906-1988) réalisa le premier microscope électronique à transmission (MET) en 1931. Il fut tout naturellement récompensé du prix Nobel en 1986. Depuis, des progrès spectaculaires ont porté sur la nature des sources d'électrons et la correction des défauts instrumentaux. Ils permettent désormais d'atteindre des résolutions spatiales de 1 à 2 Å. La structure des matériaux cristallisés peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique. Une avancée technique importante est aussi celle du couplage désormais possible entre la microscopie haute résolution et les microanalyses chimiques. L'utilisateur peut ainsi disposer à la fois d'une information diffractionnelle, structurale et microchimique.

Là où la diffraction des RX ne fournit qu'une structure moyenne sur un volume macroscopique, le MET apporte des informations sur la structure cristalline pratiquement à l'échelle de la maille pour la microscopie électronique à haute résolution.

II.1 PRINCIPE

Un faisceau d'électrons transmis à travers un échantillon forme un cliché de diffraction dans le plan focal après un diaphragme objectif comme le montre la Figure II.1 [170, 171].

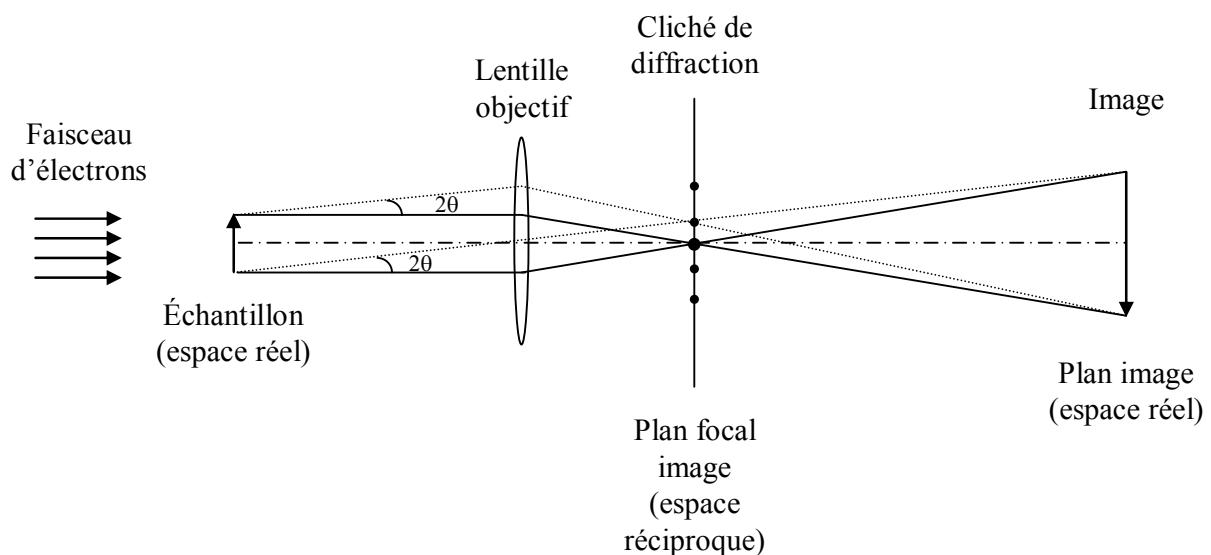


Figure II.1. Trajet optique avec une lentille objectif montrant les principes du processus d'imagerie du MET.

Les électrons incidents possédant une énergie supérieure à 100 keV sont généralement utilisés pour l'imagerie de structure interne, où l'épaisseur de l'échantillon doit être suffisamment faible. L'épaisseur maximum de l'échantillon dépend de l'énergie des électrons.

Pour un rayonnement corpusculaire, selon la théorie de Louis de Broglie, à une particule est associée une onde de longueur d'onde λ . Pour des électrons ayant des énergies supérieures à 200 keV, il faut tenir compte de la masse relativiste.

