



**HAL**  
open science

**Utilisation de cristaux liquides minéraux comme “  
template ” pour l’élaboration de solide hybride  
mésostructuré. Stabilisation d’un sol mixte de  
nanoparticules de zircone yttrée et de rubans d’oxyde  
de vanadium**

Camille Guiot

► **To cite this version:**

Camille Guiot. Utilisation de cristaux liquides minéraux comme “ template ” pour l’élaboration de solide hybride mésostructuré. Stabilisation d’un sol mixte de nanoparticules de zircone yttrée et de rubans d’oxyde de vanadium. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00384331

**HAL Id: tel-00384331**

**<https://theses.hal.science/tel-00384331>**

Submitted on 14 May 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Montpellier II  
Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des Matériaux  
Ecole doctorale : Sciences chimiques (ED459)

présentée et soutenue publiquement par

Camille GUIOT

Le 20 février 2009

Titre

**Utilisation de cristaux liquides minéraux comme  
« template » pour l'élaboration de solide hybride  
mésostructuré**

Stabilisation d'un sol mixte de nanoparticules de zircone yttrée  
et de rubans d'oxyde de vanadium

JURY

Pr. Thomas Zemb	Président du jury
Pr. Valérie Cabuil	Rapporteur
Pr. Jean-Pierre Jolivet	Rapporteur
Pr. Christian Guérin	Co-directeur de thèse
Dr. Jean-Christophe Gabriel	Examineur
Pr. Patrick Batail	Directeur de thèse
M. Stéphane Grandjean	Examineur



# Remerciements

*Je souhaite remercier tout d'abord le Professeur Patrick Batail, pour avoir dirigé ces travaux avec un enthousiasme constant, ainsi que Stéphane Grandjean pour son suivi tout au long de ces trois ans.*

*Je remercie également l'ensemble des membres du jury de thèse pour le temps qu'ils ont consacré à examiner ces travaux.*

*J'exprime ma reconnaissance à Thomas Zemb, en particulier pour l'organisation de « Points ICSM » très enrichissants qui m'ont permis de découvrir le monde des Colloïdes ; mais également aux membres de l'ICSM que j'ai pu côtoyer, et je remercie particulièrement Agnès Grandjean pour son aide et son suivi, ainsi que Valérie Magnin pour la réalisation des expériences de réflectivité des rayons X, et pour sa sympathie.*

*Je remercie Frédéric Aguesse et Elia Cordier, pour leur contribution à cette thèse à travers leur travail assidu de stage, ainsi que pour leur sympathie. Un grand merci également à Jacques Dauby pour sa grande disponibilité et sa gentillesse.*

*C'est avec plaisir que je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire de Chimie des Actinides qui m'ont accompagnée pendant ces trois ans au CEA, parmi lesquels Sébastien, Bénédicte, Gilles L., Murielle, Xavier C., Philippe, Laurent, pour les moments partagés au déjeuner ou au café. J'ai une pensée spéciale pour Anne-Charlotte avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux ans et demi, merci pour ta bonne humeur et toutes tes petites histoires...*

*Je tiens à remercier chaleureusement les personnes du bâtiment 3.9.9. pour les discussions très intéressantes (et parfois très bruyantes...) autour de la machine à café : Isabelle O., Clément, Hubert, Xavier H., Manuel, Béatrice, Gilles B., Annabelle, Laurence, Stéphane B., Emilie Bu. Je pense également aux thésards ou stagiaires, avec lesquels les discussions animées se sont poursuivies au-delà des barrières de Marcoule lors de sorties ou soirées : Sandrine, Cécile, Alan, Christelle, Delphine, Julien, Sylvain, Claire, Flavie, Benjamin, Anne. Merci également à Fred P.*

*Mes pensées vont également aux technicien(e)s des laboratoires d'Atalante pour leur accueil chaleureux lors de mes (quelques) passages en zone : les filles du 16, Nathalie, Virginie, Agnès C., Estelle, Isabelle J..*

*Je remercie d'autre part les personnes avec lesquelles j'ai partagé des moments agréables entre Marcoule et Avignon, voire sur le trajet (dans le bus n°1...), notamment Anne C., Sébastien P., Réda, Thomas (et Camille), Vincent, Gigi.*

*A special thanks goes to the english teachers Meg, Holly and Bev.*

*Un grand merci également à Laurence Henry et les filles (pardon Christopher) pour m'avoir permis de m'évader au moins 1h30 par semaine dans un super cours de danse, enrichissant tant sur le point physique qu'humain.*

*Enfin je remercie mes parents, ma sœur et mes grands-parents pour me pardonner la rareté de mes visites, et Gilou pour m'avoir bichonnée pendant la rédaction.*

*And last but not least, j'ai une pensée toute particulière pour Yannick, merci de ta présence à mes côtés et de ton soutien quotidien. tbcqta*

# Résumé

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'exploration de méthodes de synthèse innovantes conduisant à des matériaux hydrides structurés à l'échelle nanométrique par les voies de la chimie douce. Cette exploration s'est appuyée sur le développement **d'un matériau hybride constitué d'une matrice de zirconite yttrée au sein de laquelle est incorporé un cristal liquide minéral d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$** . L'oxyde de vanadium en solution aqueuse forme des espèces colloïdales anisotropes ayant la forme de rubans de dimensions typiques 1 nm x 25 nm x 500 nm. Ces colloïdes sont stabilisés par une charge de surface négative, et s'organisent, à partir d'une certaine concentration, en une phase cristal liquide nématique, dont les domaines peuvent être orientés le long d'une direction commune à l'échelle macroscopique par l'application d'un champ magnétique faible. L'objectif est donc d'utiliser ces colloïdes anisotropes comme « template », en tirant parti de leurs propriétés d'organisation collective pour amener un ordre supplémentaire au sein du matériau hybride.

Les expériences préliminaires ayant révélé une réactivité particulière de l'oxyde de vanadium vis-à-vis des composés moléculaires du zirconium, les études se sont tournées vers la préparation d'une suspension colloïdale mixte composée de **nanoparticules de zirconite et de rubans de  $V_2O_5$** , et constituant un sol précurseur du solide hybride envisagé. Les nanoparticules de zirconite sont préparées par une synthèse hydrothermale remarquable conduisant à des nanoparticules monocristallines de l'ordre de 5 nm stables en suspension dans l'eau pure. Cependant, la préparation d'un sol mixte d'oxyde de vanadium et de zirconite yttrée est très délicate, puisqu'il s'agit de stabiliser ensemble deux types de colloïdes, non seulement de forme et de taille différentes, mais aussi et surtout de charge de surface opposées. De plus, les conditions d'existence des rubans de  $V_2O_5$  imposent un milieu de pH acide et de force ionique faible.

Une première partie de cette thèse est donc dédiée à l'étude de la **stabilisation électrostatique de suspensions de zirconite par l'ajout de polyélectrolytes acides**. L'effet de l'ajout de différents polymères présentant des fonctions acide carboxylique et acide sulfonique a ainsi été étudié. En particulier, l'influence de la masse moléculaire ou de la charge du polymère est discutée à travers les mesures de potentiel zêta et la détermination d'isothermes d'adsorption.

Parmi les polymères étudiés, l'acide poly (vinyl sulfonique) (PVS) a permis d'obtenir des suspensions de zirconite présentant des propriétés intéressantes en vue de la mise en contact avec les sols aqueux de  $V_2O_5$ . Ainsi, des **sols mixtes zirconite yttrée / PVS /  $V_2O_5$  stables** ont pu être préparés. Les limites de stabilité de tels sols mixtes sont discutées. Notamment, une compétition entre un effet de déplétion dû au mélange de colloïdes de forme et de taille différentes, et la formation d'un gel tridimensionnel stabilisé par les interactions répulsives entre les rubans de  $V_2O_5$ , semble avoir lieu.

L'évaporation de tels sols mixtes a permis de préparer des solides hybrides, dont la **biréfringence atteste d'une anisotropie générée par l'insertion de rubans de  $V_2O_5$**  au sein du solide. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission.

# Abstract

The purpose of this PhD was to investigate innovative soft chemistry ways to prepare hybrid materials with ordered nanostructures. Concretely, research were conducted on the development of a hybrid material made of an yttria-stabilized zirconia (YSZ) matrix templated by a mineral liquid crystal, namely  $V_2O_5$ . In aqueous solutions, vanadium oxide exhibits ribbon-like colloids of typical dimensions 1 nm x 25 nm x 500 nm, stabilized by a strong negative surface charge. Above a critical concentration, the anisotropic colloids assemble into a nematic liquid crystal, whose domains can be oriented within the same direction over a macroscopic range under a weak magnetic field. The idea is to use  $V_2O_5$  anisotropic colloids as a template for a hybrid material, taking advantage of their ordering behavior.

Preliminary experiments revealed a strong reactivity between molecular compounds of zirconium and vanadium oxide. Therefore, the studies were directed toward the preparation of a mixed colloidal sol containing YSZ nanoparticles and vanadium oxide ribbon-like colloids, as a precursor sol for the intended hybrid material. The YSZ nanoparticles are obtained through an outstanding hydrothermal synthesis leading to a stable suspension of nanocrystalline particles of ca. 5 nm, in pure water. Providing a mixed sol of YSZ and  $V_2O_5$  is a key challenge for it implies the co-stabilization of two types of colloids having different shape, size and surface properties. Besides, the existence of  $V_2O_5$  in its ribbon-like form requires acidic conditions and very low ionic strength.

The first part of this work was then dedicated to the study of electrosteric stabilization of zirconia suspension by addition of acidic polyelectrolytes. Different polymers with carboxylic and/or sulfonic acidic functions were investigated. Based on zeta potential measurements and adsorption isotherms, the influence of molecular weight and polymer charge were discussed.

Among the studied polymers, poly vinylsulfonic acid (PVS) led to stable suspensions which fulfill zeta potential and pH requirements assumed to allow contact with  $V_2O_5$  colloids. Stable mixed YSZ/PVS/ $V_2O_5$  sols were then obtained, whose stability limits were discussed. The observations highlighted a probable competition between a depletion effect coming from the mixing of colloids of different size and shape, and the stabilization of a 3D gel network originating from the electrostatic repulsion between  $V_2O_5$  ribbons.

The evaporation of such mixed sols led to hybrid solids whose birefringence revealed an anisotropy caused by the presence of  $V_2O_5$  ribbons. Various techniques were used to characterize the hybrid material, such as X-ray diffraction and electronic microscopy.

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

<b>PREMIERE PARTIE : BASE DE CONNAISSANCES THEORIQUES, BIBLIOGRAPHIQUES ET EXPERIMENTALES</b>
---------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>I. SYNTHÈSE D'OXYDES COLLOÏDAUX PAR CHIMIE DOUCE</b>	<b>9</b>
<b>A. Les voies sol-gel</b>	<b>11</b>
1. Définitions	11
2. Hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxyde	12
3. Hydrolyse-condensation des cations métalliques	13
<i>a. Hydrolyse</i>	13
<i>b. Condensation</i>	14
<i>c. Zirconium et vanadium</i>	15
<i>d. Conditions hydrothermales</i>	15
4. Obtention de particules colloïdales	16
<b>B. Stabilité colloïdale</b>	<b>16</b>
1. Théorie DLVO	17
2. Interactions électrostatiques	19
3. Potentiel zêta	20
4. Point de charge nulle – point isoélectrique	23
5. Interactions stériques	24
6. Interactions entre particules anisotrope : prédictions d'Onsager	25
7. Interactions entre particules de forme et taille différentes : déplétion	26
<b>C. Matériaux hybrides mésostructurés</b>	<b>29</b>
1. Diversité des matériaux hybrides	29
2. Texturation de l'hybride par autoassemblage	30
3. Utilisation de cristaux colloïdaux comme « templates » rigides	32
4. Synthèses « bio inspirées »	33
5. Intercalation de matériaux lamellaires	34
6. Dépôt de couches successives	34
7. Alignement par champ magnétique	35
<b>II. CRISTAUX LIQUIDES</b>	<b>37</b>
<b>A. Définition, historique et classification</b>	<b>39</b>
1. Les phases nématiques	40
2. Les phases smectiques	40
3. Phase cholestérique	41
<b>B. Polarisation et biréfringence</b>	<b>41</b>
1. Polarisation	42
2. Biréfringence	43
3. Effets sous champ	44
<b>C. Cristaux liquides minéraux</b>	<b>45</b>

1. Niobates	46
2. Dérivés des phases de Sergent-Chevrel	47
3. Phosphates lamellaires	47
4. Oxy-hydroxyde de métaux ou de métaux de transition	48
<b>III. LES MATERIAUX DE CONSTITUTION DE L'HYBRIDE</b>	<b>51</b>
<b>A. L'oxyde de vanadium</b>	<b>53</b>
1. L'oxyde de vanadium (+V) en solution aqueuse	53
a. Diagramme de prédominance en fonction du pH et de la concentration	53
b. Espèces polymériques condensées : rubans	55
c. Transitions de phase avec la concentration : cristaux liquides	57
d. Solide hydraté : xérogel	59
e. Solide cristallin : $\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> orthorhombique	61
2. Formation des rubans de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62
a. Voies de synthèse	62
b. Mécanisme de formation des rubans	63
3. Propriétés des phases aqueuses isotropes de rubans V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	64
a. Effet de la force ionique	64
b. Domaine d'existence en fonction du pH	65
c. Propriétés de surface	66
d. Point isoélectrique : discussion	67
e. Stabilité à l'alcool	68
4. Méthodes de caractérisation	68
a. Biréfringence	68
b. Spectroscopie UV-visible (liquide)	69
c. Spectroscopie Infra-Rouge	70
<b>A retenir</b>	<b>70</b>
<b>B. Zircone yttrée</b>	<b>71</b>
1. Structure et propriétés	71
a. Structure cristallographique	71
b. Dopage de la zircone par d'autres cations	73
Actinides	73
Lanthanides ou terres rares	73
2. Les méthodes de synthèse par chimie douce	74
a. A partir de précurseurs alcoxydes en milieu alcoolique	74
b. A partir d'une solution des sels métalliques stabilisés	75
c. Gélification interne ou externe	75
d. Précipitation par complexation	76
e. Thermohydrolyse et synthèse hydrothermale	76
f. Intérêt des synthèses par chimie douce	76
g. Choix de la méthode de synthèse utilisée	77
3. Solide synthétisé	77
a. Protocole de synthèse	78
b. Caractérisation du matériau	79
Structure cristalline (DRX)	79
Surface spécifique (BET)	81
Analyses thermiques (ATG - ATD)	81
Microscopie électronique en transmission (MET)	81
c. Propriétés de la suspension colloïdale	83
Distribution de taille des particules (DLS)	83
Charge de surface (potentiel zêta)	84
d. Conclusion	85

<b>A retenir</b>	86
<b>C. Interactions zircone/<math>V_2O_5</math> : stratégie de préparation de l'hybride</b>	87
1. La zircone et l'oxyde de vanadium dans la littérature	87
2. Expériences préliminaires de synthèse de composé hybride zircone yttrée - $V_2O_5$	87
a. A partir de précurseurs alcoxydes	87
b. A partir de nanoparticules de zircone cristallisée par voie hydrothermale	88
3. Comparaison avec le système $SiO_2/V_2O_5$	89
4. Conclusion sur le choix de la méthode de synthèse de l'hybride $ZrYO_2 / V_2O_5$	90

**CONCLUSION : SCHEMA DE SYNTHESE PROPOSE ET ENJEUX SCIENTIFIQUES**  
93

**DEUXIEME PARTIE : REALISATIONS EXPERIMENTALES**

<b>I. STABILISATION DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES DE ZIRCON YTTREE PAR L'AJOUT DE POLYELECTROLYTES</b>	99
<b>A. Stabilisation de suspensions d'oxyde par des polyélectrolytes</b>	101
<b>B. Polymères acides carboxyliques et sulfoniques étudiés</b>	102
<b>C. Méthodes expérimentales</b>	104
1. Préparation des échantillons	105
2. Mesure de potentiel zêta	105
3. Détermination des isothermes d'adsorption par ATG	106
<b>D. Résultats expérimentaux</b>	107
1. Etude de l'acide poly (acrylique) (PAA)	107
2. Etude des copolymères de l'acide styrène sulfonique et de l'acide maléique (PSSMA1:1 et PSSMA 3:1)	109
3. Etude de l'acide poly (styrène sulfonique) (PSS)	111
4. Etude de l'acide poly (vinyl sulfonique) PVS	112
<b>E. Discussion</b>	113
1. Effet de l'acidité du polymère : série PAA-PSSMA-PSS	113
2. Effet de taille Vs effet de charge : série PAA-PVS-PSS	115
3. Modélisation des isothermes d'adsorption	117
a. Isotherme d'adsorption de Langmuir	117
b. Isotherme de Freundlich	119
c. Affinement des valeurs expérimentales	119
<b>II. SOL MIXTE ZIRCON/POLYMERE/<math>V_2O_5</math></b>	123
<b>A. Choix de l'additif stabilisant utilisé pour la préparation d'un sol mixte</b>	125
1. Stabilisations stérique et électrostatique	125
a. Echec de la stabilisation électrostatique par l'acide squarique et l'acide mellitique	125
b. Effet stérique du $PEO_{224}(COOH)_2$ insuffisant	126
2. Stabilisation électrostérique : choix du PVS	127
a. Essais avec l'acide polyacrylique	127
b. Stabilisation par les polymères acides sulfoniques	128
<i>PSSMA 1:1</i>	129
<i>PSSMA 3:1, PSS et PVS</i>	129
c. Tests d'évaporation : choix du PVS	129

<b>B. Réalisation de sols mixtes zirconium/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	131
1. Choix de la proportion PVS/zirconium	131
2. Méthode de préparation des sols	131
3. Diagrammes des échantillons mixtes préparés	132
4. Caractérisations des sols mixtes	134
a. <i>Biréfringence</i>	134
b. <i>Spectroscopie UV</i>	135
c. <i>Autres caractérisations</i>	136
<b>C. Limites de stabilité des sols mixtes</b>	136
1. Dispersion des suspensions {zirconium + PVS} aux ultrasons	136
2. Discussion sur les limites de stabilité avec les concentrations	138
a. <i>Déplétion</i>	138
b. <i>Considérations sur les distances entre les particules</i>	139
<i>Point de vue des particules de zirconium</i>	139
<i>Point de vue des rubans</i>	142
c. <i>Compétition entre la répulsion électrostatique et la déplétion</i>	143
<b>III. CARACTÉRISATIONS DU SOLIDE HYBRIDE</b>	145
A. Microscopie optique sous lumière polarisée	147
B. Spectroscopies infrarouge (IR) et Raman	148
C. Diffraction des rayons X (DRX)	150
D. Microscopie électronique à balayage (MEB)	152
E. Microscopie à force atomique (AFM)	154
F. Microscopie électronique en transmission (MET)	154
G. Conclusion sur la structure du solide	157
<b>TROISIÈME PARTIE : PERSPECTIVES</b>	
<b>I. ÉTUDE DU SOL MIXTE ZIRCONIUM / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	161
A. Diffraction/diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles (SAXS/ SANS)	161
B. Établissement d'un diagramme de phase ternaire	162
<b>II. EXTRACTION DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	162
<b>III. MODIFICATION DU « TEMPLATE » : APPLICATION À D'AUTRES CRISTAUX LIQUIDES MINÉRAUX</b>	163
<b>IV. MODIFICATION DE LA MATRICE : EXTENSION À DES MATÉRIAUX D'ACTINIDES</b>	164
A. Dopage de la zirconium par des actinides mineurs	164
B. Transposition à l'oxyde d'uranium	164
<b>V. PROCÉDES DE MISE EN FORME</b>	165
A. Mise en forme de billes	166

## Sommaire

---

1. Gélification par extraction d'eau	166
2. Gélification par thermohydrolyse	167
<b>B. Mise en forme de couches minces supportées</b>	167
1. Principe du procédé de dip-coating	168
2. Dépôts étudiés	169
3. Caractérisation des couches minces par réflectivité des rayons X	170
CONCLUSION GENERALE	173
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177
ANNEXES	201
Annexe A : Principe d'observation d'un échantillon biréfringent entre polariseur et analyseur	203
Annexe B : Micrographies MET des nanoparticules de zircone yttrée	205
Annexe C: Etude de l'ajout de polyélectrolytes sur des suspensions de zircone – données numériques	207
Annexe D : Autres acides stabilisants étudiés	210
Annexe E : Protocoles de préparation des matières premières au solide mixte final	212
Annexe F : Données numériques des proportions des échantillons mixtes préparés	216
Annexe G : Mesure de potentiel zêta	217
Annexe H : La réflectivité des rayons X	222

## Sommaire

---

# Liste des figures

<i>Figure 1 : Evolution des espèces d'un cation métallique <math>M^{z+}</math> rencontrées en solution aqueuse en fonction du taux d'hydrolyse <math>h</math> et du nombre de molécules d'eau impliquées <math>N</math>.</i>	13
<i>Figure 2 : Structure moléculaire du tétramère du zirconium <math>[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}</math></i>	15
<i>Figure 3 : Structure moléculaire des pyrovanadates <math>[V_2O_7]^{4-}</math> (a) et décavanadates <math>[V_{10}O_{28}]^{6-}</math> (b)</i>	15
<i>Figure 4 : Définition des distances <math>A</math>, <math>D</math> et <math>R</math>.</i>	17
<i>Figure 5 : Définition de <math>D</math> pour deux surfaces planes.</i>	17
<i>Figure 6 : Exemples de courbes potentiel total <math>V_T</math>, somme d'un potentiel répulsif <math>V_R</math> et d'un potentiel attractif <math>V_A</math>. Cas d'un système stable répulsif (1), d'un système instable attractif (3) et d'un système présentant un minimum secondaire (2).</i>	18
<i>Figure 7 : Schéma de la double couche électrique d'une particule colloïdale chargée positivement en suspension dans un électrolyte, et diminution exponentielle du potentiel en fonction de la distance à la surface.</i>	19
<i>Figure 8 : Evolution schématique du potentiel d'interaction total de particules en fonctions de l'épaisseur de la double couche électrique montrant le passage d'un système stable à un système instable. La diminution de <math>1/\kappa</math> peut résulter d'une augmentation de la force ionique du milieu, ou d'une diminution de la charge nette de surface des particules.</i>	20
<i>Figure 9 : Effet de compression de la double couche par augmentation de la force ionique du milieu, et sa conséquence sur le potentiel <math>\zeta</math> mesuré (concentration de sel <math>c_1 &lt; c_2 &lt; c_3</math>).</i>	22
<i>Figure 10 : Représentation schématique de la stabilisation stérique sur le potentiel DLVO.</i>	24
<i>Figure 11 : Schéma de la stabilisation stérique par adsorption de polymère.</i>	24
<i>Figure 12 : Schéma de pontage entre deux particules par un polymère de masse moléculaire élevée.</i>	25
<i>Figure 13 : Représentation schématique des phases isotrope (a) et nématique (b).</i>	26
<i>Figure 14 : Schéma illustrant l'effet de déplétion au sein d'un mélange de sphères et de bâtonnets colloïdaux, et définition des grandeurs <math>a</math>, <math>d</math>, <math>L</math>, et <math>D</math>.</i>	27
<i>Figure 15 : Exemple de diagramme de phase d'un mélange binaire de colloïdes (de fraction volumique <math>\phi_c</math>) et de polymère (de concentration <math>C_p</math>) présentant une séparation de phase entre une phase <math>F</math> (fluide) pauvre en colloïdes et une phase <math>S</math> (solide) riche en colloïdes (cristal colloïdal), calculé pour un rapport de taille polymère / colloïde entre 0,05 et 0,3, d'après [LEK95PA]. Un diagramme d'allure identique est obtenu dans le cas d'un mélange de sphères et de bâtonnets rigides dont le rapport longueur de bâtonnet / rayon de sphère est inférieur à 0,3 <sup>[VLI99JCP]</sup></i>	28
<i>Figure 16 : Micrographie électronique en transmission d'une silice de type MCM-41 <sup>[BEC92JACS]</sup></i>	31

<i>Figure 17 : Micrographie électronique en transmission d'oxophosphate de zirconium texturé grâce au bromure d'icosyltriméthylammonium <math>C_{20}H_{41}N(CH_3)_3Br</math> <sup>[CIE99CM]</sup> .....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 18 : Zircone yttrée (4-YSZ) macroporeuse obtenue suite à l'utilisation de sphères de polystyrène de 1<math>\mu</math>m comme « template », après frittage à 650°C <sup>[LAS09MMM]</sup> .....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 19 : Monolithe hybride <math>SiO_2/V_2O_5</math> fractionné en trois parties, dont la partie 1 a été traitée en milieu basique pour extraire l'oxyde de vanadium, observé sous polariseur-analyseur croisés (a-b) et en lumière naturelle (c) <sup>[CAM03AFM]</sup>. L'observation d'un changement de brillance lorsque l'échantillon est tourné de 45° par rapport au polariseur-analyseur permet de montrer qu'il s'agit bien d'un domaine d'orientation commune macroscopique.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 20 : Schéma de mésophase nématique .....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 21 : Schéma de mésophase smectique A (a) et smectique C (b).....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 22 : Schéma de mésophase cholestérique .....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 23 : Représentation schématique d'une onde polarisée linéairement (verticalement) .....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 24 : Exemples de configurations de polariseur et analyseur a) croisés, b) parallèles, c) faisant un angle de 45°.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 25 : Schéma représentant la séparation d'une onde lumineuse de polarisation quelconque entre rayon ordinaire et extraordinaire dans un matériau biréfringent.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 26 : Observation entre polariseur et analyseur croisés d'un matériau biréfringent présentant des domaines d'orientations différentes.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 27 : Texture schlieren de film nématique d'un composé cyano. Figure reproduite avec l'aimable permission du Pr. Oleg D. Lavrentovich – Liquid Crystal Institute (LCI) Kent State University.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 28 : Exemple d'une phase <math>[Nb_6O_{17}]^{4+}</math> (0,8 vol %) en microscopie optique polarisée .</i>	<i>46</i>
<i>Figure 29 : <math>H_3Sb_3P_2O_{14}</math> dans l'eau, échantillon centrifugé présentant un gradient de concentration <sup>[CAM01]</sup> .....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 30 : Diagramme de prédominance des espèces du vanadium (V) en solution aqueuse en fonction de la concentration et du pH [BAE76].....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 31 : Représentation schématique de la structure des rubans de <math>V_2O_5</math>.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 32 : Micrographies d'un gel sec de <math>V_2O_5</math> en différents endroits du dépôt.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 33 : Diagramme de phase de <math>V_2O_5</math> en fonction de la concentration et de la température, tiré de [CAM01], correspondances en concentration et en pourcentage volumique d'après calculs et données de la littérature.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 34 : Observation en lumière normale (a) et polarisée (b) des différentes phases gel nématique (Ng), sol nématique (Nf) et sol isotrope (I) dans un échantillon de <math>V_2O_5</math> présentant un gradient de concentration. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 35 : Observation macroscopique des différentes phases de <math>V_2O_5</math> dans l'eau en lumière naturelle et entre polariseur-analyseur croisés. Exemple d'une phase gel nématique (a-d) présentant une biréfringence permanente et ne fluant pas ; d'une solution nématique (e, f) présentant une biréfringence permanente et fluide ; et d'une phase isotrope (g-i) fluide et présentant une biréfringence</i>	

<i>transitoire dû au cisaillement, l'échantillon étant agité au moment de la prise de vue.</i> .....	59
<i>Figure 36 : diffractogramme d'un gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> séché à température ambiante.</i> .....	60
<i>Figure 37 : Représentation schématique de la maille orthorhombique du solide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Figure extraite de [KAM00PCCP] et modifiée.</i> .....	61
<i>Figure 38 : diffractogramme X de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé.</i> .....	62
<i>Figure 39 : Schéma du précurseur neutre [VO(OH)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>0</sup></i> .....	64
<i>Figure 40 : Schéma de formation des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> .....	64
<i>Figure 41 : Diagramme de phase des espèces du vanadium en solution aqueuse en fonction de la concentration de vanadium et du pH. La courbe en pointillés représente la limite entre le domaine de rubans dispersés stables (R) et les domaines où il y a floculation (F). La courbe en trait plein délimite les limites de solubilité des espèces moléculaires VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (V) et H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>4-</sup> (D, pour décavanadates). Les cercles représentent les dilutions successives à l'eau pure d'un échantillon.</i> ....	65
<i>Figure 42 : Evolution du potentiel ζ de suspensions de rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du pH pour deux séries d'échantillons de concentration et de force ionique différentes.</i> .....	66
<i>Figure 43 : Diagramme schématique de stabilité des mélanges V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/eau/isopropanol. On distingue une zone de stabilité où les échantillons sont monophasiques de propriétés proches des solution aqueuse de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ng gél nématique, Nf solution nématique, I bsc solution isotrope biréfringente sous cisaillement), et des zones d'instabilité où les échantillons présentent une séparation de phase entre une phase fluide des floculats de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (F). I représente une phase isotrope qui ne présente aucune biréfringence sous cisaillement (typiquement l'isopropanol pur).</i> .....	68
<i>Figure 44 : Spectres UV-Vis d'une solution de VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a, C<sub>V</sub> =2,5.10<sup>-3</sup> mol/L, pH 2), d'une solution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b, C<sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> =0,7.10<sup>-3</sup> mol/L, pH 3), et d'une solution de [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup> (C<sub>V</sub> =2,5.10<sup>-3</sup> mol/L, pH 9,6), réalisés dans des cuves en quartz de 2 mm.</i> .....	69
<i>Figure 45 : Spectres IR ATR d'un gel 0,17 M de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.</i> .....	70
<i>Figure 46 : Diagramme de phase du système d'oxyde binaire Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> montrant l'existence d'un large domaine de stabilité thermique de la phase cubique. (C<sub>ss</sub> = phase cubique de la zirconite de type fluorite ; Y<sub>ss</sub> = phase cubique de l'yttrine ; Tet<sub>ss</sub> = phase tétragonale de la zirconite ; Mon<sub>ss</sub> = phase monoclinique de la zirconite ; H<sub>ss</sub> = phase hexagonale de l'yttrine ; 4 :3 = composé défini Zr<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ; 6 :1 = composé défini ZrYO<sub>11</sub>)<sup>[ROT95]</sup></i> .....	72
<i>Figure 47 : Schéma de la structure cubique de type fluorite des solutions solides Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [SCH05AM].</i> .....	73
<i>Figure 48 : Photos du « flan » formé par synérèse lors de la synthèse hydrothermale (a), de la dialyse des particules (b) et de la suspension stable dispersée aux ultrasons (c).</i> .....	79
<i>Figure 49 : Diffractogramme des rayons X du solide de zirconite yttrée préparé par synthèse hydrothermale, après dialyse et séchage à 70°C, caractérisant une structure</i>	

<i>cubique Fm3m avec <math>a = 5,14 \text{ \AA}</math>, cristallites de 35-40 <math>\text{\AA}</math> (pics fins dus à l'étalon interne Au).....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 50 : Thermogramme du solide synthétisé par voie hydrothermale, après dialyse et séchage à 70°C.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 51 : Micrographie de la suspension de zirconne séchée à température ambiante (a), et image haute résolution (b). .....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 52 : Cliché de diffraction électronique de la suspension de zirconne séchée à température ambiante, dont l'indexation correspond aux distances inter-réticulaires de la zirconne yttrée cubique. ....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 53 : Analyse chimique par EDX de l'échantillon de zirconne yttrée déposée sur grille de cuivre recouverte de carbone. ....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 54 : Distributions de tailles de particules de zirconne, en volume, mesurées par diffraction dynamique de la lumière, au sein de suspensions passées 30 min (a) ou 2h (b) aux ultrasons.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 55 : Evolution du potentiel zêta de suspensions de nanoparticules de zirconne yttrée en fonction du pH pour une force ionique de <math>10^{-2} \text{ mol/L}</math>. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 56 : Schéma de synthèse du matériau hybride envisagé .....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 57 : Formules chimiques et masses moléculaires des polyélectrolytes étudiés, l'acide poly (acrylique) (PAA), les copolymères de l'acide styrène sulfonique et maléique (PSSMA) et l'acide poly (styrène sulfonique) (PSS). ....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 58 : Formule chimique et masse moléculaire de l'acide poly (vinyl sulfonique) utilisé (PVS).....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 59 : Exemple d'une série de suspensions de zirconne, de concentration de zirconne fixée, contenant des concentrations de polymère croissantes, pour lesquelles le potentiel zêta diminue de valeurs positives vers des valeurs négatives, en passant par un état instable pour lequel la suspension sédimente totalement.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 60 : Thermogrammes des fonds de centrifugation de suspensions de zirconne stabilisées par 1 g/g de PAA (vert) ou 0,5 g/g de PSSMA 1:1 (bleu), et d'un solide de zirconne hydratée séchée dans les mêmes conditions (rouge foncé), et courbes d'analyse thermique différentielle correspondantes (pointillés). ....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 61 : Evolution du potentiel <math>\zeta</math> et du pH pour des ajouts croissants.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 62 : Isotherme d'adsorption du PAA sur la zirconne yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel. ....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 63 : Evolution du potentiel <math>\zeta</math> et du pH pour des ajouts croissants de PSSMA 1:1 et PSSMA 3:1 à une suspension de zirconne à 3 g/L. ....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 64 : Isothermes d'adsorption du PSSMA 1:1 et du PSSMA 3:1 sur la zirconne yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 65 : Evolution du potentiel <math>\zeta</math> et du pH pour des ajouts croissants de PSS à une suspension de zirconne à 3g/L. ....</i>	<i>111</i>

- Figure 66 : Isotherme d'adsorption du PSS sur la zircone yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel. .... 111
- Figure 67 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PVS à une suspension de zircone à 3g/L. .... 112
- Figure 68 : Isotherme d'adsorption du PVS sur la zircone yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel..... 112
- Figure 69 : Comparaison des courbes de potentiel  $\zeta$  pour les polymères de la série PAA-PSSMA-PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. 113
- Figure 70 : Comparaison des isothermes d'adsorption des polymères de la série PAA-PSSMA-PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel. .... 114
- Figure 71 : Comparaison des courbes de potentiel  $\zeta$  pour les polymères PAA, PVS et PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. .... 116
- Figure 72 : Comparaison des isothermes d'adsorption des polymères PAA, PVS et PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel. .... 116
- Figure 73 : Représentation schématique de l'effet des repulsions électrostatiques inter et intra chaînes sur la conformation du polymère adsorbé en surface des particules. . 117
- Figure 74 : Graphes des concentrations de polymère adsorbé  $x$  en fonction de la concentration de polymère libre en solution  $C$  pour les différents polymères, exprimées en moles de fonctions acides par litre de suspension, et modélisation des données par des isothermes de Langmuir (trait plein) ou de Freundlich (trait discontinu). .... 120
- Figure 75 : Formules chimiques et pKa de l'acide mellitique et de l'acide squarique..... 126
- Figure 76 : Formule chimique et masses molaires moyennes en nombre et en masse du  $\text{PEO}_{224}(\text{COOH})_2$ . .... 127
- Figure 77 : Rappel de l'évolution du potentiel  $\zeta$  de suspensions de zircone (3g/L ou 0,025 mol/LZr) avec l'ajout de différents polymères PAA, PSSMA1:1, PSSMA3:1, PSS et PVS. Les échantillons testés en présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont repérés par un cercle vert dans le cas d'une stabilité, et par un cercle barré rouge dans le cas d'une floculation..... 128
- Figure 78 : Comportement des sols mixtes lors de l'évaporation du solvant à 50°C, montrant une prise en masse homogène pour les suspensions contenant du PVS et une séparation de phase pour celles stabilisées au PSSMA 3:1 et au PSS. Les sols mixtes sont tous préparés à partir de suspensions de zircone de 12 g/L stabilisées par 500 mg/g de polymère, auxquelles est ajouté un sol de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans un rapport molaire  $\text{Zr}/\text{V}_2\text{O}_5$  de 7..... 130
- Figure 79 : Diagrammes schématisant les proportions et propriétés des échantillons mixtes zircone/PVS/ $\text{V}_2\text{O}_5$  préparés, représentés en fonction (a) de la concentration de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et du rapport  $\text{Zr}/\text{V}_2\text{O}_5$ ; ou (b) de la concentration de Zr. Tous les échantillons ont un rapport PVS/zircone constant de 500 mg/g. Les zones hachurées délimitent, de gauche à droite, les phases isotropes, sol nématique et gel nématique des solutions aqueuses de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pures. .... 133