La caractéristique principale de tout microscope électronique est sa résolution ou pouvoir séparateur d . C'est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre dans l'image. De plus, l'image d'un point est non pas un point mais une tâche dite tâche d'Airy (effet d'ouverture de taille finie). Le rayon de la tâche d est proportionnel à $\lambda/(\alpha n)$ avec α l'angle d'ouverture de l'objectif et n l'indice de réfraction du milieu. Lorsque d diminue, la résolution du microscope est meilleure. Pour y arriver, on peut diminuer la longueur d'onde λ , augmenter l'ouverture α ou encore augmenter l'indice de réfraction n . Pour la microscopie électronique, le gain de résolution ne peut être dû qu'à la diminution de λ ; en effet, on ne sait pas construire d'objectifs à grande ouverture et les analyses se font toujours sous vide dont l'indice de réfraction est égal à 1.

Pour les électrons utilisés en MET, la résolution d et les longueurs d'onde sont données en fonction de leur énergie dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Longueur d'onde des électrons en fonction des énergies.

E (keV)	100	200	1 000
λ (Å)	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
α (rad)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
d (Å)	4,51	3,05	1,06

Cette excellente résolution de l'optique électronique, du même ordre de grandeur que les distances inter atomiques impose toutefois quelques conditions : (i) la nécessité d'un vide poussé dans le microscope, (ii) l'usage de techniques de préparation spéciales d'objets très minces en raison de la faible pénétrabilité des électrons dans l'objet, (iii) les fortes interactions électron-matière produisent des dégâts d'irradiation sur l'échantillon.

II.2 APPAREILLAGE

Un microscope électronique à transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique (Figure II.2). On peut juste remarquer que c'est uniquement parce que les lentilles pour les rayons X n'existent pas que la microscopie avec les rayons X est impossible.

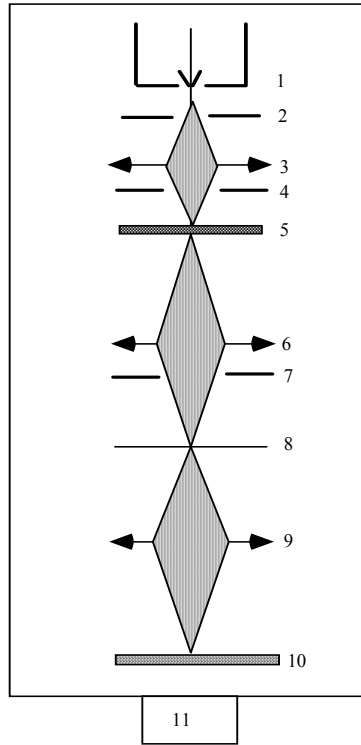


Figure II.2. Schéma d'un microscope électronique à transmission. 1 : canon à électron. 2 : anode. 3 : système de condensateurs. 4 : diaphragme condenseur. 5 : objet mince. 6 : objectif. 7 : diaphragme objectif. 8 : plan image de l'objectif. 9 : lentilles de projection. 10 : écran fluorescent d'observation. 11 : pompe à vide.

Trois grandes parties sont importantes : le canon à électrons, les lentilles électromagnétiques et les diaphragmes.

Pour le canon à électrons, deux types de source existent : les sources thermo-ioniques et celles à effet de champ. Dans les sources thermiques, les électrons sont émis par effet joule, dans un filament de tungstène (W) à 2 500°C ou de LaB₆ à 1 500°C. Pour les sources à effet de champ (noté FEG), une pointe de W très fine est soumise à une tension d'environ 1 000 V : le champ électrique est suffisant pour arracher les électrons par effet tunnel. Ces sources sont très intenses et ponctuelles, mais un ultra-vide soigné est nécessaire.

Le microscope peut être réglé soit en mode image, soit en mode diffraction comme le montre la Figure II.3.

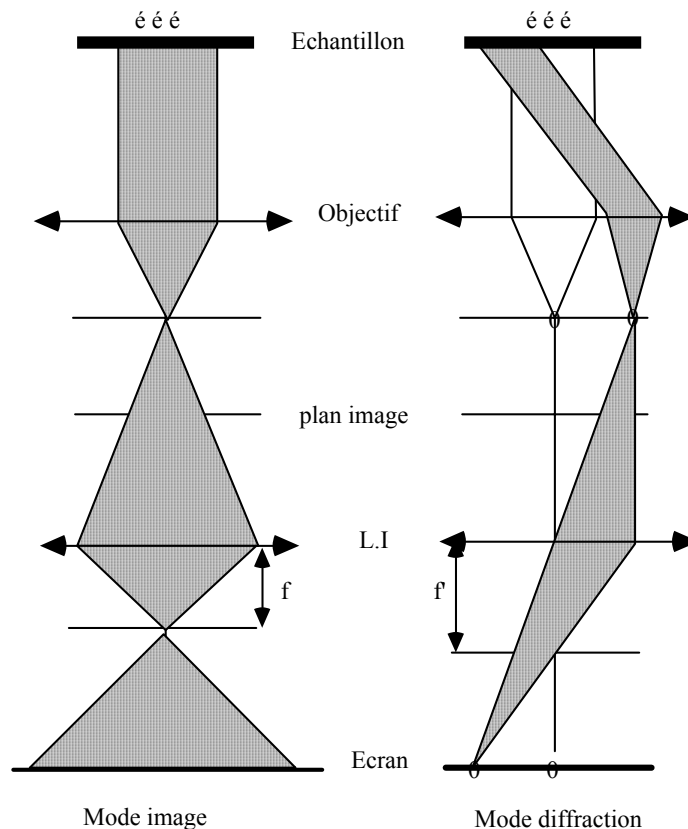


Figure II.3. Représentation schématique du trajet des électrons en modes image et diffraction.

Le système de lentilles magnétiques permet de faire la mise au point et le grandissement. Le détecteur employé est un plan-film ou une caméra CCD.

Pour l'observation des échantillons, 3 microscopes ont été utilisés :

- (i) TECNAI F20 (200 kV, FEG) pour les images en champ clair.
- (ii) JEM-2200FS (200 kV, FEG) pour les images haute résolution (microscopiste : Patrick Weisbecker).
- (iii) Philips CM30ST (300 kV, LaB₆) pour les images en champ clair, haute résolution et diffraction (microscopiste : Patrick Weisbecker).

II.3 IMAGERIE

L'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction.

Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes.

Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage.

II.3.1 CONTRASTE DE DIFFRACTION

Il est obtenu en sélectionnant un seul faisceau par le diaphragme objectif.

En champ clair, les parties qui diffusent peu, donc qui transmettent bien les électrons, donnent une image claire (mode classiquement utilisé en imagerie). Cette image est obtenue en utilisant le faisceau central et en introduisant un diaphragme objectif pour exclure les autres points dans le plan focal image (Figure II.4a). Avec cette image en champ clair, la structure interne du matériau, c'est à dire la présence de défauts comme les macles ou les dislocations ou la morphologie de particules sont facilement observables.

En champ sombre, les parties qui diffusent beaucoup (celles qui sont en position de Bragg) pour le faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme objectif donnent une image claire tandis que le reste est sombre. Avec la sélection d'un faisceau diffracté, une image en champ sombre est obtenue (Figure II.4b). Ce mode est très utilisé pour regarder la distribution de phase ou la structure d'un échantillon.

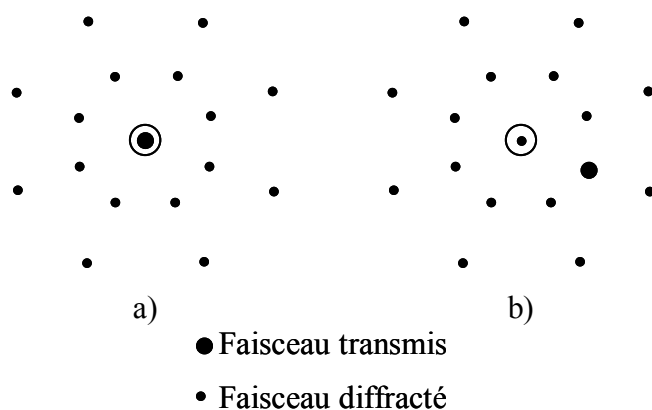


Figure II.4. Deux modes d'observation en microscopie électronique : a) méthode du champ clair, b) méthode du champ sombre.

II.3.2 CONTRASTE DE PHASE

Un diaphragme objectif relativement grand est choisi pour laisser passer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ce type de contraste est important à très fort grandissement et est utilisé pour former des images haute résolution.

Si le diaphragme est placé de façon à ne laisser passer que le faisceau transmis et un faisceau diffracté (Figure II.5a), une image en franges de réseau est observée. L'interférence entre ces deux faisceaux est à l'origine, au niveau de l'image, d'un système de franges dont l'espacement correspond à la distance entre plans réticulaires (hkl) de la réflexion utilisée.