- Figure 80 : Photographies en lumière naturelle (a) et sous polariseur-analyseur croisés (b) d'un sol mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de [Zr] = 5.10<sup>-3</sup> mol/L et Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3,5 (n°2).  
..... 135
- Figure 81 : Photographies entre polariseur-analyseur croisés d'un échantillon mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentré typique (n°11), a) quelques minutes après sa préparation l'échantillon est fluide et biréfringent sous cisaillement, b) gel biréfringent observé un mois après la préparation, c) échantillon précédent remué et étalé pour mieux observer la biréfringence, d) même type d'échantillon après évaporation du solvant à 50°C..... 135
- Figure 82 : Spectre d'adsorption UV d'un sol mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, après soustraction du blanc sur une suspension zircon/PVS (Cuve quartz 2mm)..... 136
- Figure 83 : Résumé des observations lors de la préparation de sols mixtes à partir de suspensions {zircon+PVS}, ayant ou non subi un traitement supplémentaire aux ultrasons, en fonction de leur concentration..... 137
- Figure 84 : Schéma illustrant l'effet de déplétion au sein d'un mélange de sphères et de bâtonnets colloïdaux, et définition des grandeurs a, d, L, et D. .... 139
- Figure 85 : Schéma d'une répartition de particules équidistantes de R dans un volume sous la forme d'une structure cubique CFC (a) et correspondance avec une vue selon un axe (111) (représenté en pointillés gris) montrant l'arrangement hexagonal au sein des plans (b)..... 140
- Figure 86 : Evolution de la distance entre particules de zircon au sein d'une suspension en fonction de leur concentration et de leur taille..... 141
- Figure 87 : Schéma d'une répartition en volume de rubans en considérant leur centre de masse organisés selon une maille cubique CFC..... 142
- Figure 88 : Photographies en lumière naturelle (a) et entre polariseur-analyseur croisés (b et c) de solides hybrides obtenus par évaporation à 50°C d'un sol mixte de type n°5 (a et b) et d'un gel mixte de type n°11 (c). (la taille du « ruban » macroscopique observé en a et b est d'environ 5 mm x 2 cm)..... 147
- Figure 89 : Observation au microscope optique entre polariseur-analyseur croisés de zircon montrant son isotropie (taille de l'échantillon ~1 mm) ..... 147
- Figure 90 : Observations au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés de paillettes de solides hybrides (taille de paillettes ~1 mm) préparées par évaporation de sol mixte (type n°5) à 50°C sans champ (a-d), et en présence d'un champ magnétique parallèle au fond du flacon (plan de la paillette) (e-f) et perpendiculaire au fond du flacon (g-h). La rotation de 45° permet d'observer un inversement de brillance de certaines zones..... 148
- Figure 91 : Spectre IR d'un solide mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (marron) comparé à ceux du PVS (bleu) et d'un gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rouge). .... 149
- Figure 92 : Spectres Raman d'un solide hybride zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n°5 (marron) et d'un xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rouge) (laser 532 nm, filtre D2)..... 149
- Figure 93 : Diffractogrammes d'un solide hybride zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu par évaporation d'un sol mixte typique n°5 (orange), d'un solide zircon/PVS à 500 mg/g (bleu), d'un xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté (rouge), et d'une poudre de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisée (rouge foncé). .... 150

- Figure 94 : Diffractogrammes d'un solide hybride zirconium/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu par évaporation d'un gel mixte typique n°11 (rose), d'un solide zirconium/PVS à 500 mg/g (bleu), et d'un xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté (rouge)..... 151
- Figure 95 : Diffractogramme d'un solide hybride SiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu par condensation de TEOS au sein d'une solution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme décrit dans [CAM03AFM] et broyé (vert), comparé à ceux d'une silice obtenue par condensation de TEOS dans l'eau (bleu), d'un xérogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté (rouge) et d'un solide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallin (rouge foncé), pour lequel les familles de plan (hk0) sont indexées en gras. ... 152
- Figure 96 : Micrographies (a, c, d, e) et analyses chimiques correspondantes d'échantillons de sol mixte n°5. (a-b) solide autosupporté, (c-d) solide préparé directement en film mince sur le support du microscope, (e-f) solide enrobé dans une résine et poli..... 153
- Figure 97 : Image de la surface d'un solide hybride n°5 par AFM..... 154
- Figure 98 : Micrographies en transmission de solide hybride zirconium/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> préparé par dépôt de sol mixte séché directement sur la grille (a) ou par dépôt d'une goutte d'éthanol contenant des paillettes de solide broyées (b-d), permettant d'observer principalement des nanoparticules de zirconium yttrée cristallisée et dans certaines zones des particules allongées qui pourraient être des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ..... 156
- Figure 99 : Photographies entre polariseur-analyseur croisés d'une suspension mixte de zirconium yttrée stabilisée par 500 mg/g de PVS et d'acide phosphoantimonique H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> présentant une biréfringence sous cisaillement (l'échantillon est agité lors des prises de vue). ..... 163
- Figure 100 : Schéma général d'un procédé de gélification de bille sur colonne à partir d'un sol. Le fluide dans lequel sont introduites les gouttes de sol peut être un fluide visqueux porté à haute température grâce à un caloporteur au sein de la double enveloppe, dans le cas de la gélification par thermohydrolyse, ou un solvant extracteur d'eau dans le cas de la gélification par extraction de solvant. .... 166
- Figure 101 : Photographies (a) des billes de solide hybride silice/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> préparées par thermohydrolyse, et (b) des billes poreuses obtenues après extraction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par une solution basique. .... 167
- Figure 102 : Schéma du procédé de dip-coating (trempage-retrait)..... 169
- Figure 103 : Courbe de réflectivité d'un dépôt par dip-coating (vitesse de retrait de 37 cm/min) sur lame de verre d'un sol d'oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium, précurseur de zirconium yttrée, âgé de 16 jours, après calcination à 500°C. La période des franges permet de calculer une épaisseur de la couche de 63 nm, et l'angle critique correspond à une densité électronique de 1,2 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>. ..... 171
- Figure 104 : Micrographie de la suspension de zirconium yttrée séchée à température ambiante à plus petite échelle. .... 205
- Figure 105 : Micrographies de la suspension de zirconium yttrée séchée à température ambiante à différents endroits et différentes échelles. .... 206
- Figure 106 : Fractions de synthèse de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par échange d'ions à partir d'une solution de NaVO<sub>3</sub> 0,5 mol/L, de gauche à droite, fractions 1 à 10. .... 213

- Figure 107 : Représentation schématique de la double couche électronique d'une particule chargée, décroissance exponentielle du potentiel avec la distance à la particules et définition du potentiel zêta et de la longueur caractéristique de Debye  $1/\kappa$ . 217
- Figure 108 : Photographies du zétamètre Zetasizer NanoZS et d'une cuve utilisée pour la mesure de potentiel zêta. .... 219
- Figure 109 : Schéma simplifié du dispositif de mesure du potentiel zêta au sein de l'appareil ..... 219
- Figure 110 : Schéma présentant les forces exercées sur une particule lors de l'application du champ électrique : l'électrophorèse ( $F1$ ), l'électro-osmose ( $F2$ ), la force de frottement du milieu ( $F3$ ) et la force de relaxation due à la rupture des charges ( $F4$ ). .... 220
- Figure 111 : Graphes représentant les variations du champ électrique (haut, rouge), du courant (haut, vert) et du déphasage mesuré (bas), lors une mesure classique. Le signe du déphasage est lié au sens de déplacement des particules, il correspond ici à un potentiel zêta négatif. La partie 1 correspond au mode FFR pour lequel le champ électrique varie rapidement et une valeur moyenne de mobilité électrophorétique est obtenue. Les parties 2, 3, 4 et 5 correspondent au mode SFR. En partie 2, un champ positif est appliqué qui induit un déplacement des particules dans un sens donné ; l'application du champ est stoppée en partie 3 d'où un ralentissement des particules ; la partie 4 correspond à l'application d'un champ négatif, les particules se déplacent alors en sens inverse, enfin en partie 5 le champ est stoppé et les particules ralentisse jusqu'à l'arrêt. .... 221
- Figure 112 : Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert  $\vec{q}$  ..... 222
- Figure 113 : Montage expérimental de réflectivité des rayons X..... 223
- Figure 114 : Comparaison du profil de faisceau direct pour des fentes de 0,6 ; 0,2 ou 0,1 mm. .... 224
- Figure 115 : Courbe expérimentale de réflectivité des rayons X d'un substrat de silicium parfaitement plan. .... 226
- Figure 116 : Courbes expérimentales de réflectivité de couches minces de zircone yttrée sur lame de verre, préparées par dépôt d'un sol d'oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium par dip-coating à différentes vitesses de retrait de 5 à 37 cm/min, suivi d'une calcination à 500°C. Ces courbes présentent des franges de Kiessig, dont la diminution de la période correspond à une augmentation de l'épaisseur des couches avec la vitesse de retrait, comme le prédit la loi de Landau-Levich... 228
- Figure 117 : Exemple théorique de courbe de réflectivité d'une couche mince de densité électronique plus faible que celle du substrat, pour laquelle l'angle de réflexion totale de la couche et celui du substrat sont observables ..... 229
- Figure 118 : Représentation schématique d'un dépôt périodique de couches minces et définition des grandeurs  $t1$ ,  $t2$ ,  $T$  et  $e$ ..... 229
- Figure 119 : Courbe de réflectivité d'un dépôt périodique de 25 « bi-couches » minces dont chacune présente une épaisseur de 15 Å sur substrat de silicium, préparé par une méthode de dépôt physique et utilisé comme témoin de référence. .... 230

# Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Données de longueurs de Debye pour un électrolyte 1:1 dans l'eau à 25°C, d'après [EVE91].</i>	20
<i>Tableau 2 : Quantités résiduelles de sodium dans les solutions mères de polymère utilisées, en pourcentage massique et en pourcentage de fonctions sous forme sodium par rapport au total des fonctions acides.</i>	103
<i>Tableau 3 : Masses molaires des « monomères » considérés comme unités contenant une fonction acide, pour les différents polymères ou copolymères utilisés.</i>	104
<i>Tableau 4 : Données numériques des paramètres d'affinement des isothermes d'adsorption des différents polymères dans les modèles de Langmuir et de Freundlich.</i>	120
<i>Tableau 5 : Estimation des distances entre particules de zircone selon leur taille et leur concentration.</i>	140
<i>Tableau 6 : Estimation des distances entre centres de gravité des rubans de <math>V_2O_5</math> en considérant une répartition de type CFC.</i>	142
<i>Tableau 7 : Valeurs des épaisseurs de couche maximum détectables selon la largeur de fente utilisée ;</i>	225
<i>Tableau 8 : Valeurs théoriques calculées de densités électroniques et de vecteurs d'onde critiques pour quelques matériaux.</i>	227

# Sigles et abréviations

AFM	Atomic force microscopy- microscopie à force atomique
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
CFC	Structure cristallographique cubique à faces centrées
CTAB	Bromure de cetyl triméthylammonium, tensioactif cationique utilisé pour la synthèse de silices hybrides.
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy dispersive X-ray
FA	Formamide
IR	Infra-rouge
LBL	Technique de préparation d'hybride par dépôt ou adsorption de couches successives (« layer by layer »)
LDH	« layered double hydroxide », composé inorganique lamellaire généralement formé d'oxyde de calcium ou d'aluminium et de magnésium.
MCM	Type de silice hybride mésostructurée développé par Mobil (« Mobil catalytic materials », ou « Mobil corporation material » ou encore « Mobil composition of matter »)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NMF	N-méthylformamide
P123	Copolymère triblock dit « pluronic » de formule PEO <sub>20</sub> -PPO <sub>70</sub> -PEO <sub>20</sub>
PAA	Acide poly (acrylique)
PAH	Poly (allyle amine)
PAM	Poly (acrylamide)
PBLG	Poly ( $\gamma$ -benzyl $\alpha$ ,L-glutamate)
PCN	Point de charge nulle
PEI	Poly (éthylène imine)
PEO	Poly (ethylene oxide)
PIE	Point isoélectrique
PMMA	Poly (methacrylate)
PPO	Poly (propylene oxide)
PSS	Acide poly (styrène sulfonique)
PSSMA 1:1	Acide poly (styrène sulfonique co maléique) rapport styrène sulfonique : maléique = 1:1
PSSMA 3:1	Acide poly (styrène sulfonique co maléique) rapport styrène sulfonique : maléique = 3:1

## Sigles et abréviations

---

PVP	Poly (vinyl pyrrolidone)
PVS	Acide poly (vinyl sulfonique)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles (small-angle X-ray scattering)
SBA	Type de silice hybride mésostructurée développée par l'Université de Santa Barbara
SOFC	Solid oxide fuel cell
TBA	Tetrabutylammonium
TEOS	Tétraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , précurseur alcoxyde le plus courant de silice
TMOS	Tétramethylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OMe})_4$ , précurseur alcoxyde de silice
TSZ	Tetragonal stabilized zirconia, zircone stabilisée dans sa phase tétragonale
UV	Ultraviolet
YSZ	Ytria-stabilized zirconia, zircone stabilisée par dopage à l'yttrine



# **Introduction Générale**



### Contexte

La perspective des futures générations de cycles du combustible nucléaire engendre un fort besoin d'innovation dans les méthodes de synthèse et les structures des matériaux à base d'actinides. En conséquence, on assiste actuellement à un redéploiement de la chimie des actinides sous l'angle de la chimie des matériaux moderne, caractérisée par des températures d'élaboration basses et un contrôle de l'architecture à l'échelle nanométrique grâce à la maîtrise de la chimie de coordination. Concrètement, dans l'optique des cycles de génération IV, il est envisagé de recycler dans un même matériau les actinides récupérés en fin de cycle du combustible, qui sont responsables de la radiotoxicité à très long terme des déchets et qui contiennent par ailleurs de l'énergie exploitable. Le nouveau combustible serait par exemple un oxyde mixte d'uranium et de plutonium, contenant une part d'actinides mineurs (américium). Les recherches menées actuellement s'orientent vers la préparation de matériaux innovants capables d'intégrer divers actinides de manière homogène et contrôlée au sein d'une structure maîtrisée, qu'il s'agisse de la préparation d'un matériau précurseur de combustible, ou encore d'une application dans le cadre des matrices de confinement des éléments radiotoxiques.

### L'apport de la chimie douce

Pour cela, les méthodes de synthèse de chimie douce développées depuis les années soixante présentent un intérêt particulier puisqu'elles permettent la synthèse à température basse d'oxydes des métaux de transition et même d'oxydes mixtes, dont l'homogénéité, la porosité, et l'organisation à l'échelle colloïdale sont dirigées et contrôlées dès les premières étapes de synthèse en solution. De plus, la mise en œuvre de ce type de voies dites « sol-gel » permet de former des solides monolithiques, évitant ainsi la manipulation de poudres pulvérulentes, qui dans le cas de matériaux contenant des éléments radioactifs, impose de fortes contraintes pour l'industrialisation du procédé.

D'autre part, un atout majeur de ces voies sol-gel est qu'elles peuvent être couplées à l'utilisation de composés organiques présentant des propriétés d'auto-assemblage, et servant alors de moules moléculaires ou « template » pour diriger la mésostructure d'un hybride organique-inorganique. Les composés principalement utilisés dans ce cadre sont des tensioactifs présentant une organisation cristal liquide. Le « template » organique est facilement éliminé par calcination conduisant ainsi à des matériaux mésoporeux, dont les pores sont l'empreinte du « template » initial.

### L'idée d'un « template » cristal liquide minéral

Par ailleurs, de récents travaux de Franck Camerel ont mis en évidence la possibilité de former par sol-gel **une silice structurée par un cristal liquide minéral de  $V_2O_5$** , constitué de colloïdes anisotropes ayant la forme de rubans. Le solide hybride inorganique-inorganique possède **un ordre à l'échelle nanométrique** du fait de l'organisation particulière de ces rubans au sein de domaines nématiques, qui, grâce aux propriétés remarquables du cristal liquide minéral de  $V_2O_5$ , peuvent être orientés le long d'une direction commune **sur des distances macroscopiques** de l'ordre du cm, sous l'effet d'un champ magnétique faible (1 Tesla). De plus, ce « template » peut ensuite être éliminé par simple immersion dans une solution basique. Les pores ainsi formés conservent les propriétés d'organisation et d'anisotropie du  $V_2O_5$  initialement présent. Ayant noté le potentiel démontré par ces travaux,

l'objectif de cette thèse est d'utiliser ce principe de texturation par des cristaux liquides minéraux pour élaborer un hybride mésostructuré, non pas de silice, mais de zirconie yttrée.

### Le choix de la zirconie

En effet, en amont de l'élaboration de matériaux à base d'actinides, des recherches approfondies sont menées au préalable sur des matériaux non radioactifs, utilisés comme modèles. La zirconie yttrée en particulier est un bon matériau inactif modèle, sa structure étant relativement proche de celle des oxydes d'actinides tels que l'oxyde d'uranium. De plus, il est possible d'intégrer au sein de la structure de la zirconie divers actinides au degré d'oxydation III ou IV ( $Am^{3+}$  en particulier), ce qui permet d'envisager une application comme matrice inerte pour les cibles de transmutation.

Par ailleurs, la zirconie est une céramique réfractaire employée dans de nombreux domaines. Sa faible conductivité thermique permet par exemple une utilisation comme barrière thermique dans des applications haute température. C'est aussi un matériau de choix employé comme électrolyte solide dans les piles à combustible ou comme capteur d'oxygène grâce à ses propriétés de conduction ionique. On retrouve également la zirconie dans les catalyseurs ou les membranes de filtration. Le développement de méthodes de synthèse et de mises en forme de matériaux mésostructurés à base de zirconie présente donc un intérêt pour de nombreux domaines d'application.

### Philosophie de la thèse

L'originalité de la démarche proposée est d'utiliser un cristal liquide minéral comme « template » pour mésostructurer un matériau à base de zirconie. Le cristal liquide minéral choisi est l'oxyde de vanadium, premier cristal liquide minéral découvert, dont les propriétés ont été largement étudiées, et dont l'extraction après synthèse d'un matériau hybride a été démontrée par Franck Camerel sur l'exemple de la silice.

Cette thèse s'inscrit dans une démarche prospective et innovante. En effet, la finalité n'est pas de fournir un matériau dans un but applicatif précis, mais plutôt d'étudier des méthodes de synthèse permettant de former des matériaux inédits dont la mésostructuration particulière est susceptible d'amener des propriétés remarquables. Dans l'esprit d'une interaction forte avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, il s'agit d'abord d'une recherche amont, centrée sur l'exploration et la compréhension des mécanismes mis en jeu. Les perspectives ne sont donc pas définies à l'avance mais doivent au contraire être les plus larges possibles, et notamment alimentées au fur et à mesure du déroulement de la thèse. Le système étudié zirconie/ $V_2O_5$  est vu comme un modèle, qui pourrait être transposé par la suite à d'autres oxydes ou « templates ».

### Orientation de la méthode de synthèse étudiée

La synthèse de matériaux hybride silice/ $V_2O_5$  décrite par Franck Camerel consiste en l'ajout à une solution aqueuse de  $V_2O_5$  d'un alcoxy silane, précurseur moléculaire de silice. Le précurseur s'hydrolyse et se condense autour des rubans de  $V_2O_5$ , qui sont alors alignés le long de domaines macroscopiques si la préparation est évaporée en présence d'un champ magnétique.

Dans le cadre d'une transposition à une matrice de zirconie yttrée, les expériences préliminaires ont révélé une réactivité particulière des espèces moléculaires du zirconium avec le vanadium. Il a donc été choisi de développer un système différent de celui mis en œuvre dans le cas de la silice, à savoir que la matrice de zirconie yttrée est obtenue à partir de

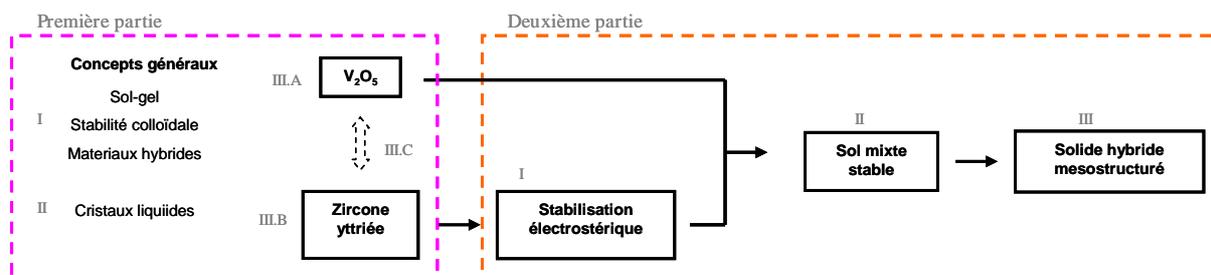
**nanoparticules de zircone yttriée** synthétisées au préalable. La condensation du matériau final se fait ensuite par évaporation d'une suspension aqueuse contenant les rubans de  $V_2O_5$  et les nanoparticules de zircone.

Ceci met en évidence l'un des enjeux scientifiques majeurs de cette thèse qui est la **stabilisation d'un sol mixte** contenant deux types de colloïdes de forme et propriétés différentes, qui n'est pas triviale. En particulier, il existe une affinité électrostatique et chimique entre les particules de zircone yttriée et les rubans de  $V_2O_5$ . Afin de former un sol stable qui contienne les particules de zircone sans toutefois dénaturer les espèces polymériques de  $V_2O_5$ , il a donc été choisi d'étudier au préalable la **stabilisation électrostatique de suspensions de nanoparticules de zircone par adsorption de polyélectrolytes acides**. Ainsi des suspensions de zircone stabilisées par un polymère acide ont pu être mises en contact avec les sols de  $V_2O_5$ , conduisant ainsi à des sols mixtes zircone / polymère /  $V_2O_5$ . Après évaporation du solvant, un solide hybride est obtenu.

### Plan du manuscrit

Le plan de ce manuscrit est schématisé sur la figure ci-dessous. Dans une première partie sont regroupées les bases de connaissance théoriques, bibliographiques et expérimentales nécessaires à la compréhension du sujet. En particulier, on y retrouve le principe du sol-gel, la notion de stabilité colloïdale, celle de mésostructuration de matériaux hybrides ou encore la présentation des cristaux liquides. Cette partie permet également de décrire les propriétés et les caractérisations des matériaux « protagonistes » à savoir la zircone yttriée et l'oxyde de vanadium, sur des bases bibliographiques et expérimentales. L'observation de leurs interactions permet d'orienter le projet d'étude mené dans cette thèse.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée aux réalisations expérimentales qui ont permis d'atteindre les objectifs de cette thèse. Elle contient donc principalement l'étude de l'adsorption de polyélectrolytes sur les nanoparticules de zircone, la préparation d'un sol mixte zircone/polymère/ $V_2O_5$  ainsi que les caractérisations du solide hybride synthétisé.



Une troisième partie (non représentée sur ce schéma pour des raisons de clarté) traite des perspectives amenées par ces travaux. Il s'agit de perspectives d'études étayées, soit par des expériences préliminaires permettant de donner les bases de recherches expérimentales à suivre, soit par une recherche bibliographique suffisamment instruite pour supposer de leur faisabilité.



# **PREMIERE PARTIE**

**Base de connaissances  
théoriques,  
bibliographiques et  
expérimentales**



# **I. Synthèse d'oxydes colloïdaux par chimie douce**



La première description de synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte par J.J. Ebelmen de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide »<sup>[EBE46ACP]</sup>, mais ce n'est que dans les années trente que les premières applications industrielles naissent avec le premier brevet sol-gel déposé par la société allemande Schott Glaswerke<sup>[GEF39BA]</sup> pour l'élaboration de rétroviseurs.

Si ces procédés ont été largement développés jusqu'aux années 70 pour la synthèse de verre à partir de précurseur de silice, ils sont maintenant bien décrits pour la préparation de divers oxydes de métaux et métaux de transition (Al, Fe, Ti, Zr, etc). Ces procédés « sol-gel » aussi appelés « chimie douce » se caractérisent par une polymérisation inorganique donnant accès à des oxydes en phase condensée à des températures modérées (ambiante ou quelques centaines de degrés) à partir de précurseurs initialement en solution, en passant éventuellement par une étape de gélification. Il est ainsi possible de préparer des sols dont la viscosité est adaptée à diverses opérations de mises en forme, telles que le dépôt de couches minces, l'étirage de films ou le moulage de formes complexes. Le fait de synthétiser un solide à partir d'une étape de mélange de précurseurs en solution donne accès à des phases oxydes mixtes présentant une grande homogénéité à l'échelle nanométrique. De plus, les basses températures mises en œuvre permettent l'incorporation de composés organiques, de façon à former des composés hybrides organique-inorganique qui couplent les propriétés de la matrice inorganique (tenue mécanique, durabilité, etc) et des fonctionnalités ciblées, spécifiques de la composante organique introduite (propriétés optiques, de conduction, d'auto-organisation, etc).

Les principaux mécanismes mis en jeu dans la synthèse de sols colloïdaux par chimie douce et dans leur stabilisation sont brièvement présentés ci-après. D'une manière générale, la chimie sol-gel des métaux de transition (Ti, Zr, V, etc) se distingue de celle des silicates par une plus grande réactivité chimique qui s'explique par leur électronégativité plus faible et la possibilité de plusieurs états de coordination.

Une description complète et approfondie de la chimie sol-gel et des réactions d'hydrolyse et de condensation mises en jeu pour les différents éléments chimiques est proposée dans les ouvrages de référence de J.P Jolivet<sup>[JOL94]</sup>, C.J. Brinker<sup>[BRI90]</sup>, et D.H. Everett<sup>[EVE88]</sup>.

Quelques exemples de composés hybrides mésostructurés préparés par les voies de la chimie douce sont présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

## A. Les voies sol-gel

### 1. Définitions

Un *colloïde* est une phase dispersée ayant au moins une de ses dimensions suffisamment petite pour que l'effet de la gravité soit négligeable devant le mouvement brownien, et que les interactions soient dominées par des forces à plus courte portée telles que les attractions de van der Waals et les charges de surface. Les dimensions correspondantes de particules dites colloïdales sont en général de l'ordre de 1 à 1000 nm selon la densité du matériau. Du fait de ces très faibles dimensions, les effets de surface sont dominants, et

l'étude de systèmes colloïdaux est en fait l'étude d'interfaces. En effet, un calcul simple montre que pour un matériau de volume molaire  $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (typique de AgBr par exemple), la proportion de molécules en surface du matériau est de 1 pour  $10^{12}$  pour une particule de 1 cm alors qu'elle passe à 1 pour 450 pour une particule de  $1 \mu\text{m}$  et seulement **1 pour 4 pour une particule de 10 nm**.

Un *sol* est une suspension colloïdale de particules solides au sein d'une phase liquide. On peut distinguer les *sols polymériques*, constitués de macromolécules branchées de façon aléatoire, et les *sols particulières* (souvent appelés sols colloïdaux par abus de langage) constitués de particules denses.

Un *gel* peut être défini comme une structure tridimensionnelle solide continue au sein d'une phase liquide continue. Si un gel est séché dans des conditions « ambiantes », des tensions capillaires apparaissent lors du rétrécissement du gel au séchage et sont souvent à l'origine de fissures dans le solide final, plus dense, appelé *xérogel*. Au contraire, si un gel est séché dans des conditions supercritiques, les forces de capillarité sont annihilées, il y a donc très peu de rétrécissement du gel. On obtient alors ce que l'on appelle un *aérogel*.

Les procédés dits *sol-gel* ou de « chimie douce » permettent la synthèse de solides à partir de sols, dans des conditions de gélification douces, c'est-à-dire à des températures peu élevées (ambiante ou quelques centaines de degrés au maximum). La chimie du sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs qui sont généralement soit des cations métalliques, soit des molécules de type alcoxydes de métaux de transitions.

On distingue parmi ces procédés deux familles selon la microstructure du solide colloïdal formé. Le *sol-gel* dit *polymérique*, pour lequel il y a formation d'un réseau polymérique plutôt expansé, résulte généralement de l'utilisation de précurseurs moléculaires de type alcoxyde des métaux de transitions. Au contraire, l'hydrolyse et la condensation de sels métalliques forme plus généralement des particules colloïdales denses, et est couramment appelé *sol-gel colloïdal*.

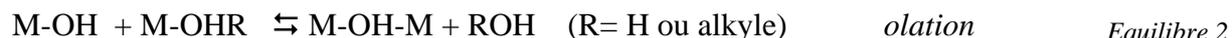
## 2. Hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxyde

La méthode la plus employée pour former un gel monolithique de silice par sol-gel est l'hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxyde, le plus connu étant le TEOS (tétraéthoxysilane).

D'une manière générale, cette voie met en œuvre des composés moléculaires alcoxyde de type  $\text{M}(\text{OR})_z$ . Dans les procédés hydrolytiques, la première étape nécessaire à la formation de groupements hydroxyle, est l'hydrolyse par l'eau, qui génère la formation d'alcool :



Les précurseurs partiellement ou totalement hydrolysés se condensent ensuite pour former une espèce polymétallique, par des réactions d'alcoxolation, d'oxolation ou d'olation :



Les alcoxydes des métaux de transitions sont beaucoup plus réactifs que les alcoxydes de silicium. En effet, du fait de leur électronégativité plus faible, les métaux de transition sont plus électrophiles et donc moins stables vis-à-vis de réactions nucléophiles telles que l'hydrolyse et la condensation. Il est possible de moduler ces réactivités et par conséquent la morphologie du produit condensé, en agissant sur les paramètres tels que la nature des groupements alcoxyde présents, le taux d'hydrolyse (rapport eau/métal) ou l'utilisation de catalyseurs acides ou basiques.

### 3. Hydrolyse-condensation des cations métalliques

#### a. Hydrolyse

En raison du pouvoir solvatant et dissociant de l'eau, la dissolution de cations métalliques aboutit à différents types de complexes en solution aqueuse. Du fait de propriétés acido-basiques, l'eau réagit avec le cation métallique par hydrolyse formant alors les ligands aquo ( $\text{M-OH}_2$ ), hydroxo ( $\text{M-OH}$ ) ou oxo ( $\text{M=O}$ ) :



Les différentes espèces du cation métallique ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 1. L'espèce en solution peut s'écrire sous la forme générale  $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(z-h)+}$  où  $z$  est la charge du cation,  $N$  le nombre de molécules d'eau coordonnées et  $h$  le taux d'hydrolyse, ( $0 < h < 2N$ ).

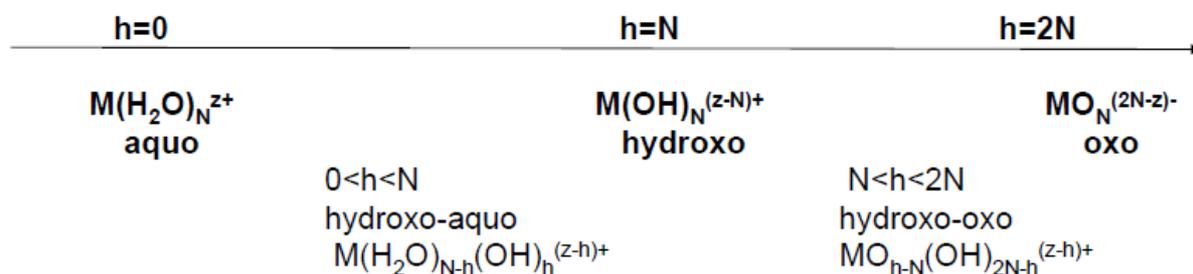


Figure 1 : Evolution des espèces d'un cation métallique  $\text{M}^{z+}$  rencontrées en solution aqueuse en fonction du taux d'hydrolyse  $h$  et du nombre de molécules d'eau impliquées  $N$ .

L'aptitude à l'hydrolyse du cation métallique est liée au pouvoir polarisant du cation, qui dépend de la concentration de la charge exprimée par le rapport  $z^2/r$  ( $r$  est le rayon ionique), de l'électronégativité  $\chi$  et de la configuration électronique [JOL94]. La formule du complexe formé dépend du pH, on peut donc définir un « **point isoélectrique** », comme étant le pH pour lequel le complexe est neutre, c'est-à-dire pour lequel  $h=z$ . D'une manière

générale, les formes les plus oxydées (oxo) sont obtenues dans le cas de cations de valence élevée ( $z > 5$ ) et en milieu basique, alors qu'aux pH acides et pour des valences faibles ( $z < 4$ ), ce sont majoritairement les formes aquo qui sont stables. Les cations de valence intermédiaire +4 peuvent former des complexes très variés en fonction du pH.

Le modèle des charges partielles décrit par Jolivet <sup>[JOL94]</sup> est basé sur le principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson <sup>[SAN61S]</sup> et permet de prédire la forme du complexe stable en solution. Il repose sur le fait que les atomes possèdent une charge partielle  $\delta$  négative s'ils sont nucléophiles et positive s'ils sont électrophiles (ou nucléofuges), à l'origine des réactions d'addition ou de substitution nucléophiles ( $A_N$  et  $S_N$ ) observées. Le modèle de la charge partielle permet de calculer le transfert de charge entre les ligands aquo, hydroxo ou oxo et le cation métallique dans le complexe. En posant que l'électronégativité du proton en solution et celle au sein du complexe doivent être égales à l'équilibre, il est possible de déterminer la forme du complexe stable en fonction du pH.

### b. Condensation

Pour que la condensation de deux espèces métalliques ait lieu, il est nécessaire que soient présents un bon nucléophile et un bon groupe partant (électrophile). Les ligands aquo sont de bon groupes partants mais de mauvais nucléophiles ( $\delta > 0$ ), la condensation de complexes purement aquo ne peut donc pas avoir lieu. Au contraire, les ligands oxo sont fortement nucléophiles mais de très mauvais groupes partants ( $\delta < 0$ ), la condensation ne peut avoir lieu que par addition nucléophile à condition que le complexe soit de coordinence insaturée. Les ligands hydroxo, quant à eux, sont à la fois nucléophiles et groupes partants. La condensation peut donc avoir lieu **dès qu'un ligand hydroxo est présent dans la sphère de coordination** du métal.

Dans la pratique, la condensation est activée en favorisant la formation d'hydroxyles par l'ajout d'une base ou d'un agent oxydant sur des complexes aquo, et d'un acide ou d'un agent réducteur sur des complexes oxo. Elle peut aussi être activée par la température (thermohydrolyse).

Ces complexes peuvent se condenser par olation et par oxolation, pour former des espèces polymétalliques :



La cinétique de l'olation dépend de la labilité de  $-OH_2$ , elle sera d'autant plus rapide que la charge du cation est faible et que sa taille est grande. L'oxolation présente généralement une cinétique plus lente du fait d'un mécanisme en deux étapes.