Si le diaphragme est centré sur l'axe optique de façon à laisser passer le faisceau transmis et un ensemble de faisceaux diffractés (Figure II.5b). L'image obtenue est le résultat de l'interférence de tous les faisceaux.

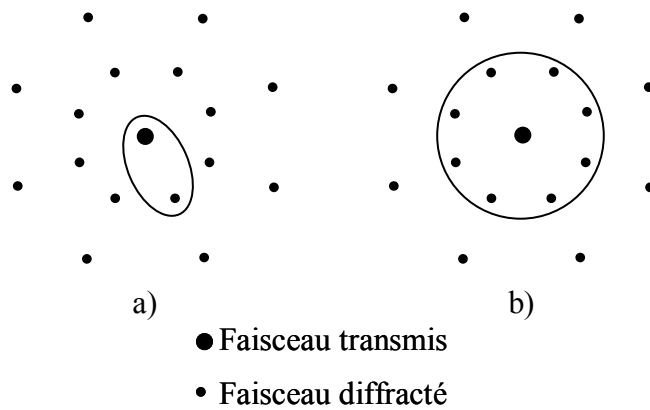


Figure II.5. Deux modes d'observation en microscopie électronique haute résolution : a) images en franges de réseau, b) images de structure.

II.4 ANALYSE ELEMENTAIRE

La composition élémentaire peut être déterminée quantitativement par microanalyse X ($Z > 11$, le volume analysé étant de $1 \mu\text{m}^3$) ou par spectroscopie de perte d'énergie électronique ($Z > 2$, surtout employé pour les éléments légers). Au cours de ce travail de thèse, nous avons uniquement utilisé la microanalyse X ou spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS).

II.5 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour l'observation de poudre, le diamètre des grains doit être au maximum de l'ordre de quelques microns. Ils doivent présenter également une bonne résistance au bombardement électronique et au vide. La poudre est dispersée dans un solvant, l'acétone pour les nanoparticules synthétisées en continu (Chapitre 2) ou le trifluoroéthanol, toluène ou tétrahydrofurane pour les nanoparticules fonctionnalisées dans un réacteur fermé (Chapitre 3). Une goutte de cette solution est alors déposée sur un support qui doit satisfaire à trois conditions : être transparent aux électrons, supporter les effets du faisceau et ne pas introduire d'artefacts dans l'image. Pour cela, le support est constitué d'une grille en cuivre recouverte de fines membranes amorphes, en matériaux formés d'éléments légers comme le carbone ou des matières organiques. Le carbone est un matériau de choix pour les supports du fait de sa grande solidité mécanique, ses conductivités thermique et électrique relativement importantes limitant les phénomènes de charge et d'échauffement de l'échantillon. Ces membranes sont elles-mêmes supportées par des grilles métalliques très fines, le plus souvent en cuivre. Le diamètre de ces grilles est normalisé à 3 mm environ.

Les nanoparticules dispersées dans les solvants organiques ont été déposées des grilles en cuivre (400 Mesh = $37 \mu\text{m}$) recouvertes d'un film de carbone et d'un autre film à trou de

carbone. Pour les nanoparticules dispersées dans le trifluoroéthanol, des grilles en cuivre (400 Mesh) recouvertes d'un film de carbone et de formvar ont été utilisées. Le comptage manuel et la mesure des franges d'interférence ont été réalisés à l'aide des logiciels disponibles gratuitement sur internet, ImageTool et ImageJ [172].

III LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent une variation du nuage électronique par rapport aux noyaux dans les atomes ; ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion cohérente de Thomson (1898). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915). L'idée d'utiliser les rayons X pour caractériser une poudre a été développée au début du XX^{ème} siècle en 1919 par Peter Debye et Paul Scherrer.

III.1 PRINCIPE

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule dite loi de Bragg :

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

Avec d_{hkl} , distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques, θ , demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), λ , longueur d'onde des rayons X. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi les intensités et les angles correspondants aux interférences constructives sont dépendants de la structure cristalline [171].

III.2 APPAREILLAGE

Deux types d'appareillage ont été utilisés pour les DRX à température ambiante et ceux en fonction de la température.