La théorie de la charge partielle peut être appliquée aux espèces polymétalliques pour déterminer, lorsqu'elles possèdent des groupements hydroxo, si la condensation peut continuer ou non. Si la condensation peut se poursuivre indéfiniment, il y a précipitation d'un solide macroscopique. Dans le cas contraire, on peut observer la formation d'oligomères ayant un nombre de centres métalliques bien défini.

### c. Zirconium et vanadium

Dans le cas du zirconium (IV), l'ion en solution aqueuse s'hydrolyse pour former le complexe  $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  de coordinence 8. En l'absence d'anion complexant, ce dernier se condense par olation pour former un tétramère stable aux pH acides  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$  (Figure 2). Pour des pH supérieurs à 4, les espèces du zirconium précipitent sous forme de solide amorphe. Il est possible de modifier la réactivité par l'ajout de complexant ou ligand qui modifie le pouvoir nucléophile du complexe.

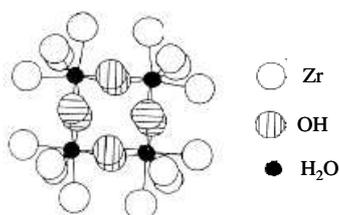


Figure 2 : Structure moléculaire du tétramère du zirconium  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$

Le vanadium (V) présente différentes formes oligomériques en fonction du pH et de la concentration. Par exemple, on observe des espèces dimériques pyrovanadates  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  pour des pH supérieurs à 9, alors que la condensation se poursuit jusqu'à des décavanadates comme  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  lorsque que pH diminue (Figure 3).

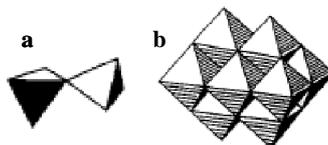


Figure 3 : Structure moléculaire des pyrovanadates  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  (a) et décavanadates  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  (b)

Pour des concentrations supérieures à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L de vanadium et un pH de l'ordre de 2, la condensation de l'espèce  $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$  par olation et oxolation se fait jusqu'à épuisement des espèces moléculaires pour donner lieu à l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  colloïdal sous forme de rubans.

Les différentes espèces rencontrées en fonction du pH et de la concentration et le mécanisme de formation des rubans sont détaillés dans la partie dédiée à l'oxyde de vanadium plus loin (III.A. p 53).

### d. Conditions hydrothermales

Dans les conditions hydrothermales, c'est-à-dire pour des températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$  et des pressions supérieures à 1 bar, les propriétés des solutions aqueuses sont considérablement modifiées. En effet, la constante diélectrique de l'eau diminue ce qui modifie les propriétés de solvatation et de dissociation des espèces en solution. Les propriétés acido-basiques de l'eau ou d'autres espèces présentes sont aussi grandement affectées. Ces conditions sont obtenues par l'utilisation de récipients étanches résistant à des pressions élevées et portés à des températures de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  (autoclaves). Ces conditions favorisent la formation de structures métastables. En jouant sur la durée et la température, il est possible de moduler le degré de cristallisation et la taille des particules formées.

## 4. Obtention de particules colloïdales

Dans le but de former des suspensions colloïdales et plutôt que des gels ou des solides macroscopiques, il est essentiel d'empêcher que la condensation se poursuive jusqu'au stade du solide macroscopique.

Le premier moyen pour éviter la formation de grosses particules est de limiter la concentration de précurseur, de façon à ce que celui-ci soit épuisé avant que les particules n'atteignent une taille critique. Ceci doit être couplé avec des conditions favorisant la nucléation rapide des particules.

D'autre part, pour interrompre la condensation à un stade où les particules d'oxyde formées ont des dimensions colloïdales il est nécessaire qu'apparaisse un mécanisme de stabilisation des particules, qui peut être dû à l'apparition d'une charge de surface, la passivation de la surface par la présence d'un agent protecteur ou l'utilisation d'un complexant spécifique adsorbé. Les différents mécanismes de stabilisation colloïdale sont détaillés ci-après.

## B. Stabilité colloïdale

La stabilisation de suspensions colloïdales est une préoccupation majeure dans de nombreuses applications industrielles telles que la préparation de peintures, d'encres ou encore dans l'industrie agroalimentaire.

L'un des critères de stabilité d'une suspension est l'absence d'évolution macroscopique du système sur l'échelle de temps de son utilisation, c'est-à-dire l'absence de sédimentation ou de crémage, selon que les particules sont respectivement plus denses ou moins denses que le solvant. Dans le cas d'oxydes dans l'eau, une instabilité se traduit par une sédimentation. Il est possible de jouer sur la vitesse de diffusion en augmentant la viscosité, mais le facteur déterminant est surtout la taille des particules. En effet, il existe une taille critique pour laquelle l'effet du mouvement brownien l'emporte sur la gravité. Cette taille critique, qui dépend de la différence de densité entre le solvant et les particules, est de l'ordre de 500 nm pour les oxydes dans l'eau.

De plus, un système stable est un système répulsif, car dans le cas contraire, l'attraction entre les particules tend à former des agrégats dont l'augmentation de taille entraîne finalement une sédimentation. Les interactions répulsives doivent être prépondérantes devant les interactions attractives pour former un système métastable (barrière énergétique de l'ordre de 15 kT).

Deux principaux mécanismes de stabilisation sont identifiés : la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique. Le premier est généralement rencontré dans le cas de solvants de constante diélectrique élevée tels que l'eau, alors que dans les solvants moins polaires, c'est la stabilisation stérique qui est plus courante.

## 1. Théorie DLVO

Les interactions entre particules colloïdales ont été décrites de façon théorique dans les années 1940 par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek <sup>[DER41], [VER48]</sup>. Schématiquement, l'interaction entre deux particules peut être décomposée en trois termes :

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad \text{Eq. 1}$$

Le terme  $V_S$ , lié au solvant, est souvent négligeable (contribution uniquement sur les derniers nanomètres de distance de séparation).

$V_A$  représente les interactions attractives de van der Waals, dont l'importance est bien plus grande dans le cas de particules colloïdales que de molécules (où elles varient seulement en  $1/r^6$ , avec  $r$  le rayon de la molécule).

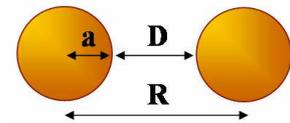


Figure 4 : Définition des distances A, D et R

Pour des sphères de rayon  $a$  dont les centres sont distants de  $R$ , l'expression de Hamaker permet d'estimer le potentiel attractif :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

où  $A$  représente la constante de Hamaker.

Une expression simplifiée est obtenue dans l'approximation de Derjaguin ( $a \gg D$ ) c'est-à-dire à très courte distance :

$$V_A = -\frac{AR}{12D} \quad \text{Eq. 3}$$

On remarque que l'interaction est proportionnelle au rayon, donc s'amplifie dès que les particules s'agrègent.

Dans le cas de deux surfaces planes identiques distantes de  $D$ , on obtient de manière simplifiée :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad \text{Eq. 4}$$

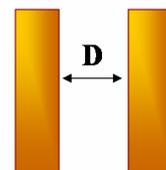


Figure 5 : Définition de  $D$  pour deux surfaces planes

$V_R$  est le potentiel de répulsion électrostatique, qui intervient entre les doubles couches électriques, et dont les forces sont de plus longue portée. Une expression simplifiée est donnée dans l'équation suivante :

$$V_R = 2\pi\epsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa D) \quad \text{Eq. 5}$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $a$  le rayon des particules,  $\zeta$  le potentiel zêta défini plus loin,  $D$  la distance entre les particules et  $1/\kappa$  une dimension caractéristique de la double couche électrique en surface des particules, appelée *longueur de Debye*.

Les répulsions électrostatiques dépendent donc de la charge de surface à travers  $\zeta$ , mais aussi de la force ionique, puisque celle-ci a une influence directe sur  $\kappa$  en comprimant la double couche électronique.

Le potentiel global est représenté en Figure 6, dans le cas d'une particule isolée dans le vide, et construit par somme des composantes attractive  $V_A$  et répulsive  $V_R$ , il permet d'appréhender les mécanismes de stabilité d'une suspension colloïdale.

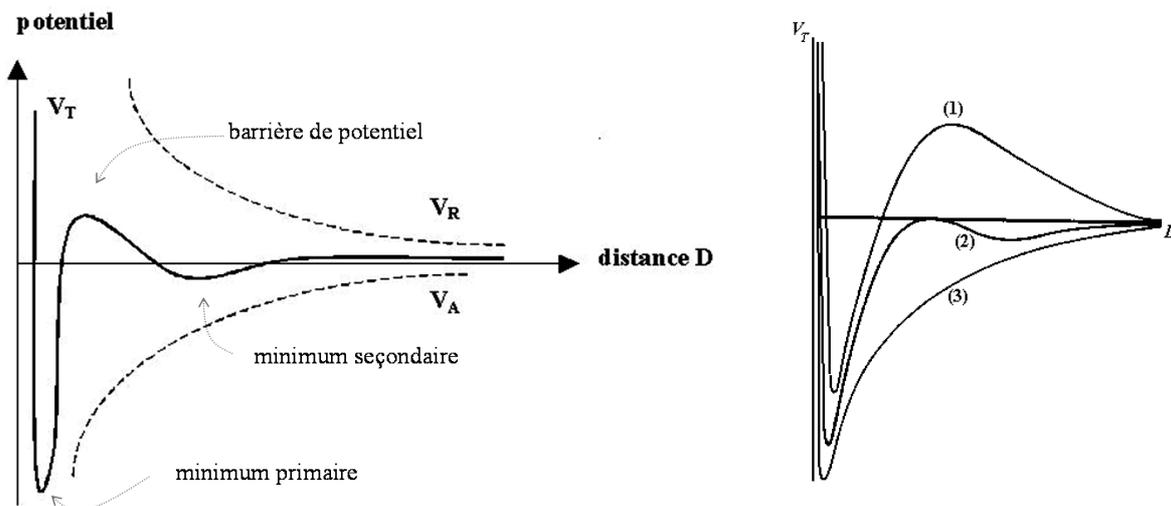


Figure 6 : Exemples de courbes potentiel total  $V_T$ , somme d'un potentiel répulsif  $V_R$  et d'un potentiel attractif  $V_A$ . Cas d'un système stable répulsif (1), d'un système instable attractif (3) et d'un système présentant un minimum secondaire (2).

Plusieurs cas de figure sont possibles selon l'importance relative de chaque composante. **En l'absence de répulsion (3)**, seules les attractions de van der Waals interviennent. On observe un puits de potentiel qui correspond au minimum primaire, le contact entre les particules étant interdit pour une distance inférieure à leur taille (sphères dures). Les particules s'agrègent de façon rapide et irréversible (coagulation) pour diminuer leur énergie, **le système est donc instable**.

**Dans le cas d'interactions répulsives fortes (1)**, la barrière énergétique à traverser pour amener les particules au contact est très importante, la courbe tend vers un minimum à l'infini donc les particules ont tendance à être les plus distantes possible, **le système est stable**.

Dans le cas de forces répulsives et attractives comparables, il peut y avoir l'apparition d'un minimum secondaire à une distance finie (2). Les particules ont donc une propension à former des agrégats faibles dont la stabilité dépend de la profondeur de ce minimum secondaire (floculation réversible). Ces floes peuvent parfois être dissociés, par exemple par agitation vigoureuse.

Une suspension sera thermodynamiquement stable si le potentiel répulsif «l’emporte» sur le potentiel attractif. Elle sera cinétiquement stable si la barrière énergétique à franchir pour rapprocher les particules est suffisamment grande devant l’agitation thermique  $kT$ .

## 2. Interactions électrostatiques

Lorsque les particules ont une surface chargée, un potentiel de répulsion électrostatique contribue à stabiliser la suspension. La distribution des ions du milieu n’est pas homogène au sein de la solution, la concentration des contre-ions augmentant à proximité de la surface. On distingue alors deux couches hydrodynamiques (Figure 7). La première, appelée « couche de Stern », contient le solvant et les ions fortement liés à la surface, c’est-à-dire qui se déplacent simultanément à la particule. La seconde est la « couche diffuse » dans laquelle la distribution de contre-ions résulte d’un équilibre entre l’attraction vers la surface chargée et le mouvement brownien. L’épaisseur de la couche de Stern et de la couche diffuse est représentative de la portée de la répulsion électrostatique, elle est représentée par la longueur de Debye  $1/\kappa$ .

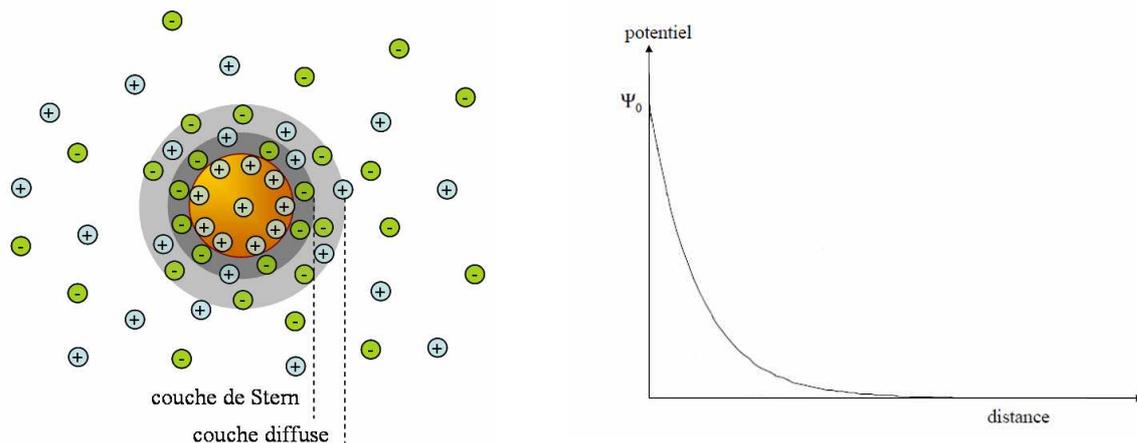


Figure 7 : Schéma de la double couche électrique d’une particule colloïdale chargée positivement en suspension dans un électrolyte, et diminution exponentielle du potentiel en fonction de la distance à la surface.

En effet, le potentiel électrique en solution diminue de façon exponentielle en fonction de la distance à la surface chargée :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa D) \quad \text{Eq. 6}$$

$1/\kappa$  représente donc la distance pour laquelle le potentiel est diminué d’un facteur  $1/e$ .

La stabilisation électrostatique est très sensible à la force ionique du milieu. En effet, une augmentation de la concentration des ions en solution a pour conséquence une compression de la couche de Stern et de la couche diffuse, d’où une diminution de la portée de l’interaction (Figure 8 et Figure 9). Pour exemple, les valeurs de longueur de Debye estimées pour un électrolyte 1:1 dans l’eau à 25 °C sont données dans le Tableau 1 :

Concentration de l'électrolyte (1:1)	Longueur de Debye $1/\kappa$
$10^{-4}$ mol/L	30,4 nm
$10^{-3}$ mol/L	9,6 nm
$10^{-2}$ mol/L	3 nm
$10^{-1}$ mol/L	0,96 nm

Tableau 1 : Données de longueurs de Debye pour un électrolyte 1:1 dans l'eau à 25°C, d'après [EVE91].

Pour une charge de surface nette constante, on peut donc passer d'un système stable répulsif à un système attractif instable par simple augmentation de la force ionique du milieu.

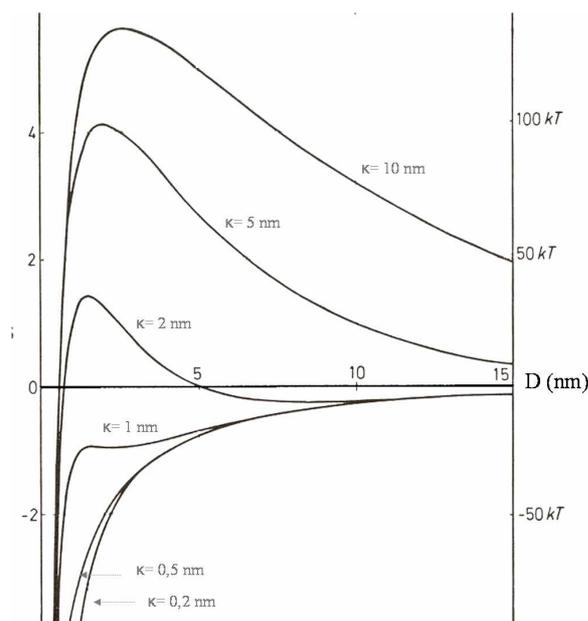


Figure 8 : Evolution schématique du potentiel d'interaction total de particules en fonctions de l'épaisseur de la double couche électrique montrant le passage d'un système stable à un système instable. La diminution de  $1/\kappa$  peut résulter d'une augmentation de la force ionique du milieu, ou d'une diminution de la charge nette de surface des particules.

Une **concentration critique de coagulation (ccc)** peut ainsi être définie comme la **concentration d'électrolyte** pour laquelle le système devient instable. Elle varie en  $1/z^6$  pour les surfaces très chargées et en  $1/z^2$  pour les surfaces moins chargées. La présence d'ions multivalents dans l'électrolyte a donc un effet dramatique sur la stabilisation électrostatique. Par rapport à un électrolyte 1:1, la ccc est multipliée par un facteur 0,013 pour une valence de 2, et par 0,0016 pour une valence de 3.

### 3. Potentiel zêta

La stabilisation électrostatique peut être estimée de manière qualitative à partir de la mesure du potentiel zêta. Le principe de la mesure est détaillé en annexe (Annexe G, p 217). Il s'agit de mesurer la vitesse de déplacement des particules chargées soumises à un champ électrique alternatif. La grandeur mesurée est donc la mobilité électrophorétique  $U_E$  (qui est la

vitesse par unité de champ électrique), dont on déduit ensuite le potentiel zêta  $\zeta$  par calcul selon l'équation de Henry :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta \cdot f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{Eq. 7}$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du solvant,  $\kappa$  la longueur réciproque de Debye,  $a$  le rayon d'une particule,  $\eta$  la viscosité du milieu dans lequel se déplacent les particules, et  $f(\kappa a)$  la fonction de Henry dont l'expression est complexe et dépend des conditions.

Dans **l'approximation de Smoluchowski**, valable pour des particules non conductrices assez grosses ( $> 200$  nm) dans un milieu polaire ( $C_{\text{électrolyte}} > 10^{-3}$  mol/L), la valeur de  $f(\kappa a)$  est estimée à 1,5. **C'est l'approximation utilisée par défaut dans les suspensions aqueuses.**

Dans le cas de petites particules dispersées **dans un milieu faiblement diélectrique** (en solvant organique par exemple), on utilise **l'approximation de Huckel** ( $\kappa a \rightarrow 0$ ) en considérant  $f(\kappa a) = 1$ .

Dans le cas de **cylindres** non conducteurs alignés dans le sens du champ électrique, l'expression de  $f(\kappa a)$  est constante égale à 1,5 <sup>[HUN81]</sup>.

Le potentiel ainsi mesuré est celui des particules qui se déplacent dans le milieu avec leurs différentes couches d'hydratation et d'adsorption d'ions. La mesure est donc faite au niveau du plan de cisaillement qui délimite le « bulk » du fluide lié aux particules et se déplaçant conjointement à celles-ci. Sa position n'est pas toujours définie clairement mais elle est proche de la limite de la double couche électrique définie précédemment. On comprend donc que pour une charge nette de surface donnée, le potentiel zêta dépend des conditions du milieu et notamment de la force ionique (Figure 9).

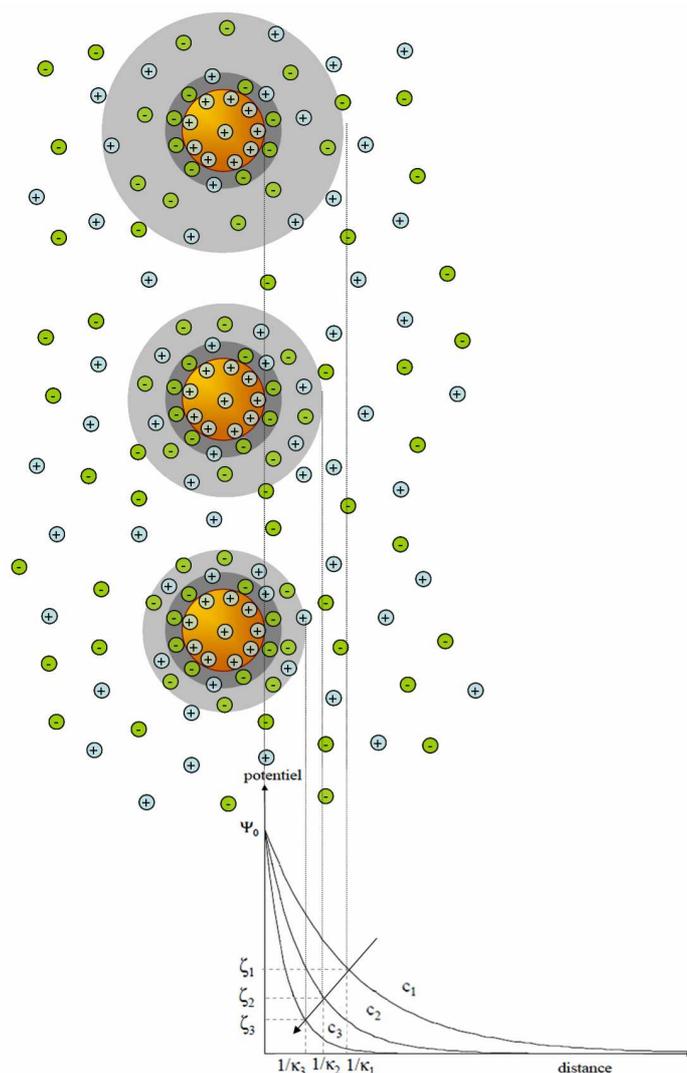


Figure 9 : Effet de compression de la double couche par augmentation de la force ionique du milieu, et sa conséquence sur le potentiel  $\zeta$  mesuré (concentration de sel  $c_1 < c_2 < c_3$ ).

La mesure du potentiel zêta permet ainsi une estimation de la stabilité à long terme des suspensions. On considère généralement qu'une suspension est stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à +30 mV ou inférieur à -30 mV.

La mesure du potentiel zêta permet d'appréhender les propriétés de surface de particules en fonctions de différentes conditions telles que le pH, l'ajout de stabilisant ou les propriétés du milieu. En particulier ces mesures permettent de définir des points particuliers pour lesquels le potentiel s'annule qui sont définis ci-après.

#### 4. Point de charge nulle – point isoélectrique

L'état de surface de particules d'oxyde varie en fonction du milieu et notamment du pH. Du fait de réactions acido-basiques avec les groupements hydroxydes M-OH, ceux-ci ont tendance à se protoner sous forme de  $M-OH_2^+$  en milieu acide amenant une charge de surface positive, et à se déprotoner sous forme  $M-O^-$  en milieu basique, induisant cette fois une charge de surface négative.

La charge nette de surface  $\sigma_0$ , en coulomb/m<sup>2</sup>, est définie par l'expression suivante <sup>[JOL94]</sup> :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left( [MOH_2^+] - [MO^-] \right) \quad \text{Eq. 8}$$

Avec  $F$  la constante de Faraday et  $A$  l'aire totale des particules.

Il apparaît ainsi une diminution de la charge de surface des oxydes, et donc du potentiel zêta, en fonction du pH. C'est pourquoi les ions  $OH^-$  et  $H^+$  sont nommés ions déterminant le potentiel (IDP). Le pH pour lequel la **charge de surface nette s'annule** est une valeur caractéristique de la surface d'un oxyde appelée **point de charge nulle** (PCN). Il peut être déterminé par titrage potentiométrique ou par mesure du potentiel  $\zeta$  dans les conditions adéquates. Le PCN de la zircone yttrée cubique est de l'ordre de 6-7, alors que le pentoxyde de vanadium présente un PCN beaucoup plus faible vers 1-2 <sup>[PIE92]</sup>.

Les **ions indifférents** (au sein de l'électrolyte) n'ont qu'une interaction purement électrostatique avec la surface. Leur comportement n'est déterminé que par leur signe et leur charge. Ils ne modifient donc pas le point de charge nulle du solide. Leur seul effet est d'abaisser la valeur absolue du potentiel  $\zeta$  par compression de la double couche lorsque leur concentration augmente.

Au contraire, si le milieu contient des ions qui possèdent une affinité chimique particulière pour la surface, ces ions peuvent être spécifiquement adsorbés dans la couche de Stern et alors modifier le potentiel de surface de l'oxyde. L'interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé. La présence de tels **ions spécifiquement adsorbés** déplace la valeur de la concentration en ions déterminant le potentiel (c'est-à-dire le pH) pour laquelle le potentiel  $\zeta$  s'annule. Cette concentration (ou valeur de pH) est appelée **point isoélectrique** (PIE). C'est une valeur pour laquelle la surface possède autant de charges négatives que positives, ces charges pouvant provenir à la fois de l'ionisation des groupements de surface et d'ions spécifiquement adsorbés. En l'absence d'ions spécifiquement adsorbés, on a PCN=PIE.

**Le potentiel  $\zeta$  s'annule au point isoélectrique.** Le PIE est donc un point critique pour lequel les répulsions électrostatiques à l'origine de la stabilité d'une suspension colloïdale disparaissent, la suspension est alors instable et flocule.

Des suspensions stables sont obtenues pour des pH suffisamment éloignés du PIE. Afin de stabiliser une suspension dans une zone de pH définie, il est possible de déplacer le PIE par ajout d'un additif chargé s'adsorbant en surface des particules.

## 5. Interactions stériques

Il est possible de stabiliser des suspensions par l’ajout de longues molécules, généralement des polymères, qui s’adsorbent en surface des particules et induisent des interactions répulsives par effet d’encombrement stérique.

Ces interactions répulsives ne sont pas prises en compte dans la théorie DLVO. Cependant, elles peuvent être interprétées comme une diminution des attractions de van der Waals (Figure 10). Pour une couche adsorbée d’épaisseur  $\delta$ , si les chaînes ont des propriétés plutôt similaires à la particule (cas b), cela revient à une particule de rayon  $a+\delta$ , plus grosse, ce qui a pour conséquence d’augmenter le potentiel attractif de van der Waals. En revanche, si la couche adsorbée se comporte plutôt comme le solvant (cas a), le potentiel attractif est toujours celui des particules de rayon  $a$ , cependant, la distance d’approche minimale de deux particules est augmentée de  $2\delta$ , distance à laquelle le potentiel attractif est beaucoup moins important.

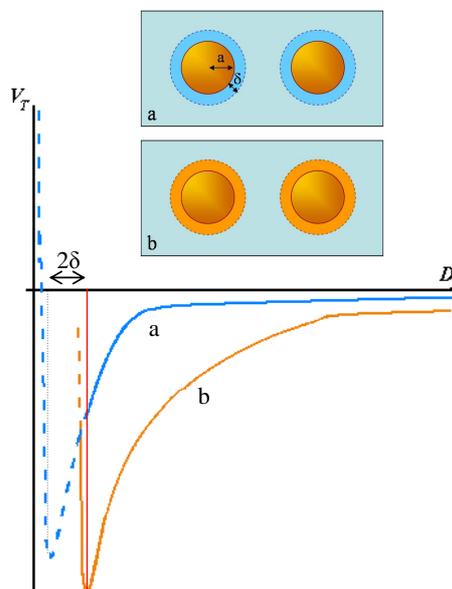


Figure 10 : Représentation schématique de la stabilisation stérique sur le potentiel DLVO

Pour favoriser la stabilisation, il est donc important que le polymère adsorbé soit en conditions de « bon solvant », c’est-à-dire que le polymère ait une meilleure affinité avec le solvant qu’avec lui-même : les chaînes sont alors bien déployées et non recroquevillées sur elles-mêmes.

Qualitativement, la répulsion stérique provient de deux effets. Le rapprochement de deux particules génère une surconcentration locale de polymère, d’où une pression osmotique. Le solvant a donc tendance à s’insérer dans la zone de recouvrement pour rétablir l’équilibre. Le second effet est entropique : dans le cas d’un recouvrement des domaines d’adsorption de polymère les chaînes sont plus contraintes que lorsque la particule est libre, leur entropie est plus faible ce qui est défavorable en terme d’énergie.

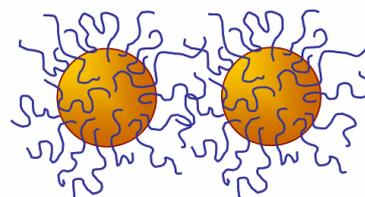


Figure 11 : Schéma de la stabilisation stérique par adsorption de polymère

Les polymères utilisés doivent être de masse moléculaire suffisante pour assurer l’encombrement stérique. Cependant, si les chaînes sont trop longues, il y a un risque de pontage entre les particules (Figure 12).

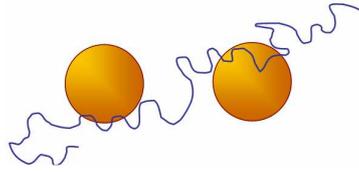


Figure 12 : Schéma de pontage entre deux particules par un polymère de masse moléculaire élevée.

Une suspension stabilisée par des répulsions stériques peut être floculée en modifiant l’affinité des chaînes pour le solvant, par exemple par un effet de température.

Dans le cas de l’utilisation de polymères chargés, ou polyelectrolytes, des répulsions à la fois stériques et électrostatiques entrent en jeu, on parle alors de **stabilisation électrostérique**.

C’est le mode de stabilisation le plus utilisé dans l’industrie comme par exemple dans le cas des peintures où l’ajout de poly phosphates ou poly acryliques permet de stabiliser au sein d’une même suspension différents pigments minéraux et particules ayant des propriétés de surface différentes. Il s’agit en fait souvent de suspensions faiblement floculées (cas d’un minimum de potentiel secondaire peu profond) qui sont facilement redispersables par agitation.

## 6. Interactions entre particules anisotropes : prédictions d’Onsager

La théorie d’Onsager <sup>[ONS49ANAS]</sup> permet de prédire, grâce à un modèle théorique simple la transition isotrope–nématique observée dans les systèmes composés de particules anisotropes (cristaux liquides, II. p 37).

Les particules considérées sont **des cylindres rigides neutres** caractérisés par leur paramètre d’anisotropie (ou « aspect ratio »)  $L/d$ ,  $L$  et  $d$  étant respectivement la longueur et le diamètre des cylindres. On considère un modèle d’interaction de type cœur dur pour lequel la répulsion est infinie au contact et nulle sinon (effet purement stérique). La théorie prédit alors une transition de nature entropique, due à un effet de volume exclu, d’une phase isotrope vers une phase nématique dans laquelle les particules possèdent un ordre orientationnel. Cette transition est du premier ordre (avec coexistence de phases), athermale et ne dépend que du rapport d’anisotropie.

La concentration adimensionnelle  $c$  est définie par :

$$c = \frac{L}{d} \phi \quad \text{Eq. 9}$$

où  $\phi$  est la fraction volumique de particules.

La transition isotrope-nématique se produit alors pour les concentrations adimensionnelles  $c_i=3,3$  et  $c_n = 4,8$ . Le paramètre d’ordre de la phase nématique  $S$ , est défini en fonction de l’angle  $\theta$  du grand axe des particules avec le vecteur directeur  $n$  de l’orientation par la formule suivante :

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad \text{Eq. 10}$$

Il vaut alors  $S=0,8$ .

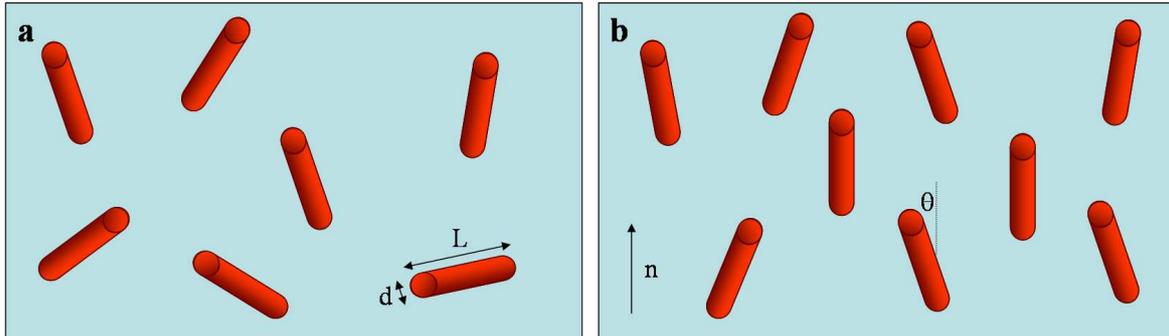


Figure 13 : Représentation schématique des phases isotrope (a) et nématique (b).

Il est possible d’améliorer la prédiction de systèmes présentant des interactions électrostatiques en modifiant la valeur de  $d$  pour tenir compte de la longueur de Debye par exemple.

## 7. Interactions entre particules de forme et taille différentes : déplétion

En 1954, Asakura et Oosawa mettent en évidence une attraction nette entre particules colloïdales résultant de l’ajout en suspension de polymère non adsorbant <sup>[ASA54JCP]</sup>. Cette interaction, nommée **déplétion**, induit une séparation de phase entre une phase riche et une phase pauvre en colloïdes. Ce phénomène a été depuis décrit théoriquement et observé expérimentalement pour divers systèmes fluides colloïdaux binaires tels que des mélanges de sphères de tailles différentes <sup>[LEK95PA]</sup>, de sphères et de bâtonnets rigides <sup>[OVE04JPCB]</sup> ou encore de sphères et de disques <sup>[COU08L]</sup>.

L’origine de cette interaction est entropique ; elle peut être définie comme une « **attraction par une répulsion** ». Dans un mélange binaire de deux types de particules, par exemple des sphères et des bâtonnets rigides (Figure 14), il existe autour des particules sphériques une zone inaccessible aux centres de masse des bâtonnets, appelée **zone de déplétion**. Si un bâtonnet se trouve entre deux sphères (plus proches que la longueur du bâtonnet), ce dernier est contraint et ne peut plus adopter toutes les différentes configurations possibles. Cette perte d’entropie peut alors être compensée en expulsant le bâtonnet de l’espace entre les deux particules. La diminution de la densité numérique de bâtonnets dans l’espace entre les sphères amène une différence de pression osmotique qui induit un rapprochement des sphères. Le recouvrement des zones de déplétion libère un volume de

solvant  $V$ , alors disponible pour les bâtonnets. Le résultat de cette répulsion est donc une attraction nette entre les sphères.

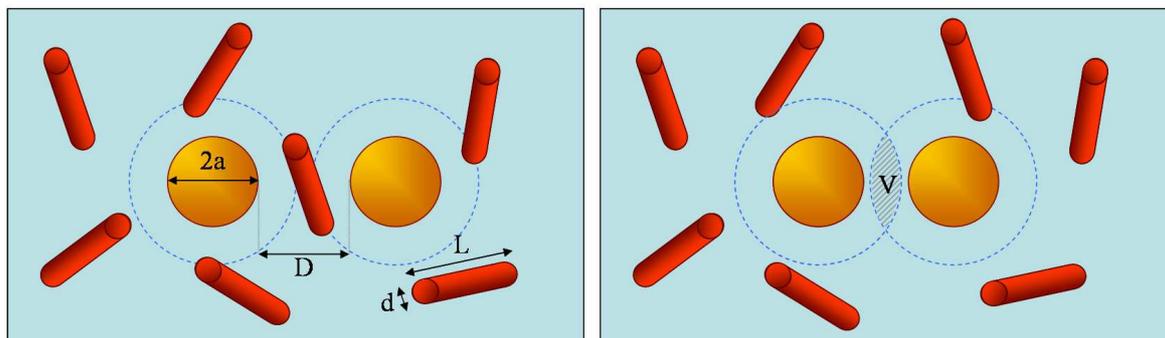


Figure 14 : Schéma illustrant l'effet de déplétion au sein d'un mélange de sphères et de bâtonnets colloïdaux, et définition des grandeurs  $a$ ,  $d$ ,  $L$ , et  $D$ .

Dans le cas d'un mélange de sphères dures de rayon  $a$  et de sphérocyindres rigides de longueur  $L$  et de diamètre  $d$  pour lesquels  $L < 2a$ , le potentiel de déplétion, exprimé en référence à  $kT$ , peut être approximé au premier ordre en fraction volumique de sphères par l'équation suivante <sup>[VLI99JCP]</sup> :

$$\frac{W(h)}{k_p T} = -\frac{1}{3} \phi_r \frac{L}{d} \frac{2a}{d} \left(1 - \frac{D}{L}\right)^3 \quad \text{Eq. 11}$$

Où  $D$  est la distance entre les sphères et  $\phi_r$  la fraction volumique de bâtonnets.

A partir d'une certaine concentration de bâtonnets, l'attraction nette est suffisante pour induire une séparation de phase macroscopique. Le potentiel de déplétion conduisant à la séparation de phase est supposé de l'ordre de  $3 kT$ . Le gain d'entropie translationnelle des particules dans leur phase est alors supérieur à la perte d'entropie de mélange du système. La « théorie du volume libre » permet de prédire les concentrations pour lesquelles apparaissent les transitions de phase et ainsi d'élaborer des diagrammes de phase théoriques <sup>[VLI99JCP]</sup>. Les calculs montrent que les particules les plus efficaces en terme de déplétion sont les bâtonnets, puis les disques et enfin les sphères <sup>[OVE03PRE]</sup>.

Un exemple de diagramme de phase typique est présenté en Figure 15. Il s'agit du cas de diagramme de phase le plus simple, présentant deux phases continues, l'une pauvre (notée F) et l'autre riche en particules colloïdales (notée S), et un domaine biphasique. La phase concentrée en particules peut présenter une organisation particulière. Dans le cas de particules anisotropes, elle peut par exemple présenter une organisation cristal liquide nématique. Un cristal colloïdal est couramment rencontré dans le cas de sphères dures monodisperses.

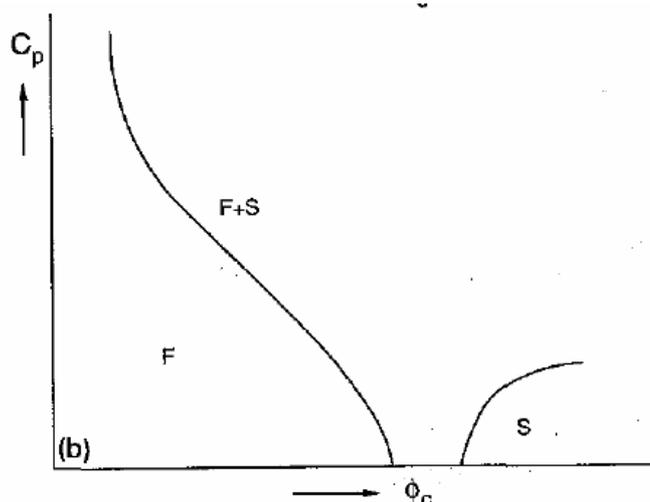


Figure 15 : Exemple de diagramme de phase d'un mélange binaire de colloïdes (de fraction volumique  $\phi_c$ ) et de polymère (de concentration  $C_p$ ) présentant une séparation de phase entre une phase F (fluide) pauvre en colloïdes et une phase S (solide) riche en colloïdes (cristal colloïdal), calculé pour un rapport de taille polymère / colloïde entre 0,05 et 0,3, d'après [LEK95PA]. Un diagramme d'allure identique est obtenu dans le cas d'un mélange de sphères et de bâtonnets rigides dont le rapport longueur de bâtonnet / rayon de sphère est inférieur à 0,3<sup>[VL199JCP]</sup>.

Pour certains rapports d'anisotropie et de tailles des particules, les diagrammes de phase sont plus complexes, avec par exemples l'apparition de domaines de coexistence de trois phases.

Dogic *et al.*<sup>[DOG04PRE]</sup> ont étudié de manière théorique et expérimentale les transitions de phase d'un système binaire constitué de polymère neutre (Dextran  $M_w$  500 000) et de virus *fd*. Ce dernier se présente sous forme de **bâtonnets semi-flexibles chargés négativement**, avec des interactions purement répulsives, formant une phase cristal liquide cholestérique (assimilée à une phase nématique). En considérant les bâtonnets comme espèce colloïdale de référence et le polymère en tant qu'espèce « déplétante », le même type de diagramme de phase que présenté en Figure 15 est obtenu, la phase riche en bâtonnets (S) étant nématique. Il est montré que la flexibilité des rubans favorise une augmentation de la limite du domaine isotrope (F) et une diminution de la taille du domaine biphasique. D'autre part, la force ionique influence fortement les interactions de déplétion. Pour de faibles forces ioniques, les interactions répulsives écrantent les forces de déplétion. Lorsque la force ionique augmente, le domaine biphasique devient plus large, c'est-à-dire qu'une plus faible quantité de polymère ajouté suffit à induire la séparation de phase.

## C. Matériaux hybrides mésostructurés

L'essor des synthèses par voie sol-gel a ouvert la voie au développement de matériaux hybrides mésostructurés. En particulier la température douce de formation de l'oxyde permet l'ajout de composés organiques lors de la polymérisation inorganique conduisant ainsi à des matériaux hybrides organique-inorganique fonctionnels. Ces matériaux peuvent alors présenter des propriétés innovantes et complémentaires, en combinant par exemple une tenue mécanique de la structure inorganique et des propriétés optiques des inclusions organiques. L'article de revue de Sanchez et al. <sup>[SAN05JMC]</sup> illustre la grande diversité des matériaux hybrides organique-inorganique et de leurs applications. De manière plus générale, indépendamment de la nature organique ou inorganique des constituants, un « matériau hybride » est un composite à l'échelle nanométrique ou mésoscopique, comportant un matériau « hôte » (ou matrice) dans lequel est inclus un matériau « invité ». Dans certains cas le matériau « invité » peut amener une organisation particulière au sein de l'hybride, il est alors appelé « template » ou agent structurant. Le but des recherches menées et présentées dans ce manuscrit est de développer une méthode de préparation d'un matériau nanocomposite, constitué d'une matrice de zircone, structurée par un « template » de colloïdes d'oxyde de vanadium en forme de rubans, en tirant parti de mécanismes d'orientation et d'alignement. Dans ce cadre, la partie suivante met en lumière un certain nombre de matériaux hybrides rencontrés dans la littérature. Cette revue est loin d'être exhaustive et sert surtout à illustrer la diversité des techniques mises en œuvre pour structurer des matériaux.

### 1. Diversité des matériaux hybrides

Le développement de méthodes de synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique a donné naissance à une grande diversité de matériaux fonctionnels, et surtout à une grande diversité de noms tels que ORMOCER (organically modified ceramic), ORMOSIL (organically modified silica) ou encore CERAMER (ceramic polymer). Une classification de ces matériaux hybrides est proposée par Sanchez, qui se base sur la nature des interactions existant entre les composantes organique et inorganique. Elle distingue les matériaux dits de classe I, pour lesquels l'une des composantes (invité) est piégée dans un réseau formé par le matériau hôte, mais les interactions existant entre les deux matériaux sont faibles, basées essentiellement sur des interactions de van der Waals, liaison hydrogène ou interactions électrostatique. Dans les matériaux hybrides de classe II, au contraire, parties organique et inorganique sont liées par des liaisons chimiques fortes, covalentes ou ionocovalentes. Cette classification permet la distinction de familles de matériaux de manière générale, mais la frontière peut être difficile à déterminer dans un cas précis de matériau hybride.

Les matériaux hybrides les plus étudiés sont les matériaux à base de silice car leur versatilité et inertie chimique permet d'inclure de nombreuses molécules ou fonctions organiques. De plus la chimie du silicium autorise une fonctionnalisation des précurseurs alcoxydes pour introduire des groupements organiques non hydrolysables présentant diverses fonctions ou propriétés. Par exemple, des silices microporeuses fonctionnalisées par des ligands chiraux offrent un potentiel pour la catalyse de réactions énantiosélectives <sup>[BIE01JSGST]</sup>. La fonctionnalisation de précurseurs de silice par des fonctions organiques de type

malonamide conduit à des matériaux ayant des capacités d'extractions spécifiques des actinides ou lanthanides <sup>[BRO99JMC], [BOU01CM]</sup>.

La modification de précurseurs **alcoxydes de zircon** par l'ajout de fonctions organiques non hydrolysables a également été réalisée par l'équipe de Sanchez <sup>[SAN92JNCS]</sup>.

D'autre part, une autre famille de matériaux hybrides largement développés rassemble les matériaux constitués d'une **matrice polymère organique dans laquelle sont piégées des particules minérales**. Leur synthèse est permise grâce au couplage de la polymérisation organique en solution avec la présence voire la formation in situ de particules inorganiques. Le polymère organique autorise une diversité de mise en forme de l'hybride (extrusion de fibres, films flexibles hybrides autosupportés <sup>[ZAM03JNCS]</sup>, etc). Les objets inorganiques inclus dans la matrice sont susceptibles d'apporter au matériau des propriétés optiques, magnétiques, de conductivité ou encore un renforcement mécanique. Il peut s'agir par exemple de particules métalliques, d'oxydes magnétiques, de quantum dots (particules calibrées de CdSe) ou encore de nanotubes de carbone <sup>[CON08COCIS]</sup>.

Dans l'optique de la présente étude, l'intérêt est porté plus particulièrement sur **les matériaux hybrides pour lesquels l'un des composants ou la méthode de préparation permet d'introduire une organisation particulière de l'hybride à l'échelle nanométrique**.

## 2. Texturation de l'hybride par autoassemblage

### a. Silices

Les matériaux hybrides texturés les plus connus sont les silices hybrides découvertes par les chercheurs de la Mobil Oil Corporation dans les années 1990 <sup>[KRE92N]</sup> et nommées selon les acronymes « MCM », la formulation la plus courante étant nommée « MCM-41 » de structure hexagonale <sup>[BEC92JACS]</sup>. Le principe de leur préparation est d'ajouter au sol précurseur de silice des molécules tensioactives qui présentent les propriétés d'autoassemblage et forment ainsi des phases cristal liquide organique lyotrope (hexagonale, lamellaire, cubique, etc). La silice se condense alors autour de ces structures pour former un solide hybride organisé (de classe I). Les molécules organiques peuvent ensuite être éliminées par calcination laissant place à des mésopores dont la forme et l'organisation sont les empreintes négatives du cristal liquide organique. De grandes surfaces spécifiques sont ainsi obtenues (> 700 m<sup>2</sup>/g) pour des applications visées en catalyse. Ainsi, il est possible de synthétiser une grande variété de silices hybrides ou mésoporeuses sur ce principe en variant les tailles et type d'organisation selon les molécules organiques utilisées.

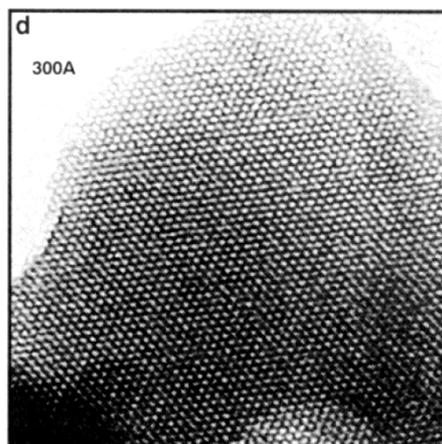


Figure 16 : Micrographie électronique en transmission d'une silice de type MCM-41<sup>[BEC92JACS]</sup>.

Un procédé mettant en œuvre des espèces neutres (tensioactifs de type amines primaires, et précurseur silicate neutre) a été développé par la suite par Pinnavaia et son équipe<sup>[TAN95S]</sup>. L'avantage de ce procédé est que le « template » peut être éliminé par simple extraction par solvant.

Si les premières silices hybrides développées présentaient l'inconvénient d'être obtenues sous forme de poudre, des procédés permettent actuellement de former des monolithes. Par exemple, des monolithes de silice hexagonale présentant des propriétés de photoluminescence ont été préparés, en dopant la matrice de silice d'ions de terres rares<sup>[PAR08MMM]</sup>. De nombreux articles de revue traitent des différentes silices hybrides obtenues par texturation dirigée par l'auto assemblage de molécules tensioactives<sup>[HUO96CM, CIE99MMM]</sup>.

Par ailleurs, ces silices mésoporeuses peuvent être à leur tour utilisées comme moules rigides pour la préparation de nanoparticules minérales calibrées par croissance *in situ* au sein de pores fonctionnalisées, donnant lieu à un intermédiaire **nanocomposite silice-particules minérales**. Les nanoparticules, de diamètre défini par la taille des pores de la silice mésostructurée utilisée, sont récupérées par un traitement à l'acide fluorhydrique. De cette manière, Christian Guérin et son équipe ont pu préparer des nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[MAT04JMC]</sup>, des analogues du bleu de prusse présentant des propriétés magnétiques remarquables<sup>[CLA05NJC]</sup>, ou encore des particules bimétalliques NiFe<sup>[FOL06JMC]</sup>.

Le principe de structuration de solide par auto-assemblage a été repris dans le design de précurseurs silanes fonctionnalisés. Ainsi, divers précurseurs silanes hydrolysables ont été développés, qui présentent des fonctions non hydrolysables capables d'induire un auto assemblage de ces précurseurs. Des hybrides (de classe II) sont alors obtenus, présentant une sous-structure organique organisée, qui est liée au réseau inorganique par des liaisons covalentes. Tirant parti d'interactions hydrophobes, de liaisons hydrogène, de pont disulfure ou encore d'une reconnaissance moléculaire spécifique adénine/thymine pour diriger l'organisation de silice hybride lamellaire, divers précurseurs et solides ont été préparés par l'équipe de Joël Moreau et Michel Wong Chi Man<sup>[MOR01JACS, BAN04JNCS, MOR05NJC]</sup> ainsi que dans le groupe de Robert Corriu<sup>[MOU07JMC]</sup>. En plus de leur influence sur l'organisation, les groupements organiques introduits peuvent être à l'origine d'une fonctionnalité comme la complexation spécifique de cations<sup>[MOU08JMC]</sup>.

Dans la mouvance du design moléculaire, des « lipides artificiels » ont été synthétisés qui s'organisent en vésicules présentant des fonctions silanes polymérisables en surface, et nommée « CERASOME »<sup>[KAT99CM]</sup>.

Très récemment, des monolithes de silice présentant des pores hexagonaux ont été préparées par l'utilisation de tensioactifs à base de silicone formant des micelles inverses, et dont la partie hydrophobe interagit avec les précurseurs silicates (TEOS) <sup>[ROD08MMM]</sup>.

### b. Autres oxydes

Le principe de texturation de matrice inorganique par auto-assemblage de précurseurs amphiphiles a été étendu à la synthèse d'autres oxydes, tels que les oxydes de titane, niobium, tantale, zirconium ou encore cérium <sup>[CIE99MMM, ANT96IC]</sup>. Cependant, la structure des matériaux obtenus après élimination du « template » par calcination présente une mauvaise tenue mécanique. Les travaux d'Antonelli *et al.* ont montré que la présence de fonctions phosphate ou sulfate permet d'améliorer sensiblement la stabilité mécanique des structures mésoporeuses <sup>[ANT96CM, CHE01ML]</sup>.

Les premiers essais d'utilisation de tensioactifs de type amine quaternaire pour mésostructurer des zircons ont plutôt montré la formation d'un réseau organique, à défaut de structures auto assemblées <sup>[PAR01AC]</sup>. Des oxydes de zirconium mésostructurés de structure hexagonale ont pu être préparés en utilisant des précurseurs sulfate de zirconium ou par post-fonctionnalisation par des groupements phosphate <sup>[CIE99CM]</sup>.

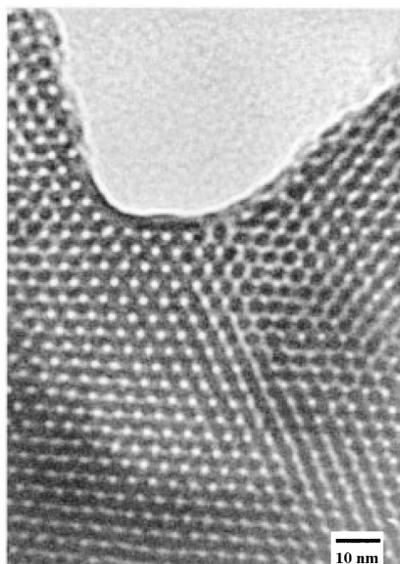


Figure 17 : Micrographie électronique en transmission d'oxophosphate de zirconium texturé grâce au bromure d'icosyltriméthylammonium  $C_{20}H_{41}N(CH_3)_3Br$  <sup>[CIE99CM]</sup>.

Sur le même principe des hydroxyapatites (phosphate de calcium) synthétisées par chimie douce ont pu être mésostructurées par l'utilisation de cristaux liquides organiques <sup>[YAO03JMC, PRE05MSEC, ZHA08MMM]</sup>.

## 3. Utilisation de cristaux colloïdaux comme « templates » rigides

Les progrès dans la synthèse de silice ou de polymères organiques sous forme de particules colloïdales sphériques et monodisperses ont permis la mise au point de cristaux colloïdaux par empilement ordonnés de ces sphères. Ces cristaux colloïdaux peuvent être

utilisés comme structure solide autour de laquelle est condensé un oxyde par voie sol-gel. Les billes peuvent ensuite être éliminées par calcination, par exemple dans le cas de billes de polymère organique de type PS ou PMMA, ou par extraction par solvant dans le cas de billes de silice par exemple, pour révéler l'empreinte négative du cristal colloïdal au sein de l'oxyde poreux formé. Les billes utilisées comme « template » étant généralement de l'ordre de 100 nm à 1µm, il s'agit d'oxyde macroporeux. Ce procédé peut être appliqué à la synthèse de nombreux types de matériaux macroporeux, tels que des silices, des oxydes des métaux de transition, des métaux, du carbone ou encore des polymères organiques. Une revue des matériaux de ce type est proposée par Stein <sup>[STE01MMM]</sup>. Très récemment, Lashtabeg *et al.* ont rapporté la synthèse de **zircane yttrée macroporeuse ordonnée** via l'utilisation de sphères de polystyrène <sup>[LAS09MMM]</sup>.

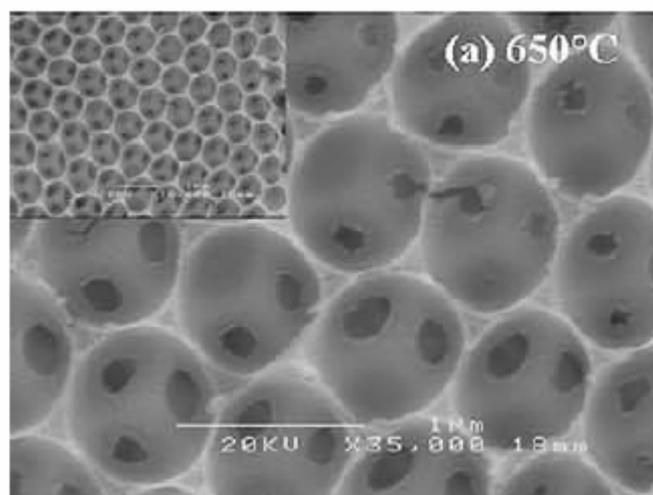


Figure 18 : Zircane yttrée (4-YSZ) macroporeuse obtenue suite à l'utilisation de sphères de polystyrène de 1µm comme « template », après frittage à 650°C <sup>[LAS09MMM]</sup>.

L'équipe de Chmelka et Stucky est allé encore plus loin dans la structuration en combinant les modes de structuration sur plusieurs échelles, pour obtenir une organisation hiérarchique de pores <sup>[YAN98S]</sup>. La préparation combine l'utilisation d'un copolymère bloc dont l'auto assemblage permet de former un « template » à l'échelle de quelques nanomètres, au sein des interstices d'un cristal colloïdal de sphères de latex de 100 nm, le tout étant polymérisé dans un micromoule en PDMS présentant un motif à l'échelle du micron.

#### 4. Synthèses « bio inspirées »

La nature produit des exemples fascinants de nanomatériaux ordonnés par couplage de molécules bio-organiques et d'entités minérales, tels que les architectures complexes du squelette silicique des diatomées <sup>[MOR99TB, COR07P, HIL08CR]</sup> ou encore la nacre, nanohybride naturel, de structure lamellaire alternant des couches d'aragonite (carbonate de calcium) et des couches organiques de protéines et de polysaccharides <sup>[LIN05MSEA]</sup>, dont les propriétés mécaniques sont remarquables <sup>[SMI99N]</sup>. S'inspirant des mécanismes mis en œuvre dans la nature, les chimistes ont tenté d'utiliser des précurseurs biologiques pour diriger la structuration d'architectures hybrides organique-inorganique <sup>[PAT03CC, CHA00N, COR07P]</sup>. Pour ne citer que quelques exemples, l'équipe de Franck Artzner a pu montrer que les propriétés

d'auto assemblage d'un octapeptide synthétique, en interaction avec des précurseurs de silice, conduisaient à une organisation remarquable sous forme de nanotubes hybrides [POU07NM]. L'utilisation de lipides conduit à des nanotubes hybrides de différents métaux ou oxydes [ZHO08CM]. Des plaquettes hexagonales composites multi lamellaires ont été synthétisées à partir de précurseur alcoxyde de silicium, et d'un polypeptide modifié de structure hélicoïdale, formant en phase pure un cristal liquide lyotrope [BEL06JACS].

Dans le domaine des matériaux bioinspirés, il faut citer également les travaux de l'équipe d'Angela Belcher. Parmi ceux-ci, on retrouve par exemple la synthèse de fibres à partir de virus de forme allongée, imitant le processus de formation de la soie [LEE04NL], ou encore l'utilisation de virus fonctionnalisés spécifiquement pour se lier à des particules minérales telles que des particules d'or ou des quantum dots s'organisant ainsi en phases cristallines hybrides bioorganique-inorganique [LEE02S].

Dans un cadre d'application différent (transfection de gène), des nanomatériaux hybrides ont été préparés à partir d'ADN. Il s'agit de matériaux lamellaires pour lesquels les doubles hélices d'ADN sont intercalées au sein d'hydroxyde d'aluminium et de magnésium (LDH ou « layered double hydroxide ») [DES06NL].

## 5. Intercalation de matériaux lamellaires

Il existe un certain nombre de matériaux inorganiques, dont la structure lamellaire offre la possibilité de former des nano hybrides lamellaires par intercalation de composés organiques. En particulier, les matériaux de la famille des argiles, ou des « LDH » (layered double hydroxide, oxydes de calcium ou d'aluminium et de magnésium) constituent un vaste champ d'étude, mis en application pour l'intercalation de molécules organiques telles que des tensioactifs [HER09ACS], des polymères [PAV08PPS] ou encore des molécules biologiques [PAT08JMC]. Les xérogels de pentaoxyde de vanadium, de structure lamellaire, font également l'objet de nombreuses études d'intercalation de polymères organiques conducteurs, dans l'optique d'exploiter les propriétés d'oxydo-réduction et de conduction de ces hybrides pour la fabrication de piles à combustible. Une revue des nano hybrides polymères organiques/ $V_2O_5$  envisagés pour des applications électrochimiques est proposée par Malinauskas [MAL05NT]. Il est notamment possible d'effectuer une polymérisation in situ après intercalation de monomères dans les solides lamellaires. Par exemple, la polymérisation in situ de polyaniline est particulièrement étudiée dans le cas de xérogels de  $V_2O_5$  [PAR02JPS] ou de matériau lamellaire mixte  $V_2O_5$ -bentonite [ANA03MSEA], mais elle est aussi rencontrée dans le cas de l'oxyde lamellaire HTiNbO<sub>5</sub> [MA08JMS].

## 6. Dépôt de couches successives

Une méthode utilisée pour préparer un matériau nanocomposite ordonné sous forme de couches nanométriques alternées consiste à déposer ou adsorber sur un substrat des matériaux de façon séquentielle.

Dans le procédé appelé LbL (layer by layer) des composés de charge opposée sont adsorbés successivement sur des substrats plans ou des nanoparticules pour former des

multicouches organisées [DEC97S]. Au sein de ces couches peuvent être emprisonnées des particules minérales anisotropes, orientées parallèlement au substrat [CON08COCIS]. L'adsorption séquentielle de polyélectrolytes et de particules d'argile conduit à des films composites imitant la nacre [TAN03NM].

Couplant le principe de dépôts de couches minces successives avec les procédés sol-gel, des études menées au CEA le Ripault consistent à préparer des films minces hybrides en alternant des couches de nanoparticules de silice et d'un mélange zircone/PVP (Poly vinyl pyrrolidone). Les revêtements ainsi préparés présentent une alternance de couches à haut et bas indice de réfraction qui en font des miroirs diélectriques résistant aux hautes énergies du laser mégajoule [BEL00JSGST].

Cette méthode de préparation de films minces hybrides mésostructurés est envisagée dans les perspectives de ce travail.

## 7. Alignement par champ magnétique

Dans le but d'augmenter le degré d'ordre au sein d'un nanocomposite comprenant des entités anisotropes, différents auteurs relatent l'utilisation d'un champ magnétique.

Jestin *et al.* ont étudié l'effet de l'application d'un champ magnétique faible lors de la préparation d'un nanocomposite de polymère organique et de particules magnétiques de maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [JES08AM]. Ils mettent en évidence un renforcement des propriétés mécaniques de manière anisotrope, ce qui pourrait s'expliquer par une organisation anisotrope d'agrégats de nanoparticules de maghémite, due à l'application du champ magnétique.

Du fait du comportement collectif d'orientation des entités formant une phase cristal liquide, l'utilisation de tels composés comme « template » d'hybrides permet d'espérer améliorer la mésostructuration des composites par l'alignement des cristaux liquides en présence d'un champ magnétique.

Dans le cas, déjà cité précédemment [BEL06JACS], de synthèse d'hybride de silice à partir d'un polypeptide hélicoïdal présentant différentes phases cristal liquide, l'application d'un champ magnétique de 4,7 T a effectivement permis d'aligner les plaquettes hybrides hexagonales obtenues, cet effet étant renforcé par introduction d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  au sol initial.

Ce principe a également été testé dans le cas de silices hybrides mésostructurées par des tensioactifs. Des films minces de silice hybride de type SBA-3 (tensioactif ionique CTAB) et SBA-15 (copolymères block P123) ont été préparés par trempage-retrait (ou « dip-coating ») et évaporés sous champ magnétique parallèle au substrat [YAM06JMC]. Une autre méthode expérimentée consiste à chauffer un sol précurseur de MCM-41 puis à refroidir le mélange sous champ magnétique [TOL97S]. Ces études montrent que l'utilisation de champ magnétique permet d'améliorer légèrement l'alignement des entités organiques cristaux liquides parallèlement à l'axe du champ, plus particulièrement dans le cas des SBA-15, mais il faut noter que le champ utilisé est très important, de 12 T.

Enfin, un exemple particulièrement intéressant est celui des travaux réalisés lors de la thèse de Franck Camerel [CAM01, CAM03AFM], mettant en œuvre cette fois un **cristal liquide**

**minéral** comme « template ». Le cristal liquide minéral utilisé est l'oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) sous forme de colloïdes ayant la forme de rubans, qui présente dans certaines conditions une phase cristal liquide nématique, dont les domaines s'orientent dans une direction commune sous champ magnétique faible (III.A p 53). Des monolithes hybrides inorganique-inorganique  $SiO_2/V_2O_5$  sont préparés par ajout de précurseur alcoxyde de silicium à une solution aqueuse de  $V_2O_5$ . La matrice de silice est ainsi formée par gélification lors de l'évaporation du solvant et emprisonne le « template » de  $V_2O_5$ .

Ces études ont pu montrer que l'application d'un champ magnétique aussi faible que 0,85 T pendant l'évaporation du sol permettait d'améliorer sensiblement l'organisation du « template » au sein de l'hybride. En effet, l'observation en lumière polarisée d'une biréfringence et d'une extinction, uniformes sur un échantillon centimétrique permet de conclure que les rubans de  $V_2O_5$  sont alignés dans une direction commune le long de distances macroscopiques de l'ordre du centimètre, distances bien plus importantes que celles observées dans le cas de l'utilisation de cristaux liquides organiques (Figure 19).

De plus, le « template » de  $V_2O_5$  peut ensuite être éliminé en milieu basique pour laisser place à des pores dont la forme et l'organisation sont celles des rubans de  $V_2O_5$ .

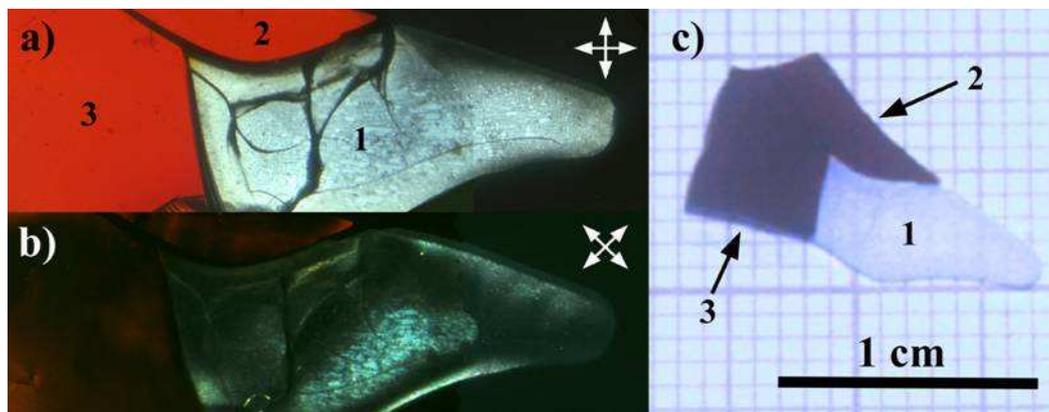


Figure 19 : Monolithe hybride  $SiO_2/V_2O_5$  fractionné en trois parties, dont la partie 1 a été traitée en milieu basique pour extraire l'oxyde de vanadium, observé sous polariseur-analyseur croisés (a-b) et en lumière naturelle (c)<sup>[CAMO3AEM]</sup>. L'observation d'un changement de brillance lorsque l'échantillon est tourné de  $45^\circ$  par rapport au polariseur-analyseur permet de montrer qu'il s'agit bien d'un domaine d'orientation commune macroscopique.

Ces travaux constituent un exemple clé, souvent cité comme **expérience de référence** dans ce manuscrit, car ce sont ces travaux qui ont inspiré largement le sujet de thèse présent.

En effet, les recherches menées ont pour objectif de développer une méthode de préparation d'un matériau hybride présentant le même type d'organisation mais constitué d'une matrice principale, non pas de silice mais de zircone yttrée. Pour cela, il a été choisi de structurer le solide à **l'échelle nanométrique** par l'utilisation d'un « template » **cristal liquide minéral**, dans le but de tirer parti de l'organisation particulière du « template » dans des domaines nématiques, et éventuellement d'obtenir un alignement de ces domaines à des échelles macroscopiques par l'application d'un champ magnétique pendant la synthèse.

## **II. Cristaux liquides**



## A. Définition, historique et classification

Un cristal liquide est un état de la matière qui combine la propriété de fluidité d'un liquide et une organisation propre rappelant celle des solides cristallins. Ces phases intermédiaires entre solide organisé et liquide isotrope sont aussi appelées *mésophases*.

La découverte des premiers cristaux liquides est généralement attribuée aux botanistes Friedrich Reinitzer et Rudolf Virchow, qui ont observé dans les années 1880 l'apparition d'une phase intermédiaire anisotrope du benzoate de cholesteryle lors du refroidissement de l'état liquide à l'état solide, sous lumière polarisée <sup>[REI83MC]</sup>. C'est le physicien allemand Otto Lehmann qui a pour la première fois nommé ce nouvel état de la matière « cristal liquide » <sup>[LEH89ZPC]</sup>. Depuis, un grand nombre de cristaux liquides ont été développés, leur application la plus connue étant l'affichage par écran LCD (« Liquid Crystal Display »). On retrouve des cristaux liquides dans des domaines d'application variés allant de la biologie (ADN dans l'eau <sup>[LIV91PA]</sup>) aux matériaux de renforcement (Kevlar utilisé dans les gilets pare-balle <sup>[KWO77M]</sup>), en passant par les thermomètres colorimétriques ou les capteurs de température <sup>[STA97HMT]</sup>.

Une description complète des cristaux liquides peut être trouvée dans l'ouvrage de Pierre Gilles de Gennes <sup>[DEG93]</sup>. Un autre livre de référence sur les cristaux liquides et notamment la reconnaissance des différentes organisations par l'observation de textures est celui de Chandrasekhar <sup>[CHA92]</sup>. Nous présentons ci-après de manière très succincte les principaux types de cristaux liquides rencontrés.

La grande majorité des cristaux liquides étudiés est constituée de molécules organiques (plusieurs dizaines de milliers sont recensés), et il n'existe que très peu de cristaux liquides purement minéraux. Les cristaux liquides sont en général formés de molécules, polymères, micelles ou agrégats anisotropes ayant une forme de bâtonnet ou de disque, qui ont tendance à s'aligner le long d'une direction commune. On distingue deux catégories de cristaux liquides selon les mécanismes moteurs de l'organisation. Les cristaux liquides sont dits **thermotropes** lorsque la transition de phase est induite par la température ; ils sont dits **lyotropes** si la mésophase apparaît lors de l'ajout d'un solvant, et dépend alors de la concentration et de la température. D'autre part, on peut classer les cristaux liquides selon le degré d'ordre qu'ils présentent.

## 1. Les phases nématiques

Dans une phase nématique (du grec *nêmatos* fil), les particules possèdent un ordre orientationnel, c'est-à-dire qu'elles ont tendance à s'aligner à grande portée selon une direction préférentielle, représentée par un vecteur nommé **directeur**. Il n'y a pas d'ordre positionnel particulier, autrement dit les centres de gravités sont placés de manière aléatoire et les particules peuvent « couler » librement les unes par rapport aux autres. On observe typiquement ce genre d'organisation dans les suspensions aqueuses de virus de la mosaïque du tabac <sup>[ZAS86MCLC], [FRA93PRE]</sup>. **C'est aussi le cas des mésophases d'oxyde de vanadium étudiées dans cette thèse.**

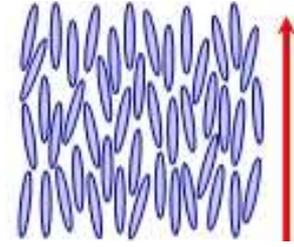


Figure 20 : Schéma de mésophase nématique

Le degré d'ordre orientationnel de ces phases peut être estimé par le *paramètre d'ordre nématique*  $S$ , variant de 0 à 1 d'une organisation totalement isotrope à un alignement parfait. Son expression est la suivante :

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad \text{Eq. 12}$$

où  $\theta$  est l'angle du grand axe des particules avec le vecteur directeur  $n$ .

## 2. Les phases smectiques

Les mésophases smectiques (du grec *smegma* savon) possèdent, en plus d'un ordre orientationnel, un ordre positionnel, pour lequel les particules s'organisent en couches. Il existe de nombreux types de phases smectiques, nous ne présenterons ici que les deux principales : la phase smectique A et la phase smectique C.