Un diffractomètre à poudre PANalytical X'Pert Pro MPD équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur avant de germanium (cristal (111)) a été utilisé ($\lambda (K_{\alpha 1}) = 1,54059$ Å) pour les diffractogrammes à température ambiante. Cet appareil possède une géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ pour lequel la source est fixe, et quand l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur tourne d'un angle 2θ (Figure III.1). La poudre est déposée sur un monocristal

de silicium coupé de telle façon qu'il ne diffracte pas. Pour nos échantillons, un pas en 2θ de 0.02° et un temps de pose de 2s ont été réalisés entre 15 et 130° .

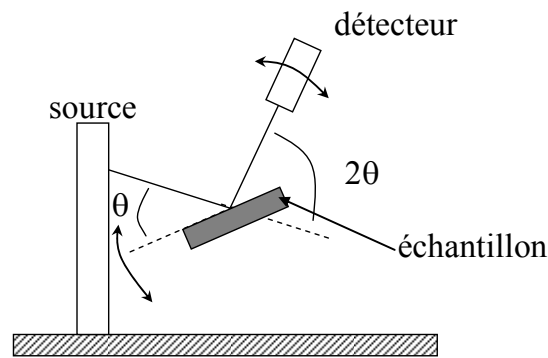


Figure III.1. Géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$.

Un diffractomètre à poudre PANalytical X'Pert Pro MPD équipé d'une anticathode de cobalt a été utilisé ($\lambda (K_{\alpha 1}) = 1,79053 \text{ \AA}$) pour les diffractogrammes en fonction de la température. Cet appareil possède une géométrie Bragg-Brentano θ/θ pour lequel la source et le détecteur tourne d'un angle θ et l'échantillon reste fixe (Figure III.2). La poudre est déposée dans un creuset en alumine. Le porte échantillon est placé dans un four (ANTON PAAR HTK1200) sous flux d'air. Un thermocouple placé sous le creuset en alumine permet de mesurer la température. Pour nos échantillons, un pas en 2θ de 0.02° a été réalisé entre 30 et 110° . La programmation en température est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ avec des paliers de 5 heures pour les températures d'acquisition des diffractogrammes. Les fluctuations maximums en température sont de $\pm 20^\circ\text{C}$.

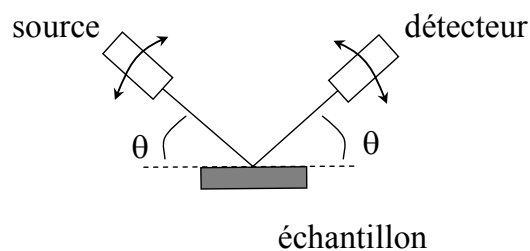


Figure III.2. Géométrie Bragg-Brentano θ/θ .

Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

III.3 DETERMINATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES : LOI DE SCHERRER

La diffraction sur poudre permet de remonter à la taille des cristallites, c'est à dire, les plus petits domaines cohérents. Les tailles des particules ou des cristaux ne sont pas

accessibles par DRX (Figure III.3a). Chaque cristal (Figure III.3b) est composé d'un ou plusieurs cristallites. La taille de chaque cristallite est en général inférieure ou égale à celle du cristal. De même chaque cristallite peut être composé d'un ou plusieurs domaines de réflexions cohérents (Figure III.3c). Sur la Figure III.3d, une cristallite « cassée » en deux domaines par un défaut est présentée. La largeur des pics est due à ces domaines, qui ne peuvent pas être déterminés par DRX. La taille d'un domaine est en général égale ou inférieure à la taille d'une cristallite.