Dans la phase smectique A, le vecteur directeur est perpendiculaire au plan smectique, un ordre à longue distance existe entre les couches mais il n'y a pas d'ordre positionnel particulier au sein d'une couche (liquide bidimensionnel). La phase smectique C possède le même type d'organisation si ce n'est que les particules sont orientées selon un angle qui n'est pas normal au plan mais « tilté » selon un angle défini.

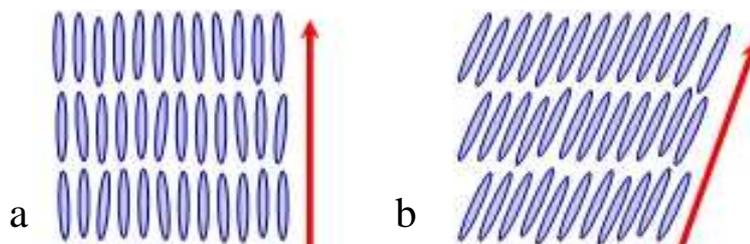


Figure 21 : Schéma de mésophase smectique A (a) et smectique C (b)

De nombreux composés organiques ou polymères présentent des phases smectiques [GHO01MCLC], [JEO06P]. Parmi les plus étudiés, on retrouve des composés de type biphenyle comme les octylcyanobiphényles (8CB ou OCB) [LUC03MCLC], [FUN86MCLC], [SIN00PR], [THO00VS].

### 3. Phase cholestérique

Les cristaux liquides **nématiques chiraux** ou **cholestériques** (car historiquement découverts sur des dérivés du cholestérol) sont typiquement formés de molécules nématogènes chirales. Celles-ci forment un empilement de couches nématiques 2D de vecteur directeur variant légèrement d'une couche à la suivante du fait de forces intermoléculaires. Le vecteur directeur décrit ainsi une hélice dont le pas est une caractéristique de la phase cholestérique. En conséquence de cette structure, on observe une réflexion sélective des ondes électromagnétiques, la longueur d'onde de réflexion maximale étant proportionnelle au pas de l'hélice.

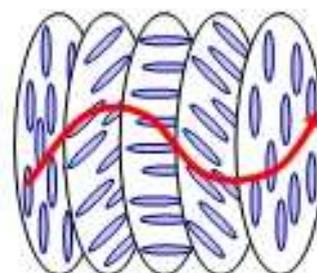


Figure 22 : Schéma de mésophase cholestérique

Dans le cas des cristaux liquides **thermochromes**, le pas de l'hélice, de l'ordre de la longueur d'onde du visible, diminue avec la température. On peut ainsi élaborer des matériaux dont la couleur dépend de la température. Il existe des matériaux variant sur des plages de température larges de 0,5 °C à 20 °C, et centrées sur des températures comprises entre -30 °C et 120 °C. Cela permet de nombreuses applications dans le domaine de la thermographie, des études de transfert de chaleur, et traceurs thermiques. Par exemple, des gouttelettes de cristaux liquides cholestériques en suspension dans un fluide en mouvement donnent accès la distribution de température au sein du fluide [STA97HMT]. On observe typiquement ces mésophases pour les dérivés du cholestérol tels que le benzoate ou le myristate de cholesteryle [SAS75BCSJ], [JAB73JPC].

Les transitions de phases classiquement observées pour les cristaux liquides organiques thermotropes lors l'élévation de température sont généralement les suivantes :

solide → (smectique C →) smectique A → nématique/cholestérique → isotrope

De plus on peut mentionner les phases colonnaires et hexagonales, rencontrées en général dans le cas de particules en forme de disque pour des concentrations élevées.

## B. Polarisation et biréfringence

L'outil principal d'étude des différentes phases de cristaux liquides est l'observation en **lumière polarisée** d'une **biréfringence** caractéristique. Les définitions de ces termes sont rappelées ci-après.

## 1. Polarisation

La lumière peut être représentée comme une onde électromagnétique transverse qui varie sinusoidalement le long d'une direction de propagation  $x$ . Une lumière est dite polarisée linéairement lorsque les ondes ne fluctuent que dans un plan spécifique comme représenté ci-dessous (Figure 23).

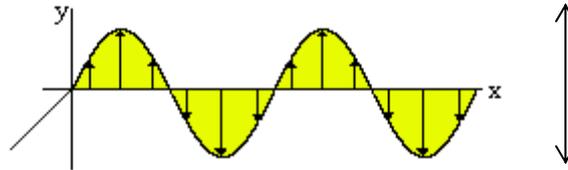


Figure 23 : Représentation schématique d'une onde polarisée linéairement (verticalement)

La lumière blanche est composée d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde, d'amplitude et de phase variées, fluctuant dans des plans dont l'angle avec l'axe de propagation peut prendre toutes les valeurs possibles. D'une manière générale, la lumière blanche peut être mathématiquement décomposée en une combinaison linéaire de rayons polarisés linéairement dans le plan  $xz$  et dans le plan  $xy$ . Dans le cas le plus général ou le déphasage entre ces ondes est quelconque, la polarisation est **elliptique**.

Un **polariseur** est un matériau qui laisse passer uniquement la composante de la lumière dont la polarisation est parallèle à une certaine direction appelée **l'axe optique** du polariseur.

Lorsque l'on place deux polariseurs en série en configuration « **croisée** » c'est-à-dire avec leurs axes optiques perpendiculaires, la lumière traversant le premier polariseur, alors polarisée linéairement, est éteinte par le second. Si les deux polariseurs ont leurs axes optiques parallèles, toute la lumière ayant traversé le premier polariseur traversera le second. On obtient toutes les intensités intermédiaires en faisant varier l'angle du second polariseur de  $0$  à  $90^\circ$  (Figure 24).

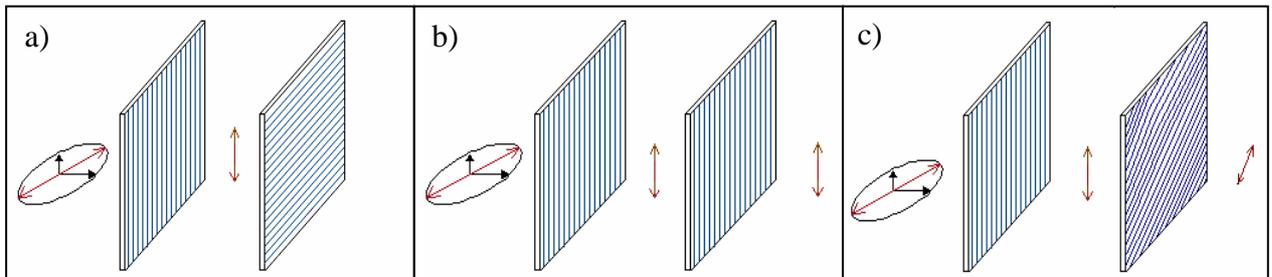


Figure 24 : Exemples de configurations de polariseur et analyseur a) croisés, b) parallèles, c) faisant un angle de  $45^\circ$ .

Les propriétés optiques et notamment la biréfringence des matériaux peuvent ainsi être étudiés en plaçant un échantillon entre deux polariseurs, le second polariseur est alors appelé **analyseur**.

## 2. Biréfringence

La biréfringence est une propriété des matériaux anisotropes, elle peut être considérée comme une **anisotropie de l'indice de réfraction**. Lorsque qu'un rayon lumineux passe à travers un matériau biréfringent il est séparé en deux composantes : un rayon rapide dit «**ordinaire**» qui correspond à la lumière polarisée perpendiculairement au directeur, et un rayon lent dit «**extraordinaire**» qui est polarisé parallèlement au directeur. Ces deux rayons voyagent à des vitesses différentes dans le matériau, ils sont donc déphasés lorsqu'ils sont recombinaés en émergeant du matériau : l'état de polarisation de la lumière est alors modifié.

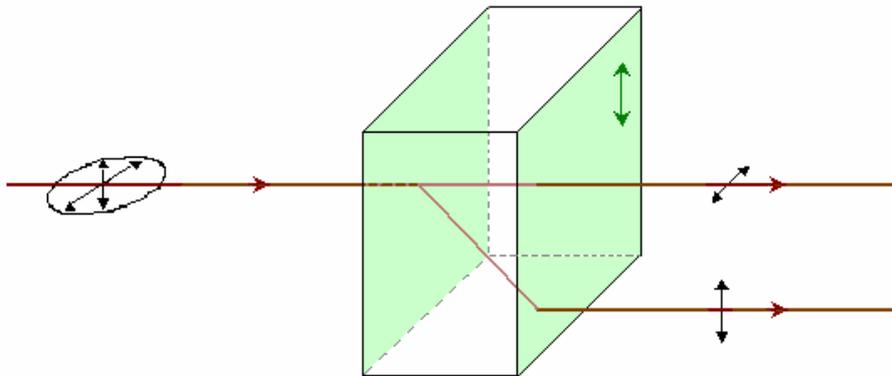


Figure 25 : Schéma représentant la séparation d'une onde lumineuse de polarisation quelconque entre rayon ordinaire et extraordinaire dans un matériau biréfringent.

La biréfringence maximum est alors définie comme la différence des indices de réfraction du rayon ordinaire ( $n_o$ ) et du rayon extraordinaire ( $n_e$ ), directement liés à la vitesse de propagation de ces rayons dans le matériau :

$$\Delta n = n_e - n_o \quad \text{Eq. 13}$$

Un matériau biréfringent constitué de domaines d'orientation et d'épaisseur différentes, présente alors **entre polariseur et analyseur croisés** des zones sombres et des zones plus ou moins brillantes (Figure 26). En effet, dans un domaine où le directeur est orienté de façon quelconque, la lumière incidente polarisée rectilignement est décomposée selon l'axe rapide et l'axe lent, et ressort polarisée elliptiquement, il reste donc une composante qui passe à travers l'analyseur et cette région apparaît alors plus ou moins brillante selon l'orientation du directeur et l'épaisseur du domaine. Dans les domaines pour lesquels le directeur est **parallèle ou perpendiculaire** au plan de polarisation de la lumière incidente, celle-ci **n'est pas divisée en deux composantes** et l'état de polarisation n'est pas changé, une zone sombre en aval de l'analyseur est alors observée.

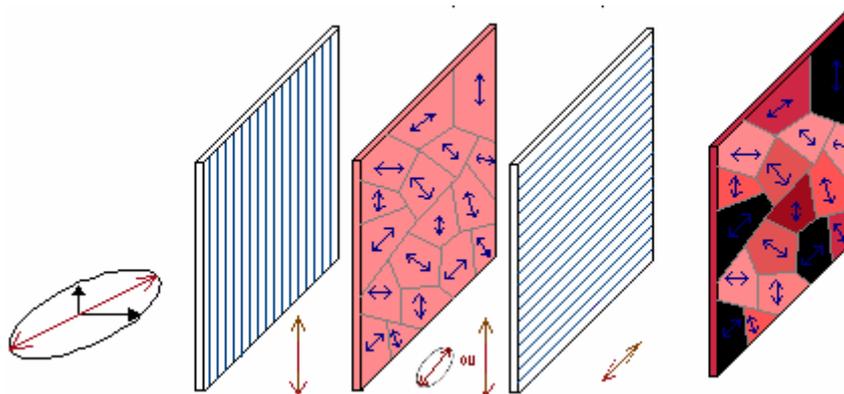


Figure 26 : Observation entre polariseur et analyseur croisés d'un matériau biréfringent présentant des domaines d'orientations différentes.

Lorsque observés entre polariseur et analyseur croisés, les cristaux liquides présentent des aspects particuliers, appelés **textures**, qui sont liées à la présence de défauts topologiques et caractéristiques du type de cristal liquide observé <sup>[CHA92]</sup>. Le matériau est en fait constitué d'une distribution aléatoire de petits domaines orientés. Dans le cas des cristaux liquides nématiques, des défauts de distorsion du champ, appelés **disinclinaisons**, sont responsables de leur texture caractéristique dite **Schlieren**. Un exemple de texture Schlieren est présenté sur la Figure 27 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Ce même type de texture est observé pour les phases nématiques de  $V_2O_5$ , ou de manière transitoire lors du cisaillement de la phase isotrope de rubans de  $V_2O_5$  (III.A.1.c p 57).

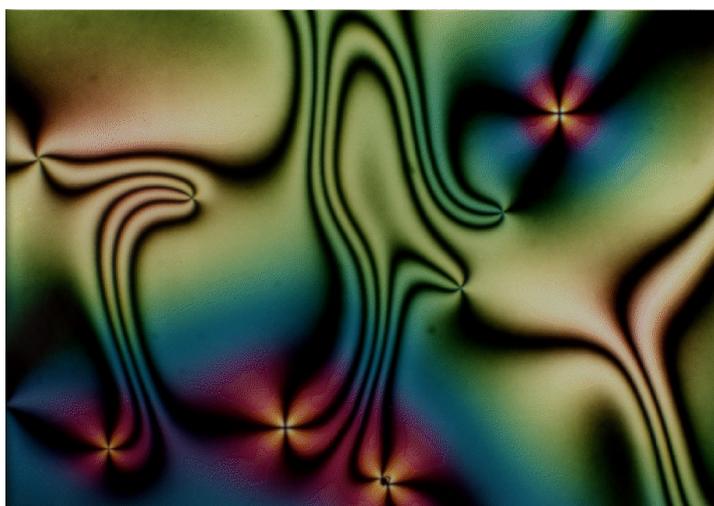


Figure 27 : Texture schlieren de film nématique d'un composé cyano. Figure reproduite avec l'aimable permission du Pr. Oleg D. Lavrentovich – Liquid Crystal Institute (LCI) Kent State University.

### 3. Effets sous champ

Dans certains cas, une biréfringence peut être induite par une action extérieure telle qu'un cisaillement (effet dynamo-optique de Maxwell), un champ magnétique (effet Cotton-Mouton), ou un champ électrique (effet Kerr). Dans ce cas, le fluide peut être isotrope au départ, et ne présente pas forcément un caractère mésomorphe, mais l'anisotropie de l'indice

de réfraction est induite par une orientation ou un allongement des molécules sous l'effet du champ ou de l'écoulement ; elle disparaît lorsque la contrainte est supprimée.

Les phases isotropes de pentoxyde de vanadium présentent une biréfringence sous cisaillement, caractéristique de la présence des rubans de  $V_2O_5$ .

Dans le cas d'un cristal liquide présentant une distribution de domaines d'orientation, l'application d'un champ électrique ou magnétique permet, en supprimant les défauts topologiques, d'aligner l'échantillon entier selon une même direction et ainsi de créer un monodomaine d'orientation. C'est ce phénomène qui est utilisé dans l'affichage à cristaux liquides : l'application d'une tension aux bornes d'une cellule de cristaux liquides induit un alignement des molécules le long du champ électrique ce qui permet de faire passer ou non la lumière. En particulier, l'observation de cet effet sur le p-azoxyanisole par Williams <sup>[WIL63N]</sup>, <sup>[WIL63JCP]</sup> du « RCA Labs » a permis les premiers affichages brevetés par Seiko et Sharp.

## C. Cristaux liquides minéraux

La première observation de cristaux liquides minéraux semble remonter aux années 1920 lors de l'observation de la biréfringence de phases aqueuses de  $V_2O_5$  par Zocher en 1925 <sup>[ZOC25ZAAC]</sup>. Cependant, ces mésophases minérales ont été quelques peu mises de côté, notamment lors de l'essor incroyable des cristaux liquides organiques dans les années 60. Ce n'est que récemment dans les années 90 que ce type de matériaux retrouve une place substantielle dans les laboratoires de recherche, notamment grâce à la préparation de composés inorganiques de basse dimensionnalité par des méthodes de synthèse dites de « chimie douce » développées par J. Rouxel et son équipe de l'institut des matériaux de Nantes <sup>[ROU96SSI]</sup>. Il s'agit dans ce cas de former de nouvelles phases minérales par l'échange ou l'intercalation d'ions (et de protons en particulier) dans un solide ionocovalent, pour ensuite séparer (ou « exfolier »), voire exciser des formes moléculaires <sup>[GAB01CR, LON96JACS]</sup>, des lamelles, feuillets, fibres, ou encore des tubes, en les dissolvant dans un solvant, et ainsi abaisser la dimensionnalité des objets minéraux en solution.

Contrairement aux milliers de cristaux liquides organiques recensés, pour lesquels les méthodes de chimie organique permettent une grande diversité du squelette moléculaire et des fonctions chimiques, le faible nombre de cristaux liquides minéraux connus à ce jour <sup>[DAV05COCIS]</sup> s'explique par leur mode d'obtention à partir de phases minérales préparées à haute température pour lesquelles la diversité est limitée aux phases thermodynamiquement stables. De plus, la solubilité de tels objets purement inorganiques n'a fait l'objet que de peu d'études ; il faut citer dans ce domaine les travaux de thèse de Jean-Christophe Gabriel <sup>[GAB93]</sup>, <sup>[GAB00AM]</sup> puis de Frank Camerel <sup>[CAM01]</sup>.

Certains colloïdes d'oxydes de métaux ou de métaux de transition, en particulier du fer et de l'aluminium, forment aussi spontanément des cristaux liquides lyotropes <sup>[MAE83CS]</sup>, mais il est parfois nécessaire de fonctionnaliser ces colloïdes par des groupements organiques afin de générer une bonne dispersion dans un solvant <sup>[VAN00N]</sup>.

En comparaison de leurs analogues organiques, les particules formant les cristaux liquides minéraux sont covalentes, plus rigides, et généralement beaucoup plus grosses, ayant une, deux ou trois dimensions dans le domaine colloïdal. De plus, ces phases sont riches en

électrons ce qui leur confère des propriétés optiques, électriques et magnétiques intéressantes pour de nouvelles applications potentielles. D'autre part, elles présentent un meilleur contraste électronique avec le solvant et se prêtent très bien à l'étude de forme, taille, et interaction par la diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS). Certaines de ces mésophases minérales existent à l'état naturel, ou sont obtenues à partir de matériaux naturels ; elles sont donc généralement peu coûteuses. Enfin, comme cela est illustré dans les exemples qui suivent, les cristaux liquides minéraux présentent une grande variété de forme et de taille.

D'une manière générale, il s'agit de phases acides (car préparées par protonation), leur stabilité colloïdale étant permise par des charges de surface qui induisent des répulsions électrostatiques. Ces systèmes sont donc sensibles à une augmentation de la force ionique du milieu.

Les principaux cristaux liquides minéraux connus à ce jour, classés par famille de matériaux, sont brièvement présentés ci-après.

## 1. Niobates

Les travaux de Rebbah, Desgardin et Raveau <sup>[REB79MRB]</sup> démontrant les propriétés d'échange cationique de  $\text{KTiNbO}_5$  <sup>[WAD64AC]</sup> et de gonflement dans l'eau de la phase lamellaire  $\text{HTiNbO}_5$ , ont ouvert la voie au développement d'une chimie de phases lamellaires d'oxydes métalliques, illustrée en particulier par  $\text{HNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  ou encore  $\text{Sr}_3\text{NdFe}_3\text{O}_{9-\delta}$  <sup>[PEL04CM]</sup>.

Les solides lamellaires  $\text{HNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{HTiNbO}_5$  et  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , exfoliées par le cation tetrabutylammonium (TBA), présentent dans l'eau des mésophases cristal liquide biréfringentes, constituées de plaquettes uni- ou bi-lamellaires assez larges (de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ ) et très fines (0,9 – 1,6 nm). La grande anisotropie des particules induit une transition de phase vers des solutions isotropes pour des fractions volumiques très faibles (variant de 0,0005 à 0,4 % selon le composé) <sup>[NAK04CC]</sup>. Selon les conditions de concentration et de pH, l'exfoliation de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  conduit à des tubules de longueur comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  de diamètre externe de 15 à 30 nm et d'épaisseur de paroi de 2,4 à 6 nm <sup>[CAM03L]</sup>.

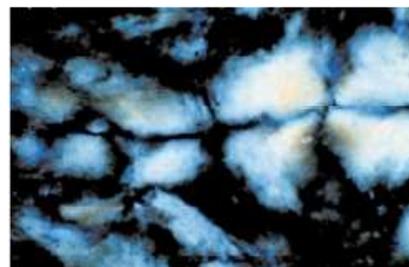


Figure 28 : Exemple d'une phase  $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$  (0,8 vol %) en microscopie optique polarisée

$\text{NaNb}_2\text{PS}_{10}$  forme une structure de chaînes infinies  $1\text{D } \infty[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}]$  soluble dans des solvants polaires tels que le formamide (FA), le diméthylformamide (DMF), le NMF ou le DMSO. Une biréfringence sous cisaillement est observée dans le cas du FA et du NMF, mais il n'a pas été observé de biréfringence permanente. Cependant, des études SAXS de solutions dans le NMF ont pu montrer l'existence de structures cylindriques creuses (10 nm de diamètre, monoparoi de 1,6 nm, longueur polydisperse de 100 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) organisées en une phase hexagonale, avec une distance moyenne entre les cylindres dont la dépendance en concentration est typique d'un gonflement 2D de cylindres 1D <sup>[CAM02NL], [CAM01]</sup>.

## 2. Dérivés des phases de Sergent-Chevrel

Parmi les phases dites de Sergent-Chevrel, étudiées pour leur supraconductivité ( $\text{MMoX}_8$  ;  $\text{M} = \text{Cu, Pb, Sn, ...}$  ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ),  $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$  se distingue par une organisation particulière en fils conducteurs moléculaires infinis  $\infty^1[\text{Mo}_6\text{Se}_6]^{2-}$ . La découverte par Tarascon et Di Salvo du gonflement de poudres de  $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  dans des solvants très polaires tels que le N-méthylformamide (NMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) <sup>[TAR85JSSC], [GAB93]</sup>, a conduit à l'observation d'une biréfringence avec texture Schlieren typique de phase nématique dans le domaine de concentration  $4 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  mol/L (limite de solubilité) par J-C. Gabriel lors de sa thèse <sup>[GAB93]</sup>. Des mesures SAXS montrent une longueur de cohérence des chaînes d'au moins 100 nm et un ordre positionnel à courte distance d'environ 70 Å <sup>[DAV93EL]</sup>, le rayon des chaînes étant estimé à 5 Å.

## 3. Phosphates lamellaires

De nombreux composés à base de phosphates présentent une structure cristalline lamellaire et donc un potentiel pour l'exfoliation de feuillets en solution.

Les acides phosphoantimoniés ont été étudiés initialement pour leurs propriétés d'échangeur ionique et d'intercalation <sup>[GAL93]</sup>, permettant ainsi d'augmenter l'espace interlamellaire en y intercalant de grosses molécules organiques <sup>[GAL94EJSSIC]</sup>, le matériau obtenu restant toujours un solide cristallin.

Cependant, le **triacide phosphoantimonique**  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , obtenu par échange d'ions à partir du solide lamellaire  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , forme dans l'eau un cristal liquide lamellaire de plans covalents 2D étendus d'environ 1 nm d'épaisseur <sup>[CAM01]</sup>. Des études par SAXS montrent une extension spatiale latérale des plans d'au moins 300 nm. Une transition de phase d'un gel biréfringent vers un fluide biréfringent est observée pour une fraction volumique de 1,78 %, et une solution isotrope apparaît pour des valeurs de fraction volumique inférieures à 0,75 %. La phase lamellaire suit une loi de gonflement 1D avec la concentration, l'espace interlamellaire allant de 1,5 nm à 225 nm à la limite d'apparition de la phase isotrope <sup>[GAB01N]</sup>. Ces mésophases peuvent être alignées le long d'échelles macroscopiques par cisaillement ou par l'application d'un champ magnétique <sup>[CAM03L]</sup>.

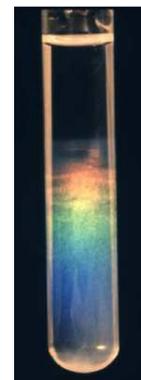


Figure 29 :  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  dans l'eau, échantillon centrifugé présentant un gradient de concentration <sup>[CAM01]</sup>.

De façon similaire, le **monoacide phosphoantimonique**  $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ , présente une mésophase fluide biréfringente, constituée du même type d'entités que le triacide précédent, si ce n'est que les plans 2D ont une extension spatiale plus restreinte (160 nm) et un ordre spatial à plus faible distance. La loi de gonflement 1D lamellaire n'est observée que pour les plus fortes concentrations, l'évolution tendant vers un gonflement 3D de plans libres pour les dilutions suivantes. Il s'agit ici d'une phase nématique de plans <sup>[CAM01]</sup>.

Un autre phosphate lamellaire bien connu est le phosphate de zirconium  $Zr(HPO_4).H_2O$  couramment nommé  $\alpha$ -ZrP. L'exfoliation par le TBA permet de séparer des plans  $ZrP_2O_8^-$  de structure tout à fait similaire aux plans 2D du monoacide phosphoantimonique précédent, et d'extension spatiale de l'ordre de 300 nm. Les solutions diluées isotropes ( $C < 0,41$  mol/L) présentent une biréfringence sous cisaillement. Cependant, une augmentation de concentration conduit à la formation de gels biréfringents, sans passer par une phase fluide biréfringente. Comme dans le cas des montmorillonites (voir plus loin), un doute persiste à savoir si la biréfringence observée dans les gels est le signe d'une mésophase thermodynamiquement stable ou s'il s'agit d'une anisotropie induite par écoulement et figée par la prise en gel des échantillons. Les solutions semi-diluées semblent contenir des particules gonflées d' $\alpha$ -ZrP plutôt que des monofeuillets exfoliés. A l'heure actuelle, l'existence d'une mésophase lyotrope n'a donc pas été prouvée.

### *Vers des cristaux liquides minéraux d'actinides*

Dans la série des phosphates lamellaires acides, il serait dommage de ne pas mentionner les phosphates d'uranyle  $HUO_2PO_4.4H_2O$  connus sous le nom de HUP (hydrogen uranyl phosphate). En effet, tout comme les phosphates de zirconium précédents, ceux-ci sont étudiés et connus pour leur structure lamellaire échangeuse d'ions <sup>[OLK83IC], [GRO97IC]</sup>. De plus, des structures équivalentes ont été décrites avec le thorium ou le neptunium <sup>[DOR89IC]</sup>. Ces matériaux n'ont pas été étudiés à ce jour dans une optique d'exfoliation mais il serait très intéressant d'explorer les conditions de gonflement et de séparation des monofeuillets afin de voir s'il est possible d'induire la formation d'une mésophase. Il s'agirait alors des premiers cristaux liquides minéraux à base d'actinides.

## 4. Oxy-hydroxyde de métaux ou de métaux de transition

Les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium ou aluminosilicates de la famille des argiles, ou bien encore de nickel peuvent former des colloïdes anisotropes de formes très variées (bâtonnets, disques, tubes creux, etc.) qui s'organisent en mésophases présentant souvent un ordre nématique.

Les mésophases **d'akageneite  $\beta$ -FeOOH**, ont été découvertes en 1929 par Zocher qui les a nommées « Schiller layer » car il a observé un sédiment iridescent au fond du flacon (Schiller signifiant irisé en allemand) <sup>[ZOC29KB]</sup>. L'akageneite présente une structure lamellaire comparable aux phases smectiques rencontrées dans les cristaux liquides organiques mais de périodicité 100 fois plus grande (de l'ordre de la longueur d'onde du visible, d'où l'iridescence). L'oxyhydroxyde forme des bâtonnets de section carrée assemblés en « tapis » de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (longueur des bâtonnets) et large de plusieurs microns <sup>[MAE83CS]</sup>. Ces phases sont formées dans des domaines de pH acides (pH 1,5 - 2).

La **goethite  $\alpha$ -FeOOH** forme des nanobâtonnets qui induisent une transition de phase isotrope  $\rightarrow$  nématique. Ce système présente un comportement très intéressant sous champ magnétique <sup>[LEM02PRL]</sup>. En effet, dans la phase nématique, les bâtonnets s'alignent parallèlement au champ pour des valeurs très faibles de celui-ci ( $< 350$  mT) alors qu'ils se réorientent perpendiculairement lorsque la force du champ magnétique augmente. D'autre part, cet alignement des bâtonnets est aussi observé dans la phase isotrope.

Des suspensions aqueuses d'**hydroxyde de nickel**  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , constituées de plaquettes hexagonales de 90 nm de diamètre et 10 nm d'épaisseur forment également une phase de type colonnaire pour des fractions volumiques élevées (60-70 %) <sup>[BRO99EPJB]</sup>.

Les argiles de la famille des **montmorillonites** sont des aluminosilicates lamellaires, qui gonflent dans l'eau. Il est possible de les exfolier totalement pour préparer une dispersion aqueuse de nanodisques de 10 Å d'épaisseur et de 30 à 300 nm de diamètre selon le composé. La séquence de transitions de phase observées lors de la concentration est la suivante : liquide isotrope → gel isotrope → gel biréfringent nématique. La gélification intervient donc avant l'apparition d'une biréfringence, néanmoins des études semblent démontrer la nature thermodynamique de l'ordre nématique observé dans les gels biréfringents <sup>[GAB00AM]</sup>.

**L'imogolithe** est un aluminosilicate hydraté naturel constitué des tubes creux rigides solubles dans l'eau acide, de diamètre 25 Å et de longueur variable, qui présentent une organisation nématique.

La **boehmite**  $\gamma\text{-AlOOH}$  et la **gibbsite**  $\text{Al}(\text{OH})_3$  présentent aussi des phases nématiques composées respectivement de bâtonnets de 100 à 300 nm de long et 10 à 30 nm de large, et de nanodisques d'environ 50 nm de diamètre et 10-15 nm d'épaisseur. Cependant, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface des colloïdes par un polymère organique pour pouvoir les disperser dans le solvant <sup>[BUI93JPC]</sup>.

Il a été montré l'existence d'une phase cristal liquide lamellaire pour les hydroxydes mixtes d'aluminium et de magnésium nommés Mg/Al LDH (layered-double hydroxide), constituées de plaquettes hexagonales de 130 nm de diamètre et de 5,5 nm d'épaisseur.

Enfin, le **pentoxyde de vanadium**  $\text{V}_2\text{O}_5$  forme spontanément en solution aqueuse des rubans de dimensions typiques 1 nm x 25 nm x 300-500 nm, qui s'organisent dans un certain domaine de concentration en une phase nématique. Cette dernière peut être alignée le long de monodomains macroscopiques par l'application d'un champ magnétique inférieur à 1T. Ce système étant celui utilisé tout au long de la thèse, une description détaillée est faite dans la partie III.A, p 9.

### **Remarque**

Les méthodes de synthèse développées à travers la chimie des matériaux moderne permettent d'obtention de particules minérales colloïdales de formes variées <sup>[RAU03L, CUS04CR]</sup>. Par exemple, grâce à l'utilisation de complexants spécifiques de certaines faces cristallines, il est possible d'orienter la croissance et de former des particules anisotropes <sup>[ZHA06JACS, PAR00JACS, NIK03CM]</sup>. De plus, il existe également toute une chimie traitant de la modification de surface de particules minérales par greffage de molécules organiques ou utilisation d'additifs pour stabiliser des suspensions colloïdales <sup>[OHN02M, CAB94PCPS]</sup>. En couplant ces deux aspects, la préparation et la stabilisation en suspension de particules anisotropes peuvent conduire à la formation de phases nématiques. Le développement de cette chimie est donc en train de donner naissance à de nouveaux cristaux liquides minéraux (qui comportent en fait souvent une couche de stabilisant organique) « synthétiques » <sup>[PHI94L]</sup>. Ce domaine étant très foisonnant, il n'est pas possible de détailler les exemples ici.



# **III. Les matériaux de constitution de l'hybride**



## A. L'oxyde de vanadium

La première synthèse de  $V_2O_5$  est décrite par Ditte dès 1885 [DIT85ACP], mais c'est Zocher en 1925 qui découvre les propriétés de cristal liquide lyotrope nématique de ce matériau, par son observation de tactoïdes dans les solutions aqueuses de  $V_2O_5$  [ZOC25ZAAC]. Tout d'abord utilisés sous forme de films minces comme couche anti-statique dans l'industrie photographique [GUE21BF], les gels de  $V_2O_5$  ont vu leur champ d'application s'élargir notablement depuis les travaux de Livage [LIV91CM]. C'est d'ailleurs un des meilleurs exemples de matériau synthétisé par la « chimie douce » de Livage [LIV98CCR].

Du fait de leur structure lamellaire, les xérogels de  $V_2O_5$  présentent des propriétés de conductivité anisotrope particulières [BAD04JMC], à la fois électronique et ionique, potentiellement exploitables dans la mise au point de capteurs d'humidité [BUL81BF]. En catalyse hétérogène, la valence mixte et les propriétés d'oxydoréduction de  $V_2O_5$  sont mises à profit, sous forme de monocouches supportées sur alumine ou oxyde de titane, notamment pour la déshydrogénation oxydante d'alcanes [RED04JOC].

De très nombreuses études sont actuellement menées sur l'utilisation de matériaux à base de  $V_2O_5$  comme cathode réversible pour les batteries au lithium. En effet, la structure hôte lamellaire de  $V_2O_5$  en fait un particulièrement bon candidat pour l'intercalation de différents cations, et en particulier  $Li^+$  [PYU97JPS], ou de molécules organiques. Ceci permet notamment la préparation de matériaux hybrides avec des polymères organiques conducteurs [PAR02JPS]. L'insertion réversible de lithium dans les xérogels de  $V_2O_5$  est également utilisée pour former des systèmes électrochromes avec  $WO_3$  [BRI03] (modification de la couleur du matériau lors de l'application d'un courant électrique).

Le comportement cristal liquide des phases aqueuses de  $V_2O_5$  est bien connu à ce jour, notamment suite aux études approfondies menées par l'équipe de Pelletier, Davidson, et Livage [DAV95JPF], [PEL00L], cependant très peu d'applications utilisent réellement les propriétés d'organisation collective des phases nématiques [CAM03AFM].

Les travaux de recherches menés ici visent à tirer profit des propriétés d'organisation des phases aqueuses de  $V_2O_5$  pour structurer un solide hybride. Dans ce cadre, la partie suivante décrit et discute les propriétés des phases aqueuses pures de  $V_2O_5$  et leurs principales caractérisations sur des bases bibliographiques et expérimentales.

### 1. L'oxyde de vanadium (+V) en solution aqueuse

#### a. Diagramme de prédominance en fonction du pH et de la concentration

Comme le montre le diagramme de prédominance Figure 30, l'oxyde de vanadium (V) présente en solution aqueuse une grande variété d'espèces ioniques, dépendant principalement du pH et de la concentration de vanadium.

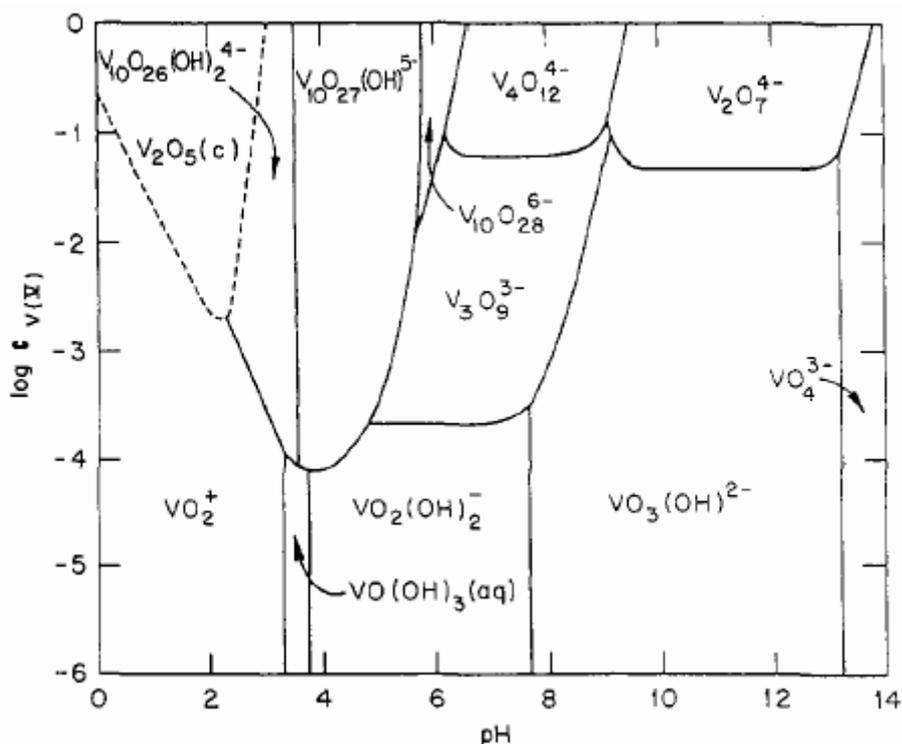
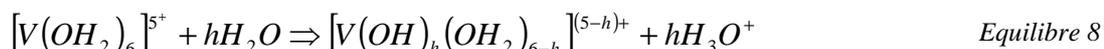


Figure 30 : Diagramme de prédominance des espèces du vanadium (V) en solution aqueuse en fonction de la concentration et du pH [BAE76].

En solution aqueuse, les ions  $V^{5+}$  sont solvatés par des molécules d'eau, dont les propriétés d'acidité et de coordination sont modifiées du fait du fort pouvoir polarisant de  $V^{5+}$ . On observe donc une déprotonation spontanée selon l'équation suivante :



Le taux d'hydrolyse  $h$ , augmentant avec le pH, donne lieu à des espèces aquo, hydroxo, ou oxo qui peuvent être décrites dans le cadre du modèle de charge partielle développé par Henry [HEN92P]. L'application du principe d'égalisation de l'électronégativité de Sanderson permet de prédire les espèces formées [SAN51S] (I.A. p 313).

Du fait du fort degré d'oxydation du vanadium, l'espèce  $[V(OH_2)_6]^{5+}$  n'est pas observée même aux pH les plus acides, le taux d'hydrolyse  $h$  variant de 4 à 12 sur toute la gamme de pH. Aux pH les plus acides, la forme stable est  $[VO_2(OH_2)_4]^+$ , plus couramment nommée  $VO_2^+$ . Au fur et à mesure de l'augmentation du pH, on observe les espèces oxohydroxo  $[VO_2(OH)_2]^-$  et  $[VO_3(OH)]^{2-}$ , la coordination du vanadium passant de 6 à 4. Aux pH les plus basiques, on retrouve l'orthovanadate totalement déprotoné  $[VO_4]^{3-}$ . Ces espèces monomériques ne sont en fait observées que pour des concentrations très faibles ( $C < 10^{-4}$  mol/L). Pour les solutions plus concentrées, les précurseurs hydroxylés (existants dans le domaine de pH 2-13) réagissent via des réactions de condensation par olation et oxolation pour former des espèces polymétalliques, à savoir les pyrovanadates  $[V_2O_7]^{4-}$ , les métavanadates  $[V_4O_{12}]^{4-}$  et des décavanadates tels que  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ .

Enfin, pour des concentrations plus élevées et un pH compris entre 1 et 3, des espèces polymériques sont observées (zone délimitée par des pointillés et nommée  $V_2O_5(c)$  sur le diagramme). Dans ce domaine, des particules colloïdales de  $V_2O_5$  ayant la forme de rubans

seraient formées à partir du précurseur neutre  $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$ , pour lequel  $h = 5$ , qui peut se condenser indéfiniment selon des réactions d'olation et d'oxolation (le mécanisme de formation est détaillé plus loin). Les rubans sont en partie hydroxylés en surface, conduisant à des dissociations acides à l'interface eau/oxyde, qui donnent lieu à une libération de protons et à une charge de surface négative :



Ces espèces peuvent donc être vues comme des acides polyvanadiques  $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La quantité de protons par vanadium peut être estimée à 0,2 à pH 2 par titration <sup>[LIV91CM]</sup>. C'est ce domaine qui est concerné par les recherches menées au cours de cette thèse, et qui est donc présenté dans la suite.

*b. Espèces polymériques condensées : rubans*

Pour des pH compris entre 1 et 3 et une concentration de vanadium supérieure à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L, on observe l'existence de solutions isotropes rouges constituées d'espèces polymérisées sous forme de rubans, de formule chimique globale  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Les rubans sont composés d'octaèdres de  $\text{VO}_5$  distordus, joints par des arêtes et des sommets (Figure 31). Ces rubans ont une épaisseur fine constante d'environ 1 nm, qui correspond exactement à deux couches d'octaèdres. Leurs largeur et longueur présentent une certaine polydispersité, autour de 25 nm et 500 nm respectivement, et peuvent varier légèrement selon les synthèses. Les rubans contiennent en fait toujours une certaine proportion de  $\text{V}^{(\text{IV})}$ , de l'ordre du pourcent, qui serait d'ailleurs initiateur de la polymérisation <sup>[DAV95JPF]</sup>.

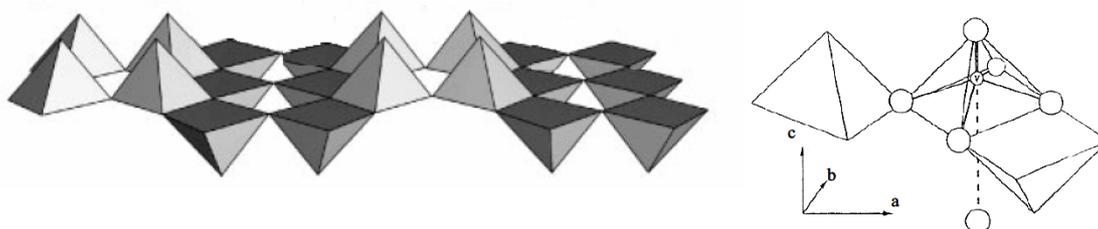


Figure 31 : Représentation schématique de la structure des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$

La structure et les dimensions des rubans ont fait l'objet de nombreuses études, notamment par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) <sup>[DAV95JPF], [BAF90JCIS], [VIG02L]</sup>, par résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide et du solide sur  $^{51}\text{V}$  et  $^{17}\text{O}$  <sup>[FON02JACS]</sup>, ou par diffraction électronique <sup>[KIT91MRB]</sup>. L'article de synthèse de Livage <sup>[LIV91CM]</sup> reprend de manière détaillée la caractérisation des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  par différentes techniques et leurs propriétés.

Par des mesures de SAXS, Pelletier <sup>[PEL00EPJE]</sup> détermine une longueur de persistance des rubans de 150 à 200 nm, et une largeur de 25 à 30 nm. Cependant les images de microscopie électronique montrent bien une longueur de « contour » des rubans plutôt de 500 nm à  $1 \mu\text{m}$  <sup>[LIV91CM]</sup>. Il s'agit donc de rubans semi-flexibles.

Des observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées à partir d'une solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  synthétisée au cours des présents travaux (Figure 32). L'échantillon

est préparé par dépôt d'une goutte de solution de concentration  $\approx 2.10^{-4}$  mol/L de  $V_2O_5$  sur une grille de cuivre à barreaux parallèles et séchée à température ambiante.

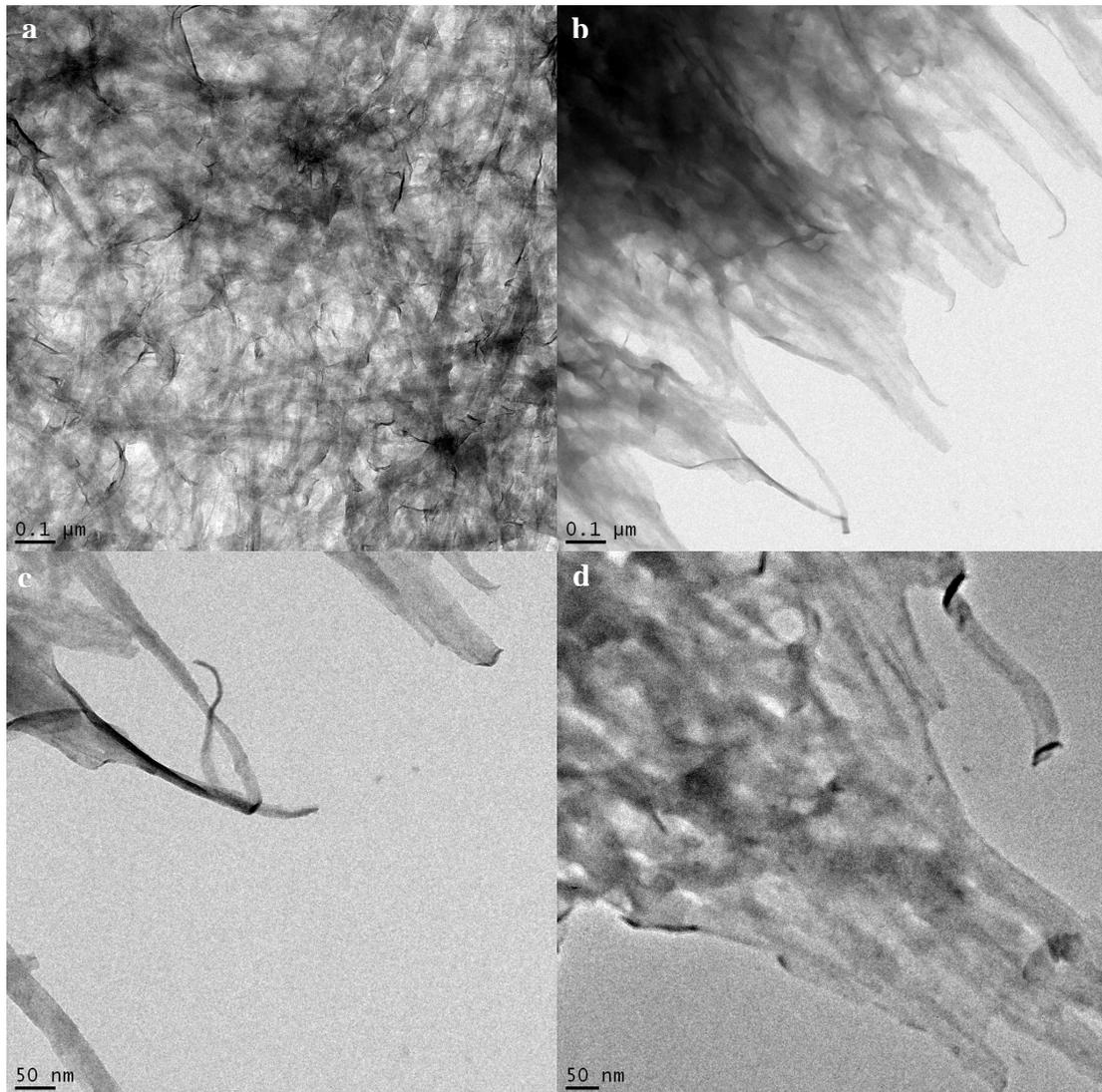


Figure 32 : Micrographies d'un gel sec de  $V_2O_5$  en différents endroits du dépôt

Sur la Figure 32a, il est possible de deviner les rubans au sein d'un réseau très enchevêtré, mais la préparation de l'échantillon (sûrement trop concentré pour la technique) ne permet pas d'observer les rubans isolément. Cependant, sur les micrographies réalisés sur les bords des zones déposées (Figure 32 b, c et d) les rubans sont plus nettement visibles, et sont même alignés. Cet alignement provient probablement de contraintes qui apparaissent lors du séchage du dépôt. La morphologie et les dimensions observées sont tout à fait en accord avec celles décrites dans la littérature <sup>[LIV91CM], [KIT91MRB]</sup>. Par contre, le matériau semble sensible au faisceau électronique, et il n'a pas été possible d'acquérir une image haute résolution. Les propriétés des sols contenant ces rubans sont détaillées plus loin.

c. Transitions de phase avec la concentration : cristaux liquides

Dans la zone de pH dans laquelle se forment les rubans, plusieurs phases apparaissent en fonction de la concentration, représentées schématiquement sur la Figure 33. Entre 0,2 mol/L et 0,28 mol/L de vanadium, une transition de phase d'une solution isotrope de rubans vers une solution fluide nématique cristal liquide est observée. Une transition sol-gel nématique apparaît ensuite pour des concentrations de l'ordre de 0,44 mol/L de vanadium. Il est à noter que les bornes des transitions de phase peuvent légèrement varier selon la méthode de préparation des échantillons (qui peut modifier légèrement la longueur des rubans).

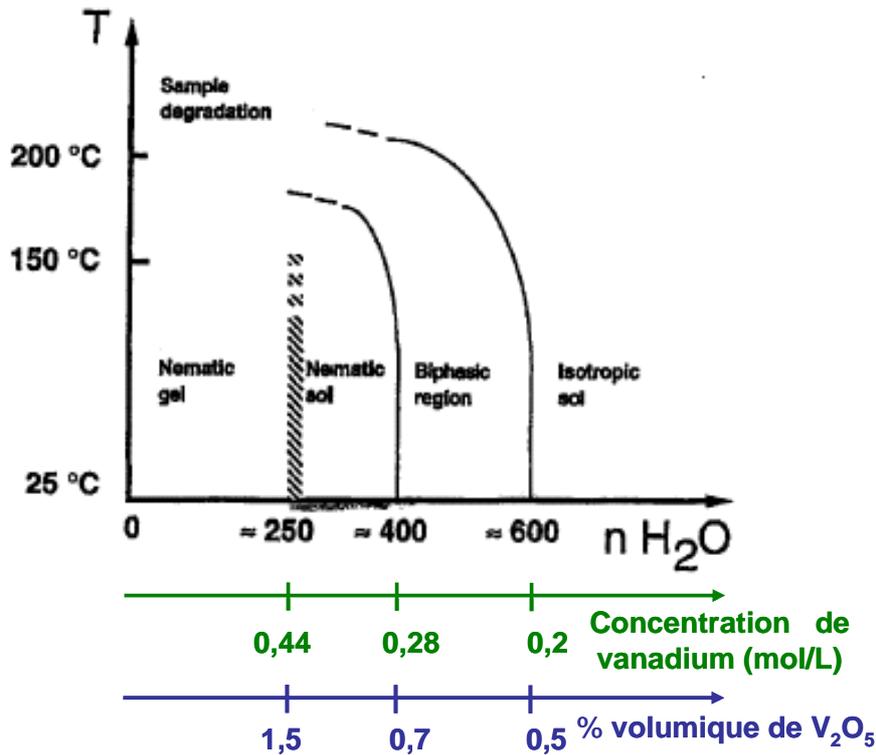


Figure 33 : Diagramme de phase de  $V_2O_5$  en fonction de la concentration et de la température, tiré de [CAM01], correspondances en concentration et en pourcentage volumique d'après calculs et données de la littérature.

La transition isotrope-nématique, du premier ordre et athermale jusqu'à un certain point, peut être décrite par la théorie d'Onsager (I.B.6. p 25).

La microscopie optique sous lumière polarisée et non polarisée permet une observation simple et rapide des principales phases. Sur la Figure 34, une solution de  $V_2O_5$  est préalablement déposée sur une lame de verre puis séchée à température ambiante. Une goutte d'eau est alors déposée sur le bord, qui diffuse au sein de l'échantillon créant un gradient de concentration. L'échantillon est comparé en lumière normale et polarisée. La flèche matérialise le gradient de concentration (sens de diffusion de l'eau). Des concentrations les plus faibles vers les plus élevées, c'est tout d'abord la solution isotrope (*I*) qui est observée, apparaissant jaune en lumière normale mais sombre sous polariseur-analyseur croisés du fait de son isotropie, puis la solution nématique (*Nf*), fluide mais biréfringente en lumière polarisée car anisotrope, et enfin la phase gel nématique (*Ng*) biréfringente.

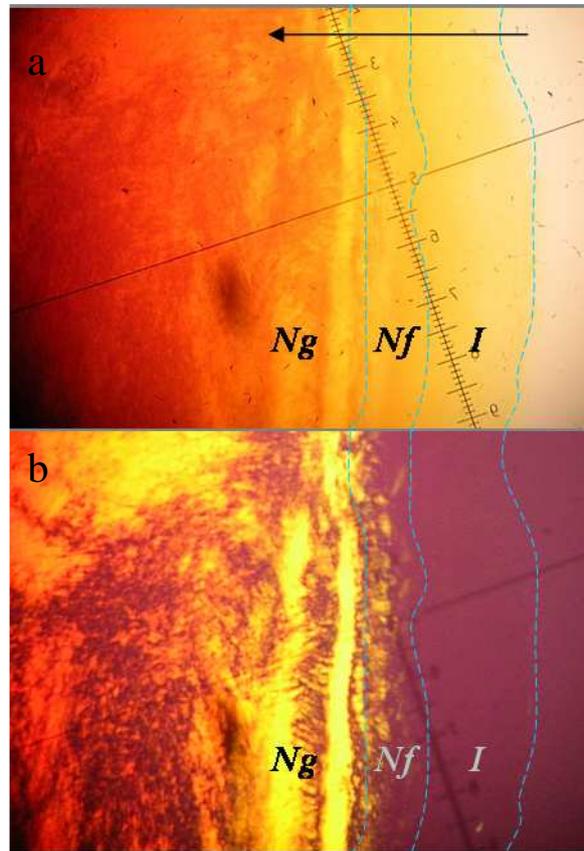


Figure 34 : Observation en lumière normale (a) et polarisée (b) des différentes phases gel nématique (Ng), sol nématique (Nf) et sol isotrope (I) dans un échantillon de  $V_2O_5$  présentant un gradient de concentration.

Les observations macroscopiques des différentes phases entre polariseur et analyseur croisés sont présentées en Figure 35.

La biréfringence des **phases nématiques** provient de la présence de petits domaines de l'ordre du micron, au sein desquels les rubans sont alignés le long d'une direction préférentielle, ce qui modifie la polarisation de la lumière qui les traverse (II.B. p 41).

La phase liquide isotrope au repos est sombre sous polariseur-analyseur (Figure 34) car les rubans y sont répartis de manière aléatoire sans orientation préférentielle. Cependant, elle présente une **biréfringence sous cisaillement** (Figure 35g-i, l'échantillon est agité lors des prises de vue), ce qui montre l'existence d'entités anisotropes au sein de la solution, qui s'alignent dans une direction préférentielle lors du cisaillement.

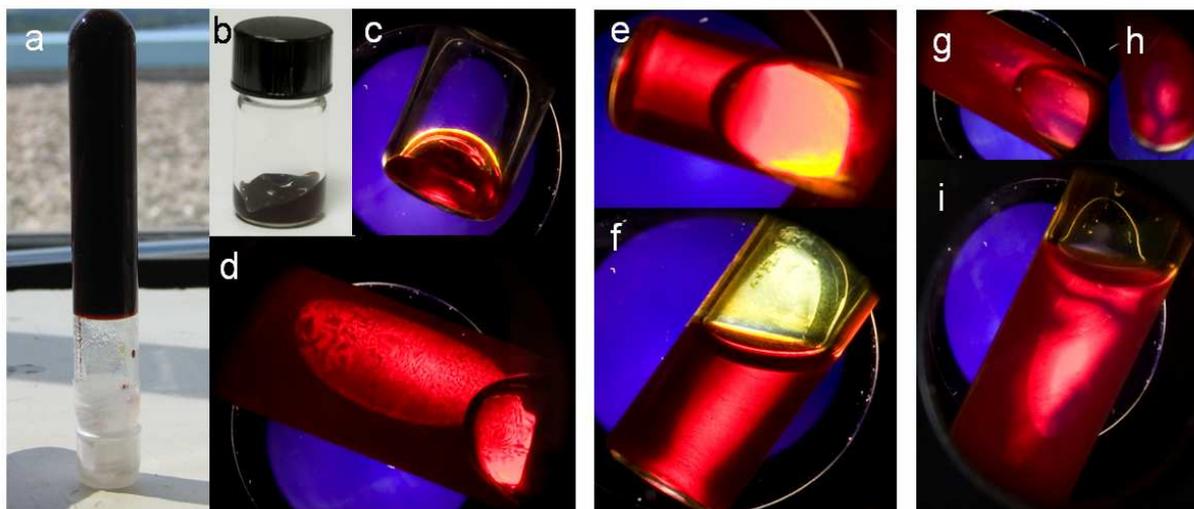


Figure 35 : Observation macroscopique des différentes phases de  $V_2O_5$  dans l'eau en lumière naturelle et entre polariseur-analyseur croisés. Exemple d'une phase gel nématique (a-d) présentant une biréfringence permanente et ne fluant pas ; d'une solution nématique (e, f) présentant une biréfringence permanente et fluide ; et d'une phase isotrope (g-i) fluide et présentant une biréfringence transitoire dû au cisaillement, l'échantillon étant agité au moment de la prise de vue.

Dans le domaine **nématique fluide**, l'application d'un champ magnétique faible permet d'aligner les rubans le long de monodomaines macroscopiques (quelques  $mm^2$ ). Le paramètre d'ordre nématique est estimé à de  $0,75 \pm 0,05$ . En effet, Commines *et al.* ont montré que  $V_2O_5$  présente une anisotropie magnétique positive qui permet aux rubans d'aligner leur grand axe parallèlement au champ magnétique, même en présence d'un champ aussi faible que  $0,2 \text{ T}$  [COM97AM]. La valeur de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique n'a pourtant pas pu être mesurée jusqu'ici car elle doit être très faible [PÉL99JCPB], mais elle reste suffisante pour induire l'alignement, ce qui illustre la nature collective de l'organisation nématique.

Pelletier *et al.* ont mesuré les temps caractéristiques de réorientation des rubans lors de la variation de la direction du champ magnétique en fonction de la température et de la fraction volumique [PÉL99JCPB] par RMN du deutérium (quadrupolar splitting). Le temps de réorientation s'avère très dépendant de la température. D'autre part, plus on s'approche de la transition isotrope-nématique, plus les rubans s'alignent rapidement du fait d'une viscosité plus faible. Néanmoins, **aucun alignement de la phase isotrope n'est observé sous champ magnétique**.

L'application d'un champ électrique alternatif a permis l'alignement des domaines nématiques, et même dans une certaine mesure, de la phase isotrope [LÁM00AM].

#### d. Solide hydraté : xérogel

L'évaporation des solutions de  $V_2O_5$  à température ambiante (ou à moins de  $100^\circ\text{C}$ ) permet la formation d'un xérogel  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ . Un traitement thermique plus poussé conduit au départ d'eau en 2 étapes puis à la cristallisation de la structure orthorhombique vers  $350^\circ\text{C}$  [LIV91CM], comme résumé ci-dessous :



La première étape de déshydratation est réversible si l'échantillon n'est pas chauffé à plus de 150°C.

Les xérogels  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$  et  $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$  ont une structure en couches, entre lesquelles sont intercalées les molécules d'eau. Cet ordre lamellaire peut être observé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme d'un xérogel hydraté séché à température ambiante est présenté en Figure 36. Lors de la préparation de l'échantillon, les rubans se disposent parallèlement à la surface du support. En réflexion, seul l'ordre lamellaire 1D (raies 00l) est observé et non l'ordre 2D au sein des rubans. La distance inter lamellaire calculée est de 11,5 Å ce qui est en parfait accord avec les données de la littérature pour le xérogel  $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ . Le xérogel  $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$  présente un espace inter lamellaire de 8,7 Å [YAO92MRB].

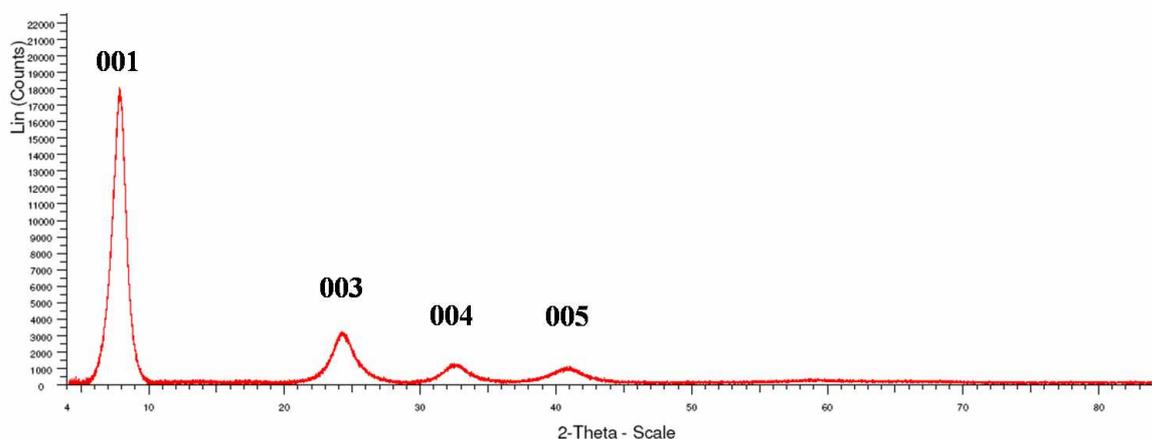


Figure 36 : diffractogramme d'un gel de  $V_2O_5$  séché à température ambiante.

L'extinction de la raie (002) serait due à une structure particulière des rubans en double couche d'octaèdres [LIV91CM]. Des mesures de diffraction électronique ont pu mettre en évidence que l'ordre 2D au sein des lamelles présente des distances caractéristiques similaires à celles de la phase cristalline orthorhombique [KIT91MRN].

Du fait de leur structure lamellaire, les xérogels présentent une conductivité anisotrope (4 fois supérieure dans le sens des rubans que perpendiculairement). Il s'agit en fait d'une conductivité mixte : une conductivité protonique, due à la diffusion de  $H^+$  au sein du gel ; et une conductivité électronique, la valence mixte  $V^{(V)}/V^{(IV)}$  entraînant des sauts électroniques. Le rapport de ces deux types de conductivité varie sensiblement avec l'hydratation du xérogel, qui dépend du pourcentage d'humidité ambiant. Ce fait peut être utilisé pour fabriquer des capteurs d'humidité très précis [BUL81BF].

Les xérogels sont aussi très largement utilisés pour leur capacité d'intercalation de cations inorganiques ou organiques tels que  $Na^+$  ou des ammoniums quaternaires [DUR05JMC]. Plus particulièrement, l'intercalation réversible de  $Li^+$  fait l'objet de recherches intensives pour la préparation de cathodes réversibles pour les batteries au lithium. En effet, le xérogel peut intercaler jusqu'à 0,3 équivalents du cation pour former un « bronze »  $Li_{0,3}V_2O_5 \cdot 1,5H_2O$ . L'insertion et la désinsertion électrochimique sont favorisées par une bonne mobilité des ions au sein du xérogel, l'anisotropie de la structure améliorant d'autant plus la conductivité. De plus, il est possible de former des matériaux lamellaires hybrides  $V_2O_5$ /polymère qui conservent leurs propriétés vis-à-vis du lithium. Le polymère peut être intercalé soit de

manière directe <sup>[GUE06JSSC], [ZAM03JNCS]</sup>, soit par l'intercalation de monomères qui s'accompagne d'une polymérisation oxydante <sup>[WU96CM]</sup>. Parmi les polymères les plus étudiés on retrouve des polymères conducteurs comme la polyaniline ou le polypyrrole <sup>[PAR02JPS]</sup>, qui confèrent à l'hybride des propriétés de conductivité particulières. Ces matériaux sont le plus souvent déposés en couches minces, anisotropes du fait de l'organisation lamellaire parallèlement au substrat, mais de récents travaux ont montré la possibilité d'élaborer aussi des mousses <sup>[CAR05CM]</sup>.

e. *Solide cristallin :  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> orthorhombique*

Une fois totalement déshydraté, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallise dans une structure orthorhombique, de groupe d'espace *Pmmn*, et de paramètres de maille  $a = 11,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,56 \text{ \AA}$  et  $c = 4,37 \text{ \AA}$  <sup>[ENJ86AC]</sup>. Le schéma de la structure et le diffractogramme correspondant sont présentés en Figure 37 et Figure 38.

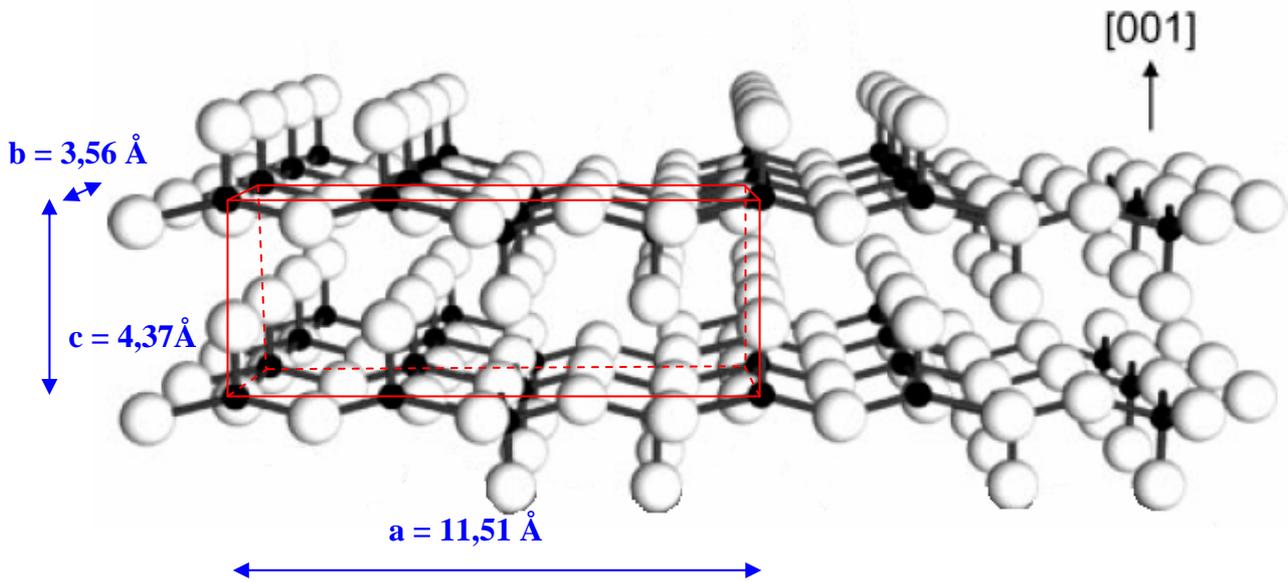


Figure 37 : Représentation schématique de la maille orthorhombique du solide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Figure extraite de <sup>[KAM00PCCP]</sup> et modifiée.

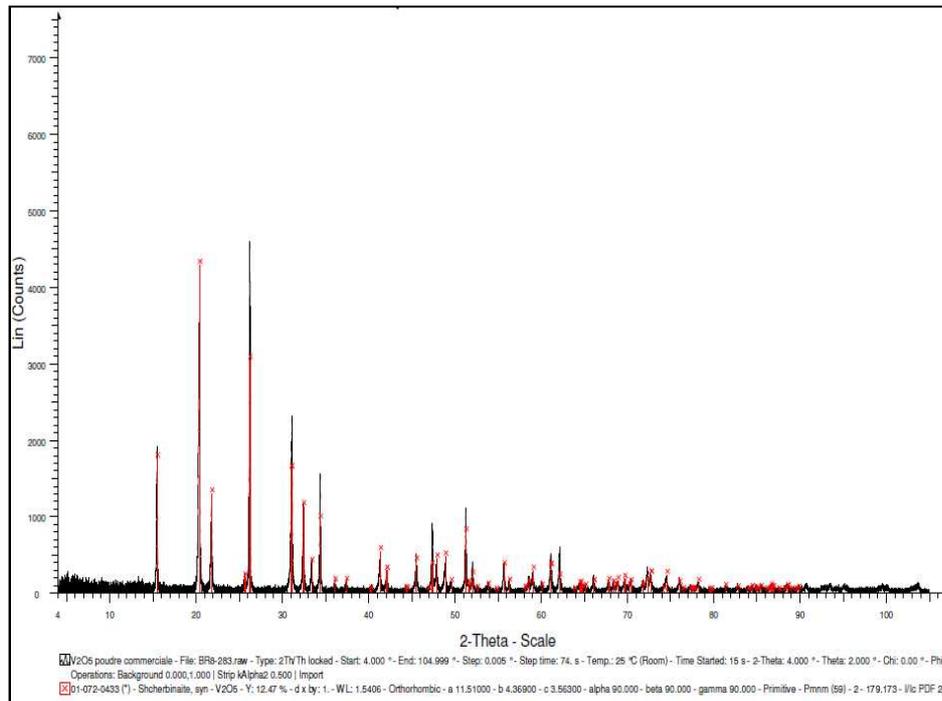


Figure 38 : diffractogramme X de  $V_2O_5$  cristallisé.

Cette structure dérive de la structure lamellaire des xérogels, l'espacement entre les couches d'octaèdres étant réduit par l'élimination des molécules d'eau.

Le solide  $V_2O_5$  orthorhombique est un semi-conducteur de type n <sup>[BAD04JMC]</sup>. Du fait de sa structure, la conductivité d'un monocristal est anisotrope : elle est plus grande le long de l'axe b, et plus faible le long de l'axe c (la conductivité le long de l'axe a étant intermédiaire entre les deux précédentes).

## 2. Formation des rubans de $V_2O_5$

### a. Voies de synthèse

Il existe deux principales voies de synthèse des solutions de  $V_2O_5$ .

La première consiste à dissoudre l'oxyde de vanadium sous forme de poudre  $V_2O_5$  dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. La réaction étant exothermique, on n'utilise en général pas de solution de concentration supérieure à 10 % de  $H_2O_2$ . Après la formation de différentes espèces peroxovanadiques intermédiaires <sup>[ALO99JSSC]</sup>, la solution évolue pour aboutir après 24 heures à une solution homogène rouge foncé de rubans de  $V_2O_5$ . Cependant, les solutions de  $V_2O_5$  préparées de cette manière dans les travaux présents se sont avérées peu stables dans le temps : une gélification et une coloration verte caractéristique d'une réduction excessive du vanadium ont lieu, pour des solutions de concentration pourtant faible, quelques mois après leur synthèse.

Une seconde méthode, qui est aussi la plus couramment utilisée, consiste en l'acidification de solutions de métavanadate de sodium  $NaVO_3$ , de concentrations comprises

entre 0,1 et 1 mol/L, par échange d'ions sur résines échangeuses de cations (typiquement DOWEX 50W-X2) préalablement chargées en  $H^+$ . Les solutions de  $HVO_3$  obtenues en sortie de colonne évoluent spontanément pour former des solutions homogènes rouges de  $V_2O_5$  au bout de quelques heures à plusieurs semaines, selon la concentration.

Enfin, la dissolution directe de poudre d'oxyde de vanadium dans de l'eau pure aboutit également à la formation des phases constituées de rubans mais avec une cinétique très lente (de l'ordre du mois pour les solides amorphes à un an pour des solides cristallins).

Dans ces trois cas, les phases formées sont identiques, ce qui traduit qu'il s'agit de phases thermodynamiquement stables. Cependant, les longueur et largeur des rubans peuvent varier selon le mode de préparation, ce qui suggère que la polymérisation est gérée par des facteurs cinétiques <sup>[PEL00L]</sup>.