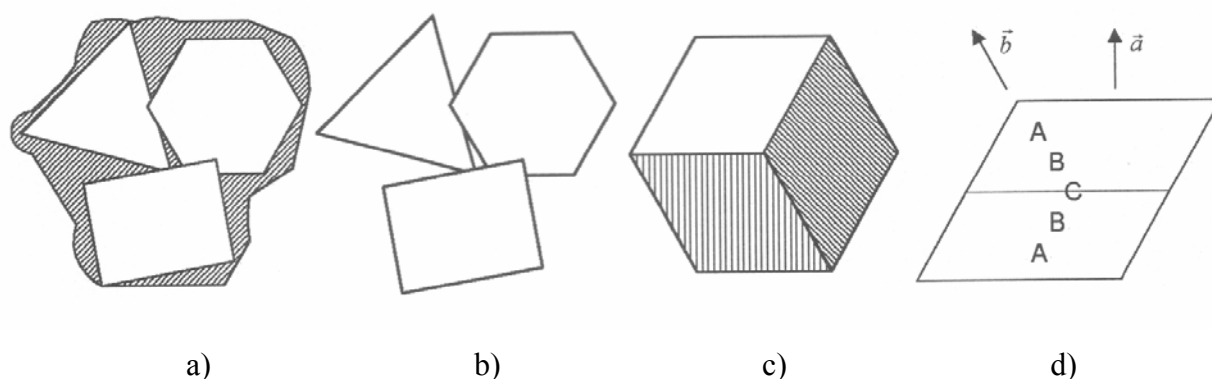


Figure III.3. Représentation schématique des termes : a) taille de particule ou de grain ; b) taille de cristal ; c) taille de cristallite ; d) taille de domaine.

La forme et la largeur du profil d'intensité dépendent de la taille des cristallites. Par exemple, les nanoparticules donnent un pic large (relâchement des conditions de diffraction), qui s'affine avec l'augmentation de la taille. A partir de là, il est possible d'évaluer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) de la réflexion de Bragg. Le diamètre D des cristallites est estimé à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = (K \lambda) / (\beta \cos\theta)$$

Avec K , le facteur de forme ($K = 0,9$ si isotrope), λ , longueur d'onde des rayons X (\AA), β , la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (en radian), et θ , l'angle de la réflexion (en radian). Avec cette formule, les imperfections (Figure III.3d) qui affectent la largeur du pic ne sont pas considérées (cas d'un cristal parfait).

IV SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

La technologie actuelle de l'XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) également dénommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) fut développée vers les années 50 principalement par K. Siegbahn à Uppsala en Suède (Prix Nobel de physique en 1981). La méthode a très vite suscité un vif intérêt en raison de sa capacité à différencier les fonctions chimiques des éléments détectés. La spécificité de la technique d'analyse de la surface avec une profondeur explorée de quelques nanomètres résulte du faible parcours des photoélectrons dans les solides. Elle connaît un développement et un perfectionnement considérables, notamment dans le domaine de la microanalyse localisée et quantitative et de l'imagerie chimique.

IV.1 PRINCIPE

La source d'excitation du solide est constituée par un faisceau de rayons X monochromatique et peu énergétique (Al $K\alpha = 1486,6$ eV ou Mg $K\alpha = 1253,6$ eV). Les atomes de surface émettent des photoélectrons dont l'énergie cinétique est reliée (conservation de l'énergie) à leur énergie de liaison, avant éjection, sur leurs orbitales atomiques de cœur ou de valence. Comme cette énergie varie avec la nature, l'environnement chimique et le degré d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale à haute résolution de l'émission photoélectrique constitue une analyse élémentaire décrivant la forme chimique des atomes de surface [173, 174].

IV.2 APPAREILLAGE

Les principales parties constituant un spectromètre XPS sont présentées sur la Figure IV.1. L'appareil utilisé est l'ESCALAB VG 220i-XL. La bande passante de l'analyseur électronique était de 20 eV. Les échantillons ont été exposés à des excitations monochromatisées de l'Al et du Mg. Le vide dans la chambre était inférieur à 10^{-7} Pa. Les énergies de liaison sont référencées par rapport au signal du carbone 1s dû aux hydrocarbures ambiants (C-H et C-C) à 284,6 eV.

Les pics XPS sont décomposés en utilisant une ligne de base de type Shirley avec une forme asymétrique pour le pic de palladium.

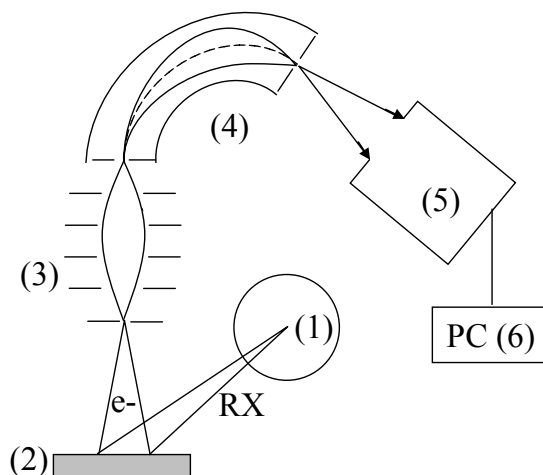


Figure IV.1. Schéma de principe de la technique XPS. (1) tube à rayons X (avec monochromateur) ; (2) échantillon ; (3) système de focalisation électronique ; (4) spectromètre focalisant ; (5) détecteur à électrons ; (6) système d'acquisition et de traitement des données.