On note que des synthèses par hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxyde de vanadium sont mentionnées dans la littérature <sup>[NAB91EJSSIC]</sup>. Il y est précisé que l'hydrolyse totale des groupes alcoxyde nécessite un large excès d'eau (taux d'hydrolyse supérieur à 100), et les produits obtenus présentent une quantité de  $V^{(+IV)}$  très importante (plus de 10 % contre 1 % dans les synthèses classiques), du fait d'une réduction spontanée du vanadium par les groupements organiques. Lors d'un essai préliminaire de synthèse de  $V_2O_5$  par cette voie, il n'a pas été observé de solution fluide biréfringente mais plutôt la formation rapide d'un gel vert (dans lequel le vanadium est donc réduit).

**La méthode choisie dans cette thèse est l'échange d'ions sur résine** car elle permet d'obtenir directement des solutions de  $V_2O_5$  à la concentration voulue (en variant la concentration de la solution initiale de  $NaVO_3$ ), ce qui limite les dilutions nécessaires, et offre l'avantage de n'introduire aucune autre espèce supplémentaire en solution (le seul contre-ion étant  $H^+$ ). En effet, la dilution et l'augmentation de force ionique sont deux facteurs qui sont à l'origine d'une floculation des rubans. Le protocole de synthèse utilisé est détaillé en annexe E, p 212.

#### *b. Mécanisme de formation des rubans*

Lors de la synthèse de solutions de  $V_2O_5$  par dissolution de poudre dans  $H_2O_2$  ou par échange sur résine, il est tout d'abord observé une coloration jaune de la solution puis la formation d'un floculat rouge. Celui-ci gonfle spontanément dans la solution mère jaune pour donner lieu ensuite à un gel ou une solution rouge foncé plus ou moins visqueuse et homogène. Les solutions semblent donc passer par différentes étapes cinétiques avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique stable sous la forme de rubans polymériques. Nous présentons ci-après un mécanisme de formation des rubans proposé par Pelletier et Livage. Ce mécanisme a pu être déterminé grâce à des expériences de RMN, SAXS, rhéologie et conductivité résolues dans le temps lors des premières étapes de synthèse <sup>[PEL00L]</sup>.

Dès l'acidification dans les premiers moments de la synthèse, un changement de couleur de la solution initialement incolore vers le jaune est observé. Ceci est le signe de la formation d'espèces hexacoordinées ( $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  et  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ ). Seules les espèces ioniques  $[VO_2]^+$  et  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$  sont observées par RMN. Le mécanisme de formation des rubans supposé passerait donc par la formation d'un précurseur neutre  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  à partir de ces espèces. Ce précurseur n'est pas observé expérimentalement : une hypothèse est qu'il est peu stable en solution et réagit rapidement pour former des espèces condensées. Ce composé

peut se condenser par des réactions d'olation le long des directions H<sub>2</sub>O-V-OH, et par oxolation le long des axes HO-V-OH (Figure 39).

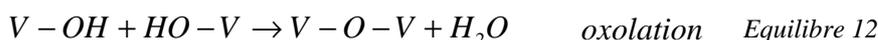
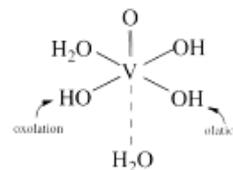
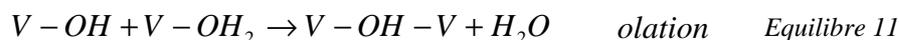


Figure 39 : Schéma du précurseur neutre  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$

Après l'acidification, ce précurseur neutre réagit donc d'abord par des réactions de condensation par olation rapides qui conduisent à la formation de chaînes flexibles linéaires de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces chaînes ne portent qu'une faible charge électrique et s'agrègent de façon isotrope du fait des interactions attractives de van der Waals, formant une structure fractale transitoire. La dimension fractale de l'ordre de 1,85 est comparable aux valeurs obtenues dans le modèle d'agrégation cluster-cluster. Puis les chaînes linéaires de polymère s'assemblent les unes aux autres à travers des réactions plus lentes d'oxolation, donnant ainsi aux particules leur forme typique de rubans (Figure 40). Suite à l'adsorption d'eau en surface et à l'ionisation des groupements V-OH, les rubans acquièrent une charge électrique négative. La densité de charge linéaire négative rapportée varie selon les auteurs, l'ordre de grandeur étant de 0,5 e<sup>-</sup>/Å. Les interactions électrostatiques répulsives qui apparaissent alors favorisent la dispersion des rubans et sont à l'origine à la fois de la stabilité colloïdale et de l'ordre nématique.

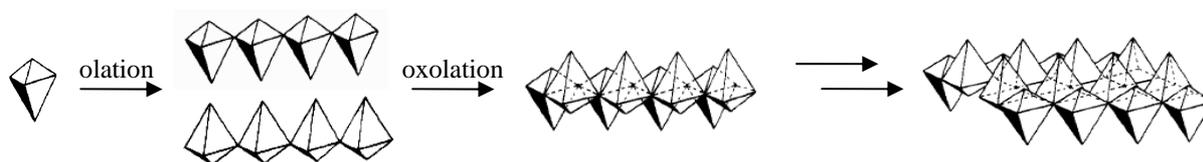


Figure 40 : Schéma de formation des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 3. Propriétés des phases aqueuses isotropes de rubans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### a. Effet de la force ionique

La stabilité des suspensions de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est très sensible à l'addition de sels. Une faible augmentation de la force ionique peut provoquer une floculation des particules. En effet, les particules sont stabilisées par une forte charge de surface, induisant des répulsions électrostatiques qui stabilisent la dispersion. L'ajout d'ions en solution contribue donc à l'écrantage de ces répulsions électrostatiques (diminution de la longueur de Debye), et les particules ressentent alors l'effet attractif des forces de van der Waals et flocculent. Par exemple, une solution isotrope floccule dès l'ajout de 10<sup>-2</sup> mol/L de NaCl. De manière plus précise, dans l'article de Pelletier <sup>[PEL99EL]</sup>, l'effet de sels est présenté comme induisant un

déplacement des transitions de phase (solution ionique – polymérique et isotrope - nématique) et des limites de floculations vers des concentrations plus faibles. Les forces attractives de van der Waals seraient à l'origine d'une stabilisation de l'ordre nématique.

Pour cette raison, une préoccupation principale dans ces travaux de thèse est de garder une force ionique la plus faible possible (en utilisant de l'eau ultra pure, et en évitant les procédés impliquant des forces ioniques importantes).

### b. Domaine d'existence en fonction du pH

La stabilité des phases de  $V_2O_5$  sous forme de rubans dispersés a été étudiée en fonction du pH et de la concentration par Vigolo *et al.* (Figure 41). Cette étude montre que le domaine de stabilité d'une solution homogène de rubans est très limité (zone notée « R »). En effet dès que l'on s'écarte de la zone de pH de stabilité 1-3, une séparation de phases avec une floculation des particules (zones « F »), qui est réversible aux pH acides mais irréversible pour des pH >3, est observée. Il faut noter que les échantillons sont obtenus à partir de gels de pH 2,6 dilués par des solutions aqueuses de  $HPF_6$  pour les pH acides, et de  $NH_4OH$  pour les pH plus basiques. La modification de pH s'accompagne donc forcément d'une certaine augmentation de la force ionique, bien que les contre-ions  $PF_6^-$  et  $NH_4^+$  aient justement été choisis pour limiter cet effet.

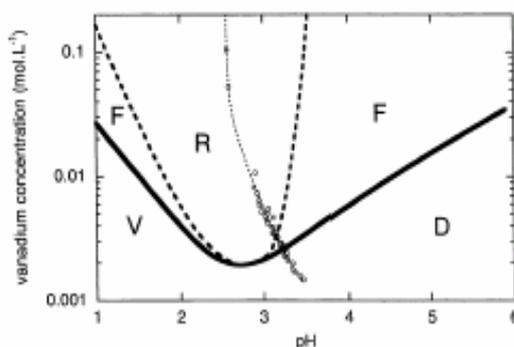


Figure 41 : Diagramme de phase des espèces du vanadium en solution aqueuse en fonction de la concentration de vanadium et du pH. La courbe en pointillés représente la limite entre le domaine de rubans dispersés stables (R) et les domaines où il y a floculation (F). La courbe en trait plein délimite les limites de solubilité des espèces moléculaires  $VO_2^+$  (V) et  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  (D, pour décavanadates). Les cercles représentent les dilutions successives à l'eau pure d'un échantillon.

La courbe en pointillés représente la limite pour laquelle une floculation des particules est observée (en pointillé car plutôt un fait cinétique), alors que la courbe en trait plein représente la limite de solubilité des espèces moléculaires  $VO_2^+$  (notées V) et  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  (notées D). La valeur de pH 2,6 est remarquable. En effet, c'est le pH pour lequel la solubilité des espèces moléculaires est minimum, ou autrement-dit, où la formation de rubans a lieu pour la concentration de vanadium la plus faible ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L), qui peut être considérée comme une « **concentration d'agrégation minimum** »<sup>[PEL00L]</sup>. C'est aussi le pH pour lequel il y a transition entre le domaine majoritaire en cations  $VO_2^+$  et celui où les espèces moléculaires majoritaires du vanadium sont les anions  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ . A ce pH, il y aurait donc la formation d'une espèce globalement neutre  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  moins soluble qui se condense pour former les rubans. C'est pourquoi ce pH est cité dans la littérature comme « point isoélectrique ».

### c. Propriétés de surface

Du fait du fort pouvoir polarisant du cation  $V^{5+}$ , il se produit une dissociation acide des groupements V-OH à l'interface eau-oxyde. En conséquence, les rubans sont chargés négativement en surface et ont des propriétés acides ( $0,3 H^+$  par  $V_2O_5$ ). La densité linéaire de charge est estimée à  $0,5 e^- / \text{\AA}$  [PEL99]CPB].

Afin de comprendre la relation entre cette charge de surface négative et la valeur de PIE de 2,6 mentionnée dans la littérature [VIG02L], une étude succincte du potentiel zêta des suspensions en fonction du pH a été réalisée.

Deux séries de solutions, de concentration de  $V_2O_5$  et force ionique constantes ont été préparées, dans la gamme de pH et de force ionique pour laquelle les dispersions de rubans sont stables (non floculées). Les échantillons sont préparés par dilution d'une solution mère de  $V_2O_5$  de pH 2,55 par des solutions {NaOH + HCl} pour lesquelles la concentration ionique totale est constante ( $10^{-2}$  mol/L) et le pH varie de 2,2 à 11,9. Il est difficile d'atteindre des pH plus bas du fait d'une force ionique résultante trop importante qui induit une floculation des rubans. La deuxième série ( $F_I$  0,0075 mol/L – 0,007 mol/L  $V_2O_5$ ) provient de la dilution des échantillons de la première série ( $F_I$  0,005 – 0,014 mol/L  $V_2O_5$ ) par les solutions mères {NaOH + HCl}. Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées en utilisant comme donnée de viscosité celle de l'eau. Les résultats sont présentés sur la Figure 42.

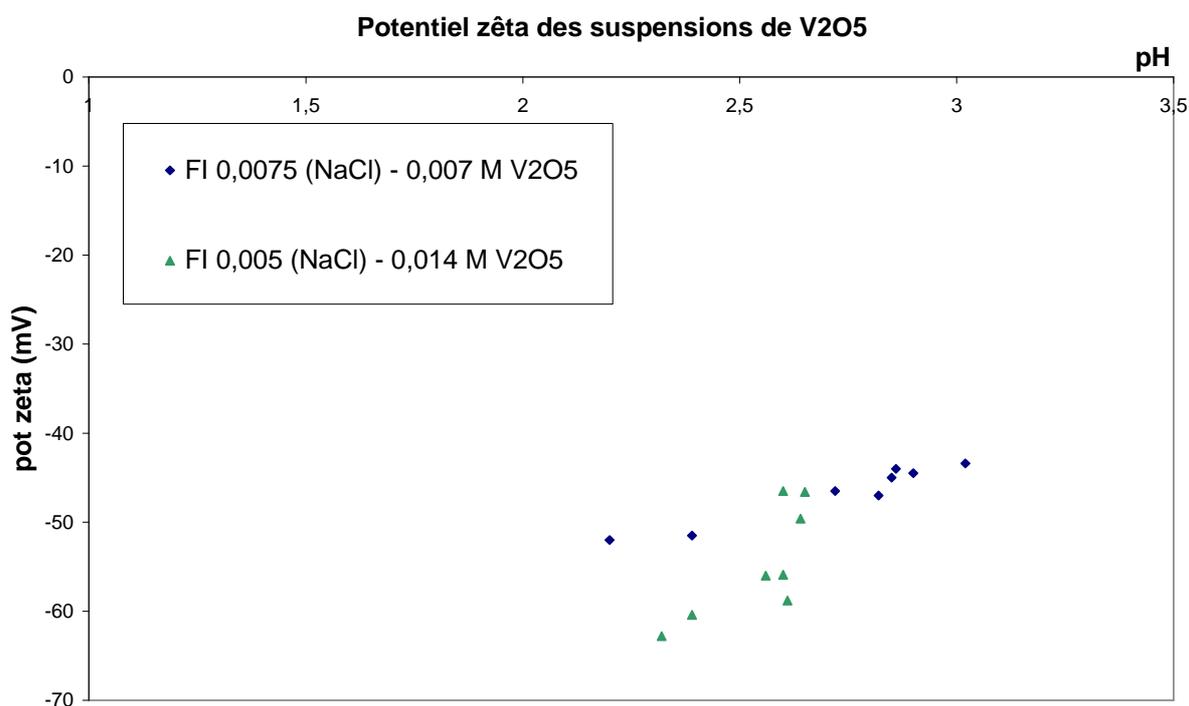


Figure 42 : Evolution du potentiel  $\zeta$  de suspensions de rubans de  $V_2O_5$  en fonction du pH pour deux séries d'échantillons de concentration et de force ionique différentes.

Les potentiels mesurés sont donc toujours largement négatifs, et il n'est pas observé de pH d'inversion de charge ou « point isoélectrique ». La valeur de pH 2,6 semble singulière (intersection des deux séries de valeur). Par contre, on note une augmentation du potentiel zêta mesuré avec le pH, comportement contraire à celui classiquement observé pour les

surfaces d'oxyde dont le potentiel diminue avec le pH au fur et à mesure de la déprotonation des hydroxydes de surface.

Cette tendance pourrait s'expliquer par une adsorption spécifique de  $\text{Na}^+$  en surface des rubans chargés négativement. En effet, les échantillons sont dilués par des solutions de force ionique totale constante mais de rapports  $\text{NaCl}/\text{HCl}$  pour les  $\text{pH} < 2,6$ , et  $\text{NaCl}/\text{NaOH}$  pour les  $\text{pH} > 2,6$  variables. Pour les échantillons de  $\text{pH} > 2,6$ , la concentration de  $\text{Na}^+$  est donc constante. Par contre, pour les échantillons de  $\text{pH} < 2,6$  la quantité de  $\text{Na}^+$  augmente avec le pH, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du potentiel  $\zeta$  observée.

Cependant, il convient de rester prudent quant à l'interprétation des mesures de potentiel  $\zeta$  sur ce type de particules, puisqu'il s'agit de particules très anisotropes qui s'alignent en présence du champ électrique et présentent alors une biréfringence, ce qui peut affecter la mesure expérimentale.

Une étude plus complète, avec différents électrolytes et forces ioniques serait nécessaire pour déterminer de façon précise le comportement de surface des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Quoiqu'il en soit, le point essentiel à retenir dans le cadre de l'étude présente est que **le potentiel  $\zeta$  effectif mesuré est toujours largement négatif**, de l'ordre de  $-50$  mV, dans les conditions d'utilisation.

#### *d. Point isoélectrique : discussion*

Tout d'abord, il faut noter qu'une valeur de point de charge nulle (PCN, définition p 23) pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  de 1-2 est mentionnée dans la littérature mais sans aucune indication sur la méthode de détermination de cette valeur <sup>[PIE92]</sup>.

D'après sa définition le point isoélectrique d'un oxyde correspond au pH pour lequel la surface possède autant de charges négatives que positives, et est donc globalement neutre (les charges pouvant venir de la protonation et déprotonation des hydroxydes de surface, ou d'ions fortement adsorbés). Le potentiel  $\zeta$  mesuré y est donc nul.

Dans leur article, Brigitte Vigolo et Claude Coulon proposent une démonstration de la valeur du PIE à 2,6 par des considérations thermodynamiques qui permettent de retrouver les pentes observées pour les courbes de limite d'existence des rubans. Ces interprétations sont donc faites pour une concentration de rubans qui tend vers zéro. Si on considère **les espèces moléculaires** présentes à la limite de condensation des rubans, les espèces majoritaires étant cationiques pour  $\text{pH} < 2,6$  et anioniques pour  $\text{pH} > 2,6$ , on suppose la formation d'un complexe neutre  $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$  à pH 2,6. Ce pH peut être vu comme un « point isoélectrique » dans le sens des **complexes hydratés moléculaires en solution** comme mentionné dans la partie I.A.a (p 13) (et non dans le sens défini par la **charge de surface de l'oxyde « particulaire »** formé pour des concentrations plus élevées).

Pour relier ces observations aux mesures de potentiel  $\zeta$  de la présente étude, il serait intéressant de faire varier la concentration de vanadium pour extrapoler un résultat à concentration nulle. En effet, si la technique de la mesure du potentiel  $\zeta$  en elle-même n'est pas dépendante de la concentration, il est possible par contre que les propriétés de surface des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  varient avec leur concentration. Les échantillons les plus acides (dilués par  $\text{HCl}$  donc sans ajout de  $\text{Na}^+$ ) présentent d'ailleurs une diminution en valeur absolue du potentiel  $\zeta$  lorsque la concentration de  $\text{V}_2\text{O}_5$  est divisée par deux (Figure 42).

### e. Stabilité à l'alcool

Dans l'idée de coupler les solutions aqueuses de  $V_2O_5$  à des solutions alcooliques de précurseur alcoxyde de zirconium (III.C.a p 87), des mélanges isopropanol/ $V_2O_5$  ont été étudiés. Il s'avère que l'ajout d'isopropanol à des solutions aqueuses de  $V_2O_5$  induit une floculation des rubans de  $V_2O_5$ . Les limites de stabilité de  $V_2O_5$  en fonction de l'ajout d'isopropanol sont schématisées sous forme d'un diagramme en Figure 43. Une phase gel nématique de  $V_2O_5$  (0,24 mol/L  $V_2O_5$ ) peut incorporer jusqu'à 10 % molaire d'isopropanol (25 % massique) avant de floculer. Cette proportion diminue pour phases plus diluées de  $V_2O_5$ .

A long terme, tous les échantillons contenant de l'isopropanol finissent par floculer et gélifier du fait d'une réduction du vanadium par l'alcool.

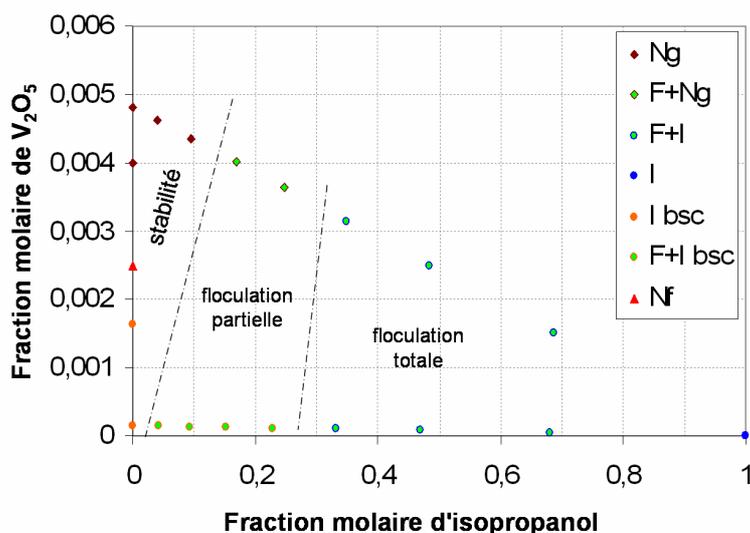


Figure 43 : Diagramme schématisé de stabilité des mélanges  $V_2O_5$ /eau/isopropanol. On distingue une zone de stabilité où les échantillons sont monophasiques de propriétés proches des solutions aqueuses de  $V_2O_5$  (Ng gel nématique, Nf solution nématique, I bsc solution isotrope biréfringente sous cisaillement), et des zones d'instabilité où les échantillons présentent une séparation de phase entre une phase fluide des flocculats de  $V_2O_5$  (F). I représente une phase isotrope qui ne présente aucune biréfringence sous cisaillement (typiquement l'isopropanol pur).

## 4. Méthodes de caractérisation

Lors de la présentation des espèces en partie 1, quelques techniques de caractérisation des phases de  $V_2O_5$  ont déjà été mentionnées : la morphologie des rubans peut être visualisée par microscopie électronique, leurs dimensions déterminées par SAXS, ou encore la structure lamellaire des xérogels observée par DRX. D'autres méthodes de caractérisation accessibles en laboratoire de chimie, qui seront utiles par la suite pour sonder la présence de l'oxyde de vanadium sous forme de rubans dans des solutions ou solides, sont présentées ci-après.

### a. Biréfringence

Le principe de la biréfringence est détaillé dans la partie II.B. (p 9) et dans l'annexe A (p 203). Il s'agit d'observer l'échantillon placé entre un polariseur et un analyseur en

configuration croisée et éclairé en lumière blanche, soit macroscopiquement à l'œil nu à travers un montage fabriqué au laboratoire, soit à travers un microscope optique.

L'observation d'une biréfringence est une méthode très simple et directe pour mettre en évidence l'existence d'une organisation cristal liquide au sein d'une solution ou d'un gel, comme dans le cas des phases nématiques de  $V_2O_5$ . D'autre part, même pour la phase isotrope, le fait que les rubans s'alignent par cisaillement se traduit par l'observation d'une biréfringence. C'est surtout cette biréfringence sous cisaillement qui est utilisée dans cette thèse comme preuve de l'existence de  $V_2O_5$  sous la forme de rubans dans les solutions préparées.

### b. Spectroscopie UV-visible (liquide)

Il est possible de caractériser les espèces oxyde de vanadium en solution aqueuse par spectroscopie UV-visible. Les spectres des différentes espèces du vanadium (V) obtenus sont présentés en Figure 44. L'espèce polymérique  $V_2O_5$  présente deux bandes d'adsorption caractéristiques vers 262 nm et 377 nm, d'intensités plus ou moins équivalente. Cette espèce se distingue donc bien de  $VO_2^+$ , qui présente principalement une bande d'absorption vers 283 nm. L'ion décavanadate  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$  présente aussi deux bandes d'absorption caractéristiques dont les longueurs d'onde sont proches de celles de  $V_2O_5$  mais leurs intensités assez différentes : la bande d'absorption principale apparaît pour une longueur d'onde légèrement plus faible que  $V_2O_5$  vers 258 nm, et la deuxième est nettement moins intense autour de 380 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rencontrées dans la littérature [VIG02L]. La zone d'absorption 370 – 400 nm, serait sensible à la taille de l'objet, en effet, l'intensité d'absorption dans cette zone croît dans le sens  $VO_2^+ \rightarrow [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightarrow V_2O_5$ , et il a été observé une augmentation de l'intensité de la bande à 375 nm avec le vieillissement de solutions de  $V_2O_5$  [VIG02L]. L'absence d'absorption dans la zone 600-800 nm (zone des transitions d-d) montre que les solutions mesurées contiennent très peu de  $V^{(IV)}$ .

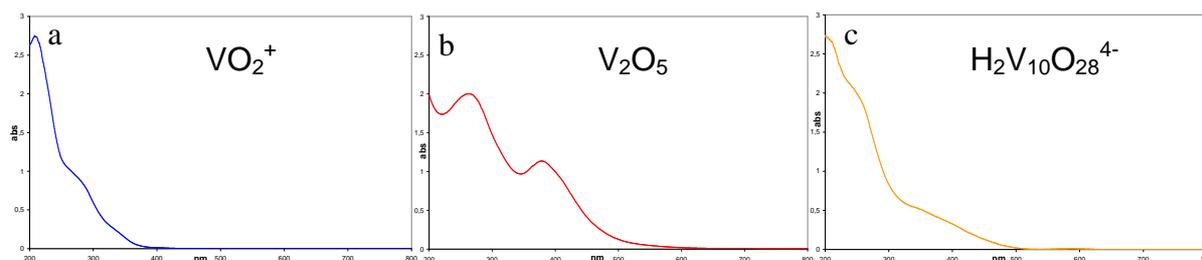


Figure 44 : Spectres UV-Vis d'une solution de  $VO_2^+$  (a,  $C_V = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L, pH 2), d'une solution de  $V_2O_5$  (b,  $C_{V2O5} = 0,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L, pH 3), et d'une solution de  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$  ( $C_V = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L, pH 9,6), réalisés dans des cuves en quartz de 2 mm.

Il faut noter que les solutions de  $V_2O_5$ , très colorées, absorbent beaucoup et ont donc tendance à saturer le signal. La dilution n'étant pas envisageable car cela modifierait les espèces présentes en solution, il faut adapter les tailles de cuves en fonction de la solution à mesurer. Le spectre (b) correspond à la limite basse de concentration pour laquelle les rubans de  $V_2O_5$  sont observés, il est réalisé avec une cuve de 2 mm, mais dans la pratique pour des échantillons plus concentrés, des cuves de 0,1 mm doivent être utilisées.

## c. Spectroscopie Infra-Rouge

Les solutions, gels ou xérogels de  $V_2O_5$  peuvent être caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge. Un exemple de spectre d'un gel de  $V_2O_5$  est présenté en Figure 45. Les spectres ont été acquis sur un spectromètre en mode ATR, le blanc étant fait sur l'eau.

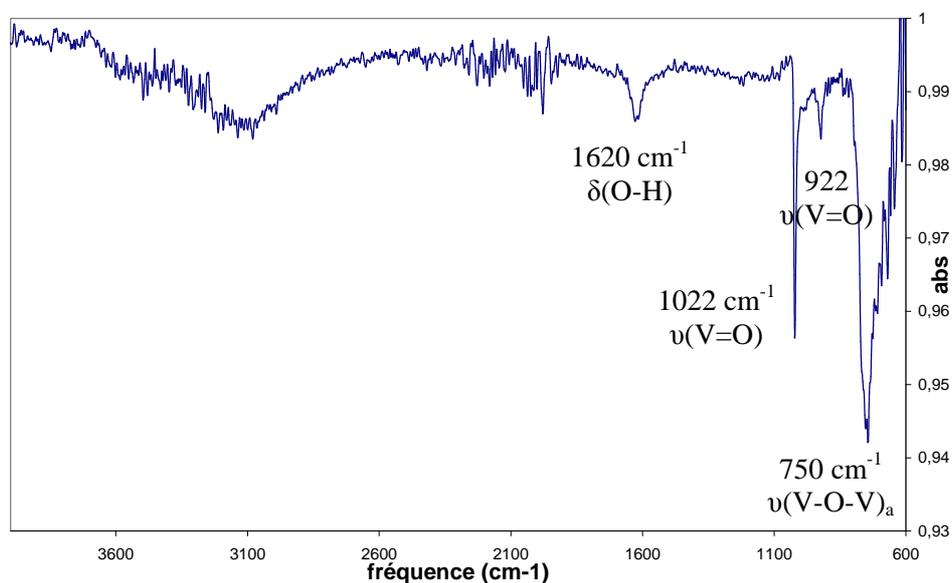


Figure 45 : Spectres IR ATR d'un gel 0,17 M de  $V_2O_5$

Le spectre du gel  $V_2O_5$  (concentration 0,17 mol/L  $V_2O_5$ ) présente deux raies principales caractéristiques : la bande vers  $1020\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibration d'élongation des groupements vanadyl  $V=O$ , alors que celle vers  $750\text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations antisymétriques  $V-O-V$ , (les élongations symétriques résonnant vers  $535\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas mesurable dans ce cas). La bande vers  $920\text{ cm}^{-1}$  est parfois attribuée à des modes de vibration de  $V=O$ . La bande vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  atteste de la présence d'eau en surface de l'oxyde (modes de déformation des molécules d'eau)<sup>[PYU97JPS]</sup>, et disparaît suite à un traitement thermique de l'échantillon<sup>[LOP95ML]</sup>. Contrairement à la bande d'élongation  $V-O-V$  dans le plan qui est peu sensible à l'environnement, les bandes vers  $1020$  et  $920\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des vibrations hors du plan des rubans sont susceptibles d'être modifiées dans le cas d'un composé mixte condensé.

**A retenir**

Le pentoxyde de vanadium en solution aqueuse forme des espèces polymériques  $V_2O_5$  structurées sous la forme de rubans de dimensions typiques  $1\text{ nm} \times 50\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ , dans un domaine de pH acide inférieur à 3 et de concentration de vanadium supérieur à  $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ . Ces colloïdes anisotropes sont stabilisés par une charge de surface négative élevée. Ils peuvent s'aligner par cisaillement aux plus faibles concentrations et forment une phase cristalline liquide nématique dont les domaines d'orientation peuvent atteindre des tailles macroscopiques par l'application d'un champ magnétique faible. Leur stabilité est limitée par la force ionique du milieu et ils sont sensibles à la réduction par les alcools par exemple.

## B. Zircone yttriée

La zircone yttriée, notée couramment YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia), fait partie des matériaux céramiques haute performance les plus courants. Ce matériau présente de bonnes stabilités chimique et thermique qui, couplées à une bonne conductivité ionique, en font un matériau de choix comme électrolyte solide dans les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) <sup>[BAD01SSI]</sup>. De plus, du fait d'une faible conductivité thermique, des revêtements de zircone yttriée sont utilisés comme barrières thermiques (Thermal Barrier Coating ou TBC), afin de protéger les éléments de structure des chambres à combustion aux températures de fonctionnement élevées <sup>[MOH07JACeS, LIM08MSEA]</sup>. La zircone yttriée joue aussi le rôle de capteur d'oxygène dans les sondes lambda utilisées dans les pots catalytiques <sup>[CAN95SSI]</sup>.

Le récent essor de méthodes de synthèse de céramiques par des voies liquides à température ambiante (« chimie douce » ou « sol-gel ») a ouvert la voie vers de nouveaux matériaux mésostructurés ou mésoporeux. Ceux-ci peuvent être mis à profit par exemple dans le domaine de la nanofiltration sur membrane céramique <sup>[CHA00SSI]</sup>, ou sous forme de couches minces comme guides d'ondes grâce aux propriétés optiques de la zircone dopée (indice de réfraction élevé) <sup>[REI00JAC, URL99OM]</sup>.

Cette partie vise à donner les principales caractéristiques de la zircone yttriée étudiée dans cette thèse. L'accent est donc mis sur la **zircone stabilisée dans sa structure cubique grâce à un dopage par l'yttrium**.

### 1. Structure et propriétés

#### a. Structure cristallographique

Plusieurs structures sont identifiées dans le diagramme de phases de la zircone pure. A température ambiante, la phase thermodynamiquement stable est monoclinique ( $P2_1/c$ ). Vers 1100°C apparaît la phase tétragonale ( $P4_1/nmc$ ). Une transition de phase vers une phase cubique  $Fm\bar{3}m$  est observée à partir de 2300°C environ, avant la fusion du matériau vers 2700°C. La variation de volume qui accompagne ces transitions de phase lors de cycles thermiques pose des problèmes pour une utilisation pratique du matériau (dilatation, fissuration, etc).

La zircone peut être dopée par différents cations di-, tri- ou tétravalents. En particulier, le dopage par l'yttrine ( $Y_2O_3$ ) conduit à la formation de solutions solides dans un large domaine. L'incorporation de l'yttrium modifie la structure et a pour conséquence de stabiliser à température ambiante les phases haute température de la zircone. Par exemple, un dopage de 2 à 8 % molaire d'yttrine permet de stabiliser partiellement (coexistence de phases) ou totalement la phase tétragonale. **A partir de 8 % molaire, une phase cubique pure peut être stabilisée à température ambiante.**

Une diminution de taille des cristallites permet aussi de méstabiliser à température ambiante la phase tétragonale de la zircone pure <sup>[GAR65JPC, NIT96NM]</sup>.

De nombreux diagrammes de phases pseudo-binaires ( $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ) sont proposés dans la littérature, mais il est difficile de discriminer les données selon les auteurs [YAS96SSI]. En effet, la phase cristalline observée peut dépendre de la méthode de préparation de l'échantillon, comme par exemple le pH de précipitation, des différents traitements thermiques subis, ou de la taille des grains formés. De plus certaines phases peuvent rester métastables pendant plusieurs mois avant d'évoluer vers la phase thermodynamiquement stable. Un exemple de diagramme de phases est présenté ci-dessous (Figure 46), qui est celui proposé dans le Handbook of Chemistry and Physics 2005, tiré de la référence [ROT95].

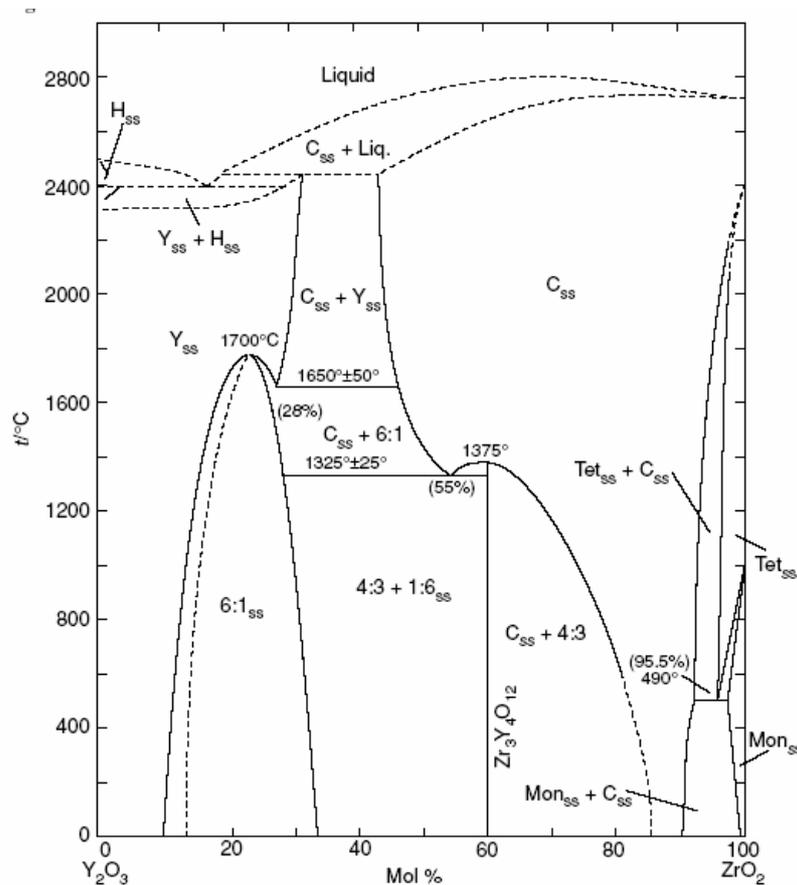


Figure 46 : Diagramme de phase du système d'oxyde binaire  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  montrant l'existence d'un large domaine de stabilité thermique de la phase cubique. ( $C_{ss}$  = phase cubique de la zircon de type fluorite ;  $Y_{ss}$  = phase cubique de l'yttrine ;  $Tet_{ss}$  = phase tétragonale de la zircon ;  $Mon_{ss}$  = phase monoclinique de la zircon ;  $H_{ss}$  = phase hexagonale de l'yttrine ;  $4:3$  = composé défini  $Zr_3Y_4O_{12}$  ;  $6:1$  = composé défini  $ZrYO_{11}$ ) [ROT95].