IV.3 PERFORMANCES

L'épaisseur analysée varie selon l'énergie et l'angle d'incidence du faisceau primaire et la nature de la raie examinée (valence ou cœur) entre 1 et 5 nm avec une résolution moyenne en profondeur de 5 Å. La surface analysée est de 200 μm avec une résolution latérale de 60 μm .

Le seuil de détection est de 0,1 % atomique pour les éléments présents dans le volume analysé, soit 1 000 ppm.cm⁻². Avec cette technique, tous les éléments avec $Z > 2$ sont détectés. Tous les matériaux, des conducteurs aux isolants, massifs, en couche mince, en poudre, en suspension sont analysables. Pendant ces travaux de thèse, nous avons analysé les échantillons sous forme de poudres et de solutions colloïdales de métaux.

Les échantillons présentés dans le chapitre 3, du fait de la présence des polymères, ont présenté un comportement isolant. Des problèmes d'effet de charge apparaissent : l'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon. Comme il est isolant, ces charges ne s'écoulent pas et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce phénomène ralentit les photoélectrons, déplace les énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées et élargit les pics. Pour compenser cet effet de charge, les échantillons sont bombardés en continu par un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieure à 10 eV) qui neutralisent les charges positives et ramènent les pics XPS à leur position correcte.

IV.4 INFORMATIONS

Dans cette thèse, cette technique a été utilisée pour l'analyse chimique, via le déplacement des pics du spectre d'énergie informant directement sur la forme et les liaisons chimiques de l'atome émetteur.

IV.5 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Une petite quantité de poudre est incrustée dans une feuille d'indium (élément conducteur). Pour les solutions colloïdales, une goutte est déposée sur une feuille d'indium ; le solvant s'évapore ensuite et les nanoparticules restent collées sur la feuille.

V DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DDL)

La diffusion dynamique de la lumière (en anglais, « dynamic light scattering (DLS) »), permet la mesure de particules de taille variant de 2 nm à 500 nm environ. La méthode de diffusion dynamique de la lumière (DDL) est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des particules (colloïdales) soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvement brownien). La diffusion de lumière varie avec le temps, et peut être reliée au coefficient de diffusion des particules dans un milieu donné et donc, par la suite, à un diamètre de particule.

V.1 PRINCIPE

Les variations d'intensité de la lumière diffusée à un angle donné sont enregistrées au cours du temps. Ces variations sont provoquées par un mouvement aléatoire des particules diffusées. A partir de cette intensité, on trace la fonction d'autocorrélation $g(\tau)$ telle que :

$$g(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \sum f_i \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{ri}}\right) \text{ avec } \tau_r = \frac{1}{D \left[\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \right]^2}$$

Avec D le coefficient de diffusion tel que :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Stokes Einstein})$$

et λ la longueur d'onde du rayonnement, θ l'angle de mesure, R_h le rayon hydrodynamique d'une particule et η la viscosité du solvant. Ainsi la fonction d'autocorrélation calculée décroît exponentiellement et la vitesse de décroissance donne des informations sur la constante de diffusion. Avec la relation de Stokes-Einstein, on remonte au rayon hydrodynamique des particules.

V.2 APPAREILLAGE

Les mesures de DDL ont été réalisées avec un Zetasizer 3000 HAS. La source est un laser HeNe opérant à 633 nm (10 mW). L'intensité est collectée à 90°. Pour une distribution étroite de particules au dessous de 200 nm, cette technique est très efficace, rapide et précise. Les principaux problèmes interviennent lorsque la poudre à analyser n'a pas une distribution étroite ou possède plusieurs maximums. L'interprétation des données brutes est délicate et les résultats doivent être comparés avec d'autres méthodes d'analyse telles que le MET.

VI SPECTROMETRIE DE MASSE

VI.1 PRINCIPE

Le fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée afin d'en déterminer le rapport masse / charge (m/z). Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge constitue le spectre de masse. D'un point de vue analytique, un tel spectre permet de caractériser et de doser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire, et d'identifier certains éléments structuraux.

VI.2 APPAREILLAGE

Un spectromètre de masse est composé :

- (i) d'un système d'introduction qui permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse : le système va dépendre de la nature de l'échantillon : gaz, liquide ou solide,
- (ii) d'une source d'ions qui a pour rôle soit d'ioniser l'échantillon, soit d'assurer la nébulisation et la désolvation d'ions préformés,
- (iii) d'un analyseur qui va trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge ; ce tri est réalisé par l'application d'un champ magnétique ou électrique,
- (iv) d'un détecteur constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur,
- (v) d'un ensemble informatique de traitement de données utilisé également au pilotage des divers étages de l'instrument.

Les spectres de masse des échantillons liquides ont été réalisés sur un appareil PERKIN-ELMER Sciex API 365 : Electrospray, Waters Qtof Ultima API.

Avec les analyses thermiques (voir ci-dessous), un spectromètre de masse permet l'analyse directe des gaz issus de la décomposition thermique. L'appareil utilisé dans ce cas est le spectromètre Thermostar de Balzers Instrument.

VII ANALYSE THERMIQUE (ATG)

VII.1 PRINCIPE

L'analyse thermique consiste à mesurer in situ les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé dans l'enceinte [175].

VII.2 APPAREILLAGE

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre STA 409 (NETZSCH). Il se compose d'une balance à compensation électromagnétique atteignant une précision inférieure au μg , installée dans une chambre thermorégulée (25 à 1000°C) et étanche permettant un balayage gazeux. Couplé à un spectromètre de masse, le débit du flux gazeux est réglé à 60 mL/min. Pour la majorité des résultats présentés ici, le gaz vecteur est de l'argon Ar₂ pur à 99,9999% avec comme impuretés, H₂O (< 0,5 % atomique = 20 ppm/mole), O₂ (< 0,1%), C_nH_m (< 0,1 %), CO (< 0,1 %), CO₂ (< 0,1 %), H₂ (< 0,1%), N₂ (< 0,3 %). La rampe de montée en température était de 5°C/min de 25°C à 650°C.

Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques

RESUME :

Deux approches originales ont été développées pour la synthèse de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques.

Dans la première approche, la croissance des nanoparticules est contrôlée en jouant sur les propriétés thermodynamiques du fluide et sur la cinétique de réaction mise en œuvre permettant ainsi de réaliser la fonctionnalisation dans une seconde étape. Ceci alloue à cette méthode de synthèse de nanoparticules hybrides une grande flexibilité tant sur le choix de la nanoparticule inorganique que sur celui de l'agent de fonctionnalisation organique.

La deuxième approche permet de s'affranchir des limitations actuelles pour le développement de la synthèse de matériaux fonctionnels dans le CO₂ supercritique à savoir la solubilité des réactifs et des agents de stabilisation.

Elles sont illustrées par la synthèse de nanoparticules de palladium fonctionnalisées par différents types de molécules organiques en vues de les employer comme catalyseurs hétérogènes solubles.

MOTS CLEFS :

Nanomatériaux, Fluides supercritiques, Nanoparticule hybride, Fonctionnalisation, Palladium

New approaches for the elaboration of functional hybrid nanoparticles using supercritical fluid media

ABSTRACT:

Two original approaches were developed for the synthesis of functional hybrid nanoparticles using supercritical fluid media.

Concerning the first approach, the nanoparticle growth is controlled by adjusting the fluid thermodynamic properties and kinetic of the reactions which allow us to perform the functionalization in a second step. A great versatility in the choice of both inorganic nanoparticle and organic functionalization agent is then insured by this method of hybrid nanoparticle synthesis.

The second approach allows to skip the limitations for the development of the synthesis of functional materials in supercritical CO₂, namely the solubility of both reactants and stabilizing agents.

These approaches are illustrated by the synthesis of palladium nanoparticles functionalized with different types of organic molecules, in order to employ them as soluble heterogeneous catalysts.

KEY WORDS:

Nanomaterials, Supercritical fluids, Hybrid nanoparticle, Functionalization, Palladium