Pour un dopage supérieur à 8 % molaire une phase cubique de type fluorite avec le groupe d'espace  $Fm3m$  est formée, qui est thermiquement stable dans un large domaine de température allant de la température ambiante à la température de fusion du solide vers  $2700^\circ\text{C}$ . Cette stabilité présente un grand intérêt pour des applications dans des dispositifs mettant en œuvre des cycles thermiques avec des températures de fonctionnement élevées (réacteurs nucléaires, fours, moteurs thermiques, etc.). En particulier le solide dopé à 8 % (noté **8-YSZ**) est l'un des plus étudiés comme électrolyte solide dans les SOFC car il présente la conductivité ionique la plus intéressante tout en restant dans le domaine de stabilité de la phase cubique [CHE06CM, KUM07I].

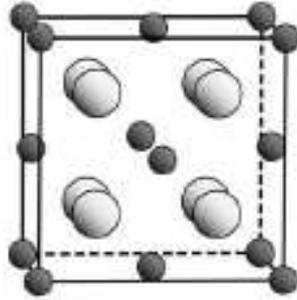


Figure 47 : Schéma de la structure cubique de type fluorite des solutions solides  $Y_2O_3-ZrO_2$  [SCH05AM].

Dans son domaine d'existence, la phase cubique  $(Zr,Y)O_2$  forme une solution solide dont le paramètre de maille augmente de façon linéaire avec la quantité d'yttrium suivant la loi de Vegard [ING86JACeS].

#### b. Dopage de la zircone par d'autres cations

De la même façon qu'avec l'yttrium, la stabilisation des phases cubique et tétragonale peut être obtenue par dopage de la zircone avec bien d'autres cations, chacun amenant une propriété spécifique au matériau. La zircone étudiée dans cette thèse est uniquement dopée à l'yttrium car nous avons souhaité étudier en premier lieu un matériau bien connu et versatile représentant un modèle de phase de zircone cubique stabilisée, et ce de façon à développer une méthodologie la plus générale possible. Cependant, l'idée sous-jacente est de pouvoir par la suite transposer ce système à un matériau dopé de différentes manières selon les propriétés recherchées et l'application visée. Quelques exemples d'autres dopants que l'yttrium, ainsi que leurs propriétés et applications sont rapportés ci-après.

#### *Actinides*

La zircone yttriée présente un intérêt dans le domaine du nucléaire en tant que matrice de transmutation. En effet, en plus de sa stabilité thermique et chimique, elle possède une faible section efficace de capture des neutrons et une bonne stabilité sous irradiation [DEG03JNM]. Par contre, sa faible conductivité thermique (2-3 W/m/K) est un désavantage dans le cas d'une telle application. La zircone yttriée présente également des propriétés intéressantes en terme de résistance à la lixiviation pour une utilisation comme matrice de confinement de radionucléides.

Des études ont montré que le remplacement partiel ou total de l'yttrium par de l'américium et/ou du curium permettait de former des solutions solides contenant de grandes proportions d'actinides trivalents [RAI01PNE], [RAI03JNM]. Stéphane Lemonnier a d'ailleurs développé dans sa thèse une synthèse sol-gel de zircone cubique co-dopée à l'yttrium et à l'américium de formule chimique  $Am_{0,155}Zr_{0,675}O_{0,17}O_{1,837}$  [LEM09].

#### *Lanthanides ou terres rares*

On retrouve dans la littérature de nombreux exemples de zircone dopée avec des terres rares. A partir de 10 % molaire, le dopage au praséodyme permet de stabiliser la phase cubique de la zircone, en y associant les propriétés de photoluminescence de  $Pr^{3+}$  [RAM08OM]. De même, des propriétés de luminescences peuvent provenir d'un dopage par  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ou

$\text{Sm}^{3+}$  [REI00JAC, SAV01JAC]. Le gadolinium peut aussi jouer le rôle de stabilisant de la phase cubique, ce qui permet de plus de diminuer la conductivité thermique du matériau pour des applications comme barrière thermique [LAK06JECeS]. D'autre part, un dopage par le scandium permet d'améliorer les propriétés de conductivité électrique du matériau [ZHA04MRB].

Dans le domaine du nucléaire cité précédemment, l'élaboration de matériaux à base d'actinides passe par un développement préalable de matériaux modèles, utilisant les cations lanthanides comme simulants non radioactifs des actinides afin de faciliter la mise en œuvre des expérimentations. En particulier, des zircons dopés par  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  comme simulants de l'américium ou du plutonium respectivement ont été développés [ROB04P, ROB07P, LEM09].

La métastabilisation des phases haute température est aussi observée lors du dopage par les cations divalents  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  [VAL01MRB], ce qui s'accompagne par ailleurs d'une diminution de la température de fusion du matériau. Dans le cadre de l'application aux membranes de nanofiltration, des zircons dopés au magnésium et présentant une grande surface spécifique (177 m<sup>2</sup>/g) ont été synthétisés [VAC97JMS].

## 2. Les méthodes de synthèse par chimie douce

D'une manière générale, la synthèse de zircone yttrée par chimie douce consiste à partir d'une solution contenant des précurseurs du zirconium et de l'yttrium mélangés de façon homogène, et à agir sur différents paramètres tels que le pH, la température ou la fraction d'eau, afin d'initier l'hydrolyse puis la condensation des cations métalliques de façon concertée.

Les exemples les plus courants de méthodes de synthèse par chimie douce conduisant à de **la zircone yttrée stabilisée dans la structure cubique** sont rappelés ci-après.

### a. A partir de précurseurs alcoxydes en milieu alcoolique

Les précurseurs de zircone utilisés sont des alcoxydes de zirconium de formule typique  $\text{Zr}(\text{OR})_4$ , R étant une chaîne alkyle. En présence d'eau, ces précurseurs sont hydroxylés pour former les groupements  $\text{Zr-OH}$  et l'alcool correspondant  $\text{R-OH}$ , ce qui est suivi de la condensation d'espèces polymériques du zirconium. Il est possible de modifier la réactivité de l'hydrolyse et de la condensation en jouant sur la formule de la chaîne alkyle (encombrement stérique). Dans un milieu eau-alcool, la constante diélectrique du solvant diminue avec la quantité d'alcool, et avec la température, ce qui diminue la solubilité des espèces et favorise la formation de particules.

Classiquement, la solution initiale est une solution d'alcoxyde de tetra-n-propoxyde de zirconium dans le propanol. Les alcoxydes de zirconium étant très facilement hydrolysables, de l'acétylacétone est souvent ajoutée afin de limiter cette réactivité et de permettre la formation d'un gel colloïdal dont la condensation est contrôlée, plutôt qu'une précipitation massive et rapide non maîtrisée. L'yttrium est le plus souvent introduit sous forme de nitrate d'yttrium (parfois synthétisé au préalable par dissolution de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans l'acide nitrique), soit dans la solution aqueuse d'hydrolyse, soit dans la solution contenant l'alcoxyde de zirconium, le solvant pouvant alors être un mélange eau-alcool pour faciliter la solubilisation de

l'yttrium. Les sols ou gels ainsi formés sont ensuite séchés, et une calcination à 350°C minimum est nécessaire pour obtenir le solide cristallisé, et éliminer les composés organiques.

Cette voie de synthèse est la voie privilégiée pour la préparation de couches minces supportées sur céramique pour l'application membranes <sup>[CHA99JMS, OKU96JMS]</sup>.

*b. A partir d'une solution des sels métalliques stabilisés*

La méthode de synthèse la plus courante consiste à préparer une solution aqueuse des sels métalliques de chlorure de zirconyle ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) et de nitrate d'yttrium ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) <sup>[ZHU05SSI]</sup>. Le zirconium peut également être amené sous forme de nitrate de zirconyle  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ . Par l'augmentation du pH, l'addition d'ammoniaque à cette solution permet d'initier l'hydrolyse et la condensation des cations métalliques sous forme d'un précipité gélatineux amorphe. Ce précipité est récupéré par filtration et les ions chlorures peuvent être éliminés par lavage à l'eau. La calcination du solide amorphe obtenu permet de former la zircone cristallisée.

Des variantes existent pour lesquelles le solvant est un mélange eau-alcool et du polyéthylène glycol est ajouté comme additif dispersant <sup>[KUU05JNCS, ZHA01CM]</sup>.

Il est à noter qu'en milieu non complexant, les espèces du zirconium et de l'yttrium en solution aqueuse ne se comportent pas de la même façon en fonction du pH. Aux pH acides, l'espèce majoritaire de l'yttrium est le cation  $Y^{3+}$  hydraté, et l'hydrolyse conduisant à la précipitation des espèces hydroxylées ne se produit qu'à partir d'un pH supérieur à 6. Le zirconium quant à lui, s'hydrolyse dès les pH acides et précipite sous forme d'espèces oxohydroxydes dès pH 3. Une augmentation de pH d'une solution aqueuse de sels d'yttrium et de zirconyle, conduit donc à la précipitation de deux phases distinctes à des pH différents. La démarche originale développée par Stéphane Lemonnier consiste à exploiter les propriétés complexantes de l'acétylacétone pour limiter l'hydrolyse du zirconium et la décaler dans la gamme de pH pour laquelle l'hydrolyse de l'yttrium est observée <sup>[LEM06]</sup>. Ainsi, un sol remarquable a pu être préparé, au sein duquel des espèces oxohydroxyde mixtes de zirconium et d'yttrium sont formées, et qui constitue un sol précurseur de zircone yttrée de choix.

*c. Gélification interne ou externe*

Dans la méthode dite de gélification interne, une solution aqueuse composée de nitrate de zirconium, de nitrate d'yttrium, d'urée et d'hexaméthylène tétramine (HMTA) est maintenue à froid (5°C), avant d'être injectée sous forme de gouttelettes dans une colonne remplie d'un fluide visqueux immiscible porté à 90°C environ (huile silicone) <sup>[ROB07P, ARI05JAC]</sup>. Sous l'effet de la température l' HMTA, voire l'urée, se décomposent, ce qui provoque une augmentation du pH qui initie l'hydrolyse puis la condensation des cations métalliques. Après gélification, les billes récupérées sont lavées, séchées puis calcinées pour obtenir des billes poreuses de zircone yttrée cristalline.

La gélification externe consiste à initier la gélification à partir de l'extérieur de la gouttelette par passage dans de l'ammoniac gazeux <sup>[BOU01PNE]</sup>. Dans ce cas, la solution initiale contient les cations métalliques et des additifs épaississants. Après passage dans le flux de  $NH_3$  gazeux, les gouttelettes continuent leur gélification dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

*d. Précipitation par complexation*

Dans ce cas, il ne s'agit pas d'hydrolyse-condensation mais plutôt de former un complexe insoluble mixte de zirconium et d'yttrium par ajout d'un complexant fort <sup>[ANA02]</sup>. Le solide organométallique est ensuite transformé en oxyde par calcination. La structure exacte du précipité n'est pas souvent définie de manière claire.

Un protocole typique consiste à ajouter à une solution des sels de chlorure de zirconyle et de chlorure ou nitrate d'yttrium, une solution aqueuse d'acide oxalique. Ce dernier complexe les cations métalliques et forme un composé insoluble, d'où la formation d'un gel <sup>[KUM07]</sup>. Ce gel est ensuite calciné pour éliminer l'oxalate et former l'oxyde mixte, qui cristallise à partir de 500°C.

Le même type de procédé est utilisé avec comme complexant l'acide citrique <sup>[ZHA04MRB]</sup>.

*e. Thermohydrolyse et synthèse hydrothermale*

La thermohydrolyse exploite le fait que l'hydroxylation et la condensation des espèces du zirconium peuvent être activées facilement par une augmentation de la température.

Dans les synthèses hydrothermales, la solution initiale est introduite dans un récipient fermé et étanche qui est alors chauffé à plus de 100°C. La pression augmente à l'intérieur du récipient et l'eau se trouve dans des conditions hydrothermales ( $T > 100^\circ\text{C}$ ,  $P > 1\text{bar}$ ). La constante diélectrique de l'eau diminue et ses propriétés de solvatation sont fortement modifiées <sup>[JOL94]</sup>. Ces conditions favorisent la formation de structures métastables. En jouant sur la durée et la température de la synthèse, il est possible de moduler le degré de cristallisation du solide et la taille des particules. Le taux de nucléation augmente avec la température. Plus la durée de la synthèse est grande, plus les particules sont cristallisées.

Des suspensions contenant un solide amorphe sont généralement engagées dans les conditions hydrothermales afin de former des particules cristallines <sup>[PAN01L, MEŠ06US, ZHU05SSI]</sup>. Par exemple, des synthèses de zircone yttrée cristallisée sont réalisées par introduction dans le récipient d'un gel de  $\text{ZrO}_2$  précipité et lavé préalablement, d'yttrine  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sous forme de solide cristallisé, et d'un « minéraliseur »  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  <sup>[DEL00JECeS]</sup>.

Les nanoparticules de zircone yttrée utilisées tout au long de cette thèse sont préparées par une synthèse hydrothermale remarquable développée par Stéphane Lemonnier <sup>[LEM06]</sup>, qui est décrite plus en détail dans la partie suivante.

*f. Intérêt des synthèses par chimie douce*

Les méthodes de synthèse d'oxydes mixtes par chimie douce permettent de former le solide à des températures bien plus basses que pour les procédés classiques de la métallurgie des poudres. En effet, même si la plupart des synthèses à température ambiante nécessitent une calcination pour former le solide cristallin, la cristallisation est observée entre 350 et 500°C, alors qu'il faut monter jusqu'à 1300°C pour former la zircone yttrée cubique par une méthode de mélange de poudres. L'utilisation de voies hydrothermales permet de former des solides cristallins pour des températures encore plus faibles, de l'ordre de 200°C. Ces nouvelles voies sont donc intéressantes car peu coûteuses en énergie.

D'autre part, ces voies liquides permettent de former des microstructures très différentes de celles obtenues à haute température pour lesquelles le grossissement des grains, le frittage et la diffusion solide interviennent. Ainsi, les tailles des cristallites typiquement formées après calcination à 500°C sont de l'ordre de 5 nm. Cette taille nanométrique des cristallites s'accompagne de propriétés très intéressantes. Par exemple, il a été montré que la conductivité de solides nanocristallins était d'un ordre de grandeur supérieure à celle de leurs équivalents microcristallins <sup>[LI07MSEB]</sup>. Ceci est attribué à un effet de conductivité de joints de grains <sup>[ZHA01CM]</sup>.

Enfin, la synthèse de nanoparticules colloïdales en solution donne accès à des solides ayant de grandes surfaces spécifiques de 100 à 200 m<sup>2</sup>/g, qui offrent de grandes potentialités pour des applications en catalyse, en nanofiltration, ou pour l'obtention de solides très poreux.

### g. *Choix de la méthode de synthèse utilisée*

Dans l'idée de synthétiser un solide composite zircone yttrée / pentoxyde de vanadium, la méthode de condensation de la zircone doit permettre de former la matrice de zircone tout en conservant la structure et les propriétés des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Au regard de la sensibilité des rubans à la force ionique, **les méthodes de synthèse de zircone mettant en œuvre des solutions chargées en ions sont proscrites** car la force ionique importante ferait flocculer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Or c'est le cas de la plupart des synthèses présentées précédemment. Une synthèse à partir de **précurseurs alcoxydes neutres**, comme dans le cas du composé à la silice <sup>[CAM03AFM]</sup>, paraîtrait convenable, mais comme il est détaillé plus loin (III.C. p 87), ces voies n'ont pas pu être développées du fait d'une réactivité des espèces moléculaires du zirconium avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et d'une réduction de l'oxyde de vanadium menant à une floculation en présence d'alcool. **Il ne semble donc pas possible de former directement la structure de la zircone in situ en présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**

C'est pourquoi, il a été choisi d'utiliser comme précurseur de la matrice de zircone des **nanoparticules déjà formées et cristallisées**. Ces nanoparticules sont synthétisées au préalable par une synthèse hydrothermale, puis dispersées dans l'eau pure. Il est prévu ensuite de condenser la matrice de zircone par simple évaporation du solvant. La synthèse et la caractérisation du matériau préparé et utilisé dans cette thèse sont décrites dans la partie suivante.

## 3. Solide synthétisé

Dans sa thèse, Stéphane Lemonnier a montré la formation spontanée d'un sol stable et monodisperse de particules colloïdales de quelques nanomètres, précurseur de zircone yttrée cubique. Pour cela, une solution est préparée, de composition et concentrations suivantes: [Zr<sup>4+</sup>] = [acac] = 0,1 mol/L – [Y<sup>3+</sup>] = [Nd<sup>3+</sup>] = 0,025 mol/L. La neutralisation de cette solution au pH optimal de 6-7 par une solution aqueuse d'ammoniaque permet de former des nanoparticules d'oxohydroxyde de zirconium très stables du fait d'une adsorption de cations trivalents Y<sup>3+</sup> en surface, ce qui augmente la charge et prévient l'agrégation <sup>[LEM09]</sup>. Dans le temps, ce sol s'opacifie puis gélifie de manière homogène après un mois.

Fraîchement préparé et mis en conditions hydrothermales (160°C), ce sol conduit à des nanoparticules de zircone yttrée cristallisées dans la structure cubique, qui se rassemblent dans le récipient par un mécanisme de synérèse (on observe un « flan » homothétique du récipient dans un surnageant limpide). Cette méthode de synthèse a été développée pour la préparation d'oxydes mixtes (Zr,Y,Nd)O<sub>2</sub> de structure cubique, comme étude préliminaire à la synthèse de matériaux contenant des actinides par des voies sol-gel. Dans ce cas, le néodyme introduit sert de simulant des actinides trivalents. La transposition aux matériaux d'actinides a pu être faite en remplaçant Nd<sup>3+</sup> par Am<sup>3+</sup> [LEM06P].

Le protocole de synthèse de zircone utilisé dans les présents travaux s'inspire largement de cette méthode hydrothermale. Pour simplifier le système et s'affranchir d'un effet spécifique du néodyme, le matériau est synthétisé avec uniquement l'yttrium comme cation trivalent, la concentration totale de cations trivalents restant constante. L'idée est de former un matériau très versatile (zircone stabilisée à l'yttrium dans sa forme cubique) en sachant qu'il est possible par la suite de remplacer au moins partiellement Y<sup>3+</sup> par Nd<sup>3+</sup> ou Am<sup>3+</sup> pour une application dans le domaine du nucléaire, voire par un autre lanthanide trivalent pour des applications plus diverses comme la préparation de matériaux luminescents.

#### a. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse est le suivant (un mode opératoire plus détaillé est proposé en annexe E, p 212).

Une solution aqueuse des sels métalliques de nitrate de zirconyle (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O) et de nitrate d'yttrium (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) est préparée avec les concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{Zr}] &= 0,1 \text{ mol/L} \\ [\text{Y}] &= 0,05 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

A cette solution est ajoutée de l'acétylacétone (acac) dans un rapport molaire Zr:acac = 1:1.

Le pH de cette solution est acide, il est ajusté jusqu'à une valeur proche de 7, pH limite de précipitation du solide dans ces conditions, par ajout lent d'une solution d'ammoniaque à 3 mol/L environ. Il est important de s'approcher le plus possible de pH 7 pour favoriser une meilleure intégration de l'yttrium dans le solide final, mais sans jamais dépasser cette valeur, car cela entraînerait une précipitation de solide. On obtient alors un sol relativement stable, qui gélifie de façon homogène au bout de quelques semaines.

Ce sol fraîchement préparé est introduit dans le support en téflon d'un autoclave (bombe Parr), et est alors soumis à des conditions hydrothermales dans un four à 160°C pendant trois jours. Dans les conditions hydrothermales, l'acétylacétone est dégradée, et les réactions d'hydrolyse et de condensation sont activées, ce qui conduit à une diminution du pH et à une nucléation de particules cristallisées. L'influence des paramètres de la synthèse hydrothermale (température et durée) n'a pas été étudiée ni optimisée plus particulièrement.

Après refroidissement, le récipient contient une phase solide constituée des nanoparticules rassemblées par synérèse sous forme de « flan » dans un surnageant limpide dont le pH est de l'ordre de 4 (Figure 48a). Un dosage par ICP-AES des ions du sol et du surnageant permet de montrer que tout le zirconium introduit se retrouve dans la phase solide,

alors que seulement 40 % environ de l'yttrium introduit dans le sol est incorporé dans le solide, et ce de manière très reproductible. La formule brute du solide ainsi préparé varie de  $Zr_{0.83}Y_{0.17}O_{1.915}$  (9.3 % molaire de  $Y_2O_3$ ) à  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$  (8.1 % molaire de  $Y_2O_3$ ) selon les synthèses.

Les particules ne sont pas cohésives et sont donc facilement redispersables dans l'eau. La plupart du surnageant est éliminé avec précaution et la phase solide introduite dans une membrane de dialyse CelluSep® (membrane tubulaire de cellulose régénérée à seuil de coupure 3500 Da). Les nanoparticules sont alors dialysées contre de l'eau ultrapure, renouvelée toutes les vingt quatre heures et ce cinq fois, afin d'éliminer les ions et les résidus de synthèse et de diminuer au maximum la force ionique du milieu (Figure 48b). La suspension concentrée récupérée est dispersée par l'action d'ultrasons (bac à ultrasons, 45 kHz) pendant 30 min. Une suspension légèrement trouble est ainsi obtenue, qui ne sédimente pas même après plusieurs semaines (Figure 48c).

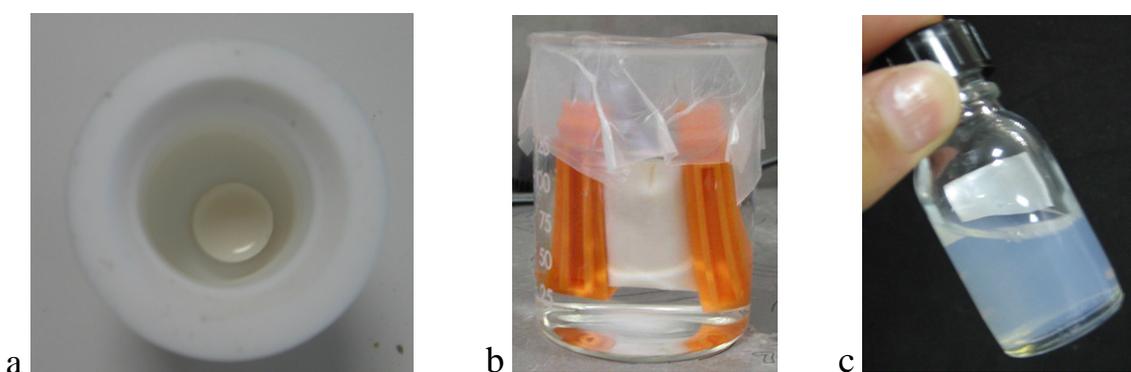


Figure 48 : Photos du « flan » formé par synérèse lors de la synthèse hydrothermale (a), de la dialyse des particules (b) et de la suspension stable dispersée aux ultrasons (c).

#### b. Caractérisation du matériau

##### *Structure cristalline (DRX)*

La structure cristalline du solide récupéré par séchage à 70°C de la suspension dialysée a été déterminée par diffraction des rayons X. Un exemple de diffractogramme est présenté en Figure 49. Comme attendu, la structure observée est la structure cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  de type fluorite.

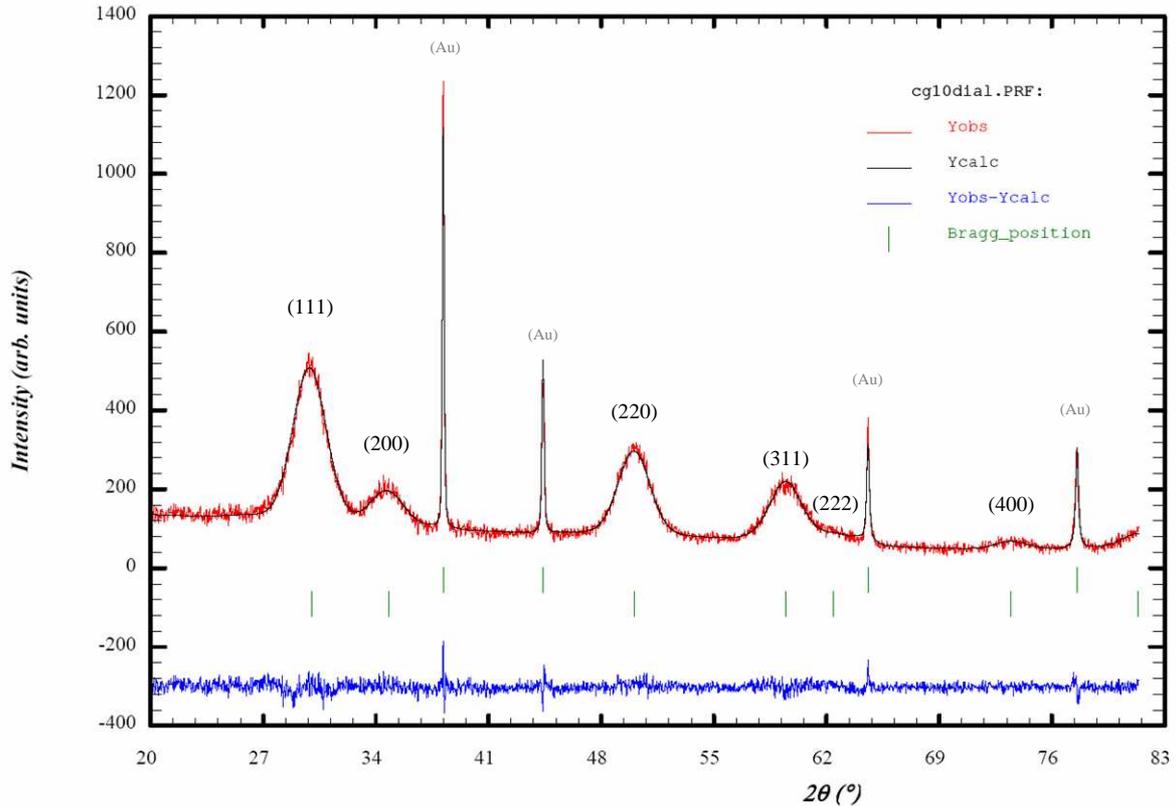


Figure 49 : Diffractogramme des rayons X du solide de zircone yttrée préparé par synthèse hydrothermale, après dialyse et séchage à 70°C, caractérisant une structure cubique  $Fm\bar{3}m$  avec  $a = 5,14 \text{ \AA}$ , cristallites de 35-40 Å (pics fins dus à l'étalon interne Au).

L'affinement de profil grâce au logiciel Fullprof <sup>[ROD90]</sup> permet de déterminer un paramètre de maille  $a$  variant légèrement entre 5,134 Å et 5,151 Å selon les synthèses (écart type typique de 0,002 Å), ce qui est en accord avec les valeurs couramment rencontrées dans la littérature pour un taux d'insertion du cation trivalent  $Y^{3+}$  correspondant à 8 à 12 % molaire de  $Y_2O_3$  <sup>[ING86JACeS]</sup>. L'élargissement des pics provient principalement d'une faible dimension des cristallites (longueur de cohérence des rayons X), ainsi que de causes instrumentales. Grâce à l'affinement fait par fullprof et en utilisant la méthode de Scherrer, il est possible d'évaluer la taille des cristallites qui est de l'ordre de 35 à 40 Å.

Il faut noter qu'il est très difficile de distinguer sur un tel diffractogramme la structure cubique d'une structure tétragonale. En effet, Les différences structurales entre les phases tétragonale et cubique sont faibles. La phase tétragonale dérive de la structure cubique moyennant l'allongement d'un des axes cristallographiques, et un déplacement des atomes d'oxygène par rapport à leur position idéale dans la structure fluorite <sup>[YAS94AC]</sup>. De ce fait, les pics théoriques sont très proches et l'élargissement dû à la faible taille des cristallites ne permet pas d'infirmer la présence d'une phase tétragonale. Cependant, aucun dédoublement de pics n'est observé après une calcination à 1000°C pour laquelle les pics sont beaucoup plus fins, et d'après les nombreux exemples de caractérisation de solide « 8-YSZ » dans la littérature, il est possible de conclure qu'il s'agit bien uniquement de la phase cubique stabilisée. De plus, la faible taille des cristallites tend à favoriser la stabilisation de la structure cubique, ce qui renforce cette conclusion.

### Surface spécifique (BET)

Une mesure de surface spécifique a été faite par adsorption d'azote sur une poudre obtenue par lyophilisation de la suspension dialysée, selon la méthode BET (Brunauer Emmett et Teller). La surface spécifique obtenue est de **150 m<sup>2</sup>/g**. En considérant des particules denses (5,95 g/cm<sup>3</sup>), cette surface correspond à des particules de taille monodisperse moyenne de 6,7 nm. Cette valeur est cohérente avec la taille observée en MET (voir ci-après) bien que légèrement supérieure. Ceci peut s'expliquer par une certaine agrégation des particules induite par un traitement thermique prolongé à 200°C préalable à la mesure d'adsorption d'azote.

### Analyses thermiques (ATG – ATD)

Des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle du solide séché à 70°C ont été réalisées de 25 à 1000°C avec un gradient de 5°C/min sous air. Elles sont présentées en Figure 50. Deux pertes de masse principales sont visibles. La première entre 25 et 250°C, endothermique, est attribuée à la perte de l'eau résiduelle du solide. La deuxième perte de masse est exothermique et se situe entre 250°C et 500°C principalement. Elle pourrait provenir de la deshydratation d'hydroxydes de surface résiduels et de la décomposition de résidus provenant de la synthèse tels que des résidus organiques d'acétylacétone piégés dans le solide et non totalement éliminés par la dialyse.

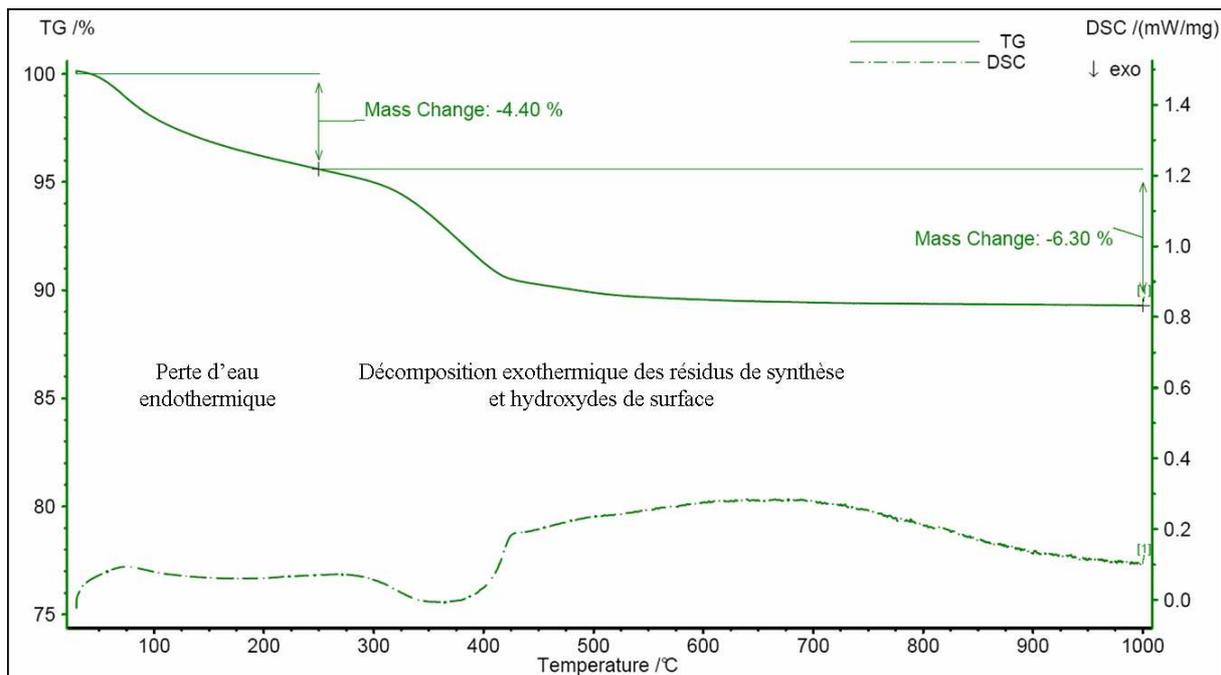


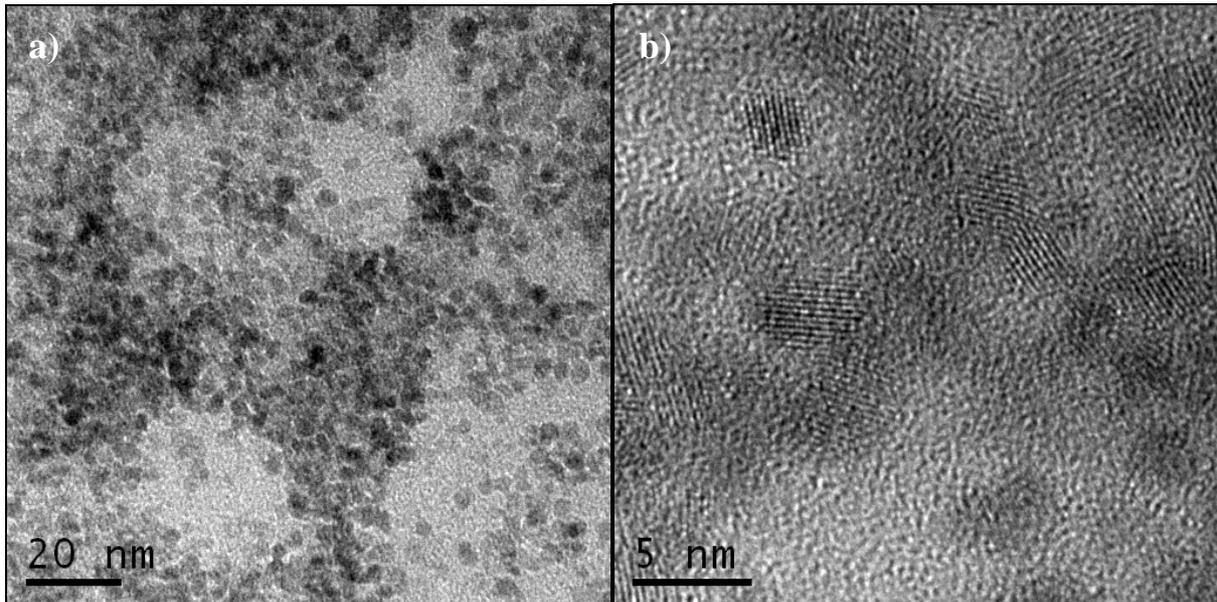
Figure 50 : Thermogramme du solide synthétisé par voie hydrothermale, après dialyse et séchage à 70°C.

### Microscopie électronique en transmission (MET)

Les nanoparticules au sein de la suspension de zircone yttrée ont pu être observées par microscopie électronique en transmission. Les échantillons sont préparés à partir d'une suspension obtenue comme décrit précédemment, et diluée à une concentration de 0,6 g/L de

solide. Une goutte de suspension aqueuse est déposée sur une grille de cuivre ayant préalablement reçu un dépôt de carbone amorphe non continu (« holey carbon ») et séchée à température ambiante.

Les micrographies obtenues révèlent bien la présence de nanoparticules plutôt sphériques et assez monodisperses en taille, de 3 à 5 nm (Figure 51). Bien que l'observation soit faite sur un état sec donc moins représentatif de l'état de dispersion dans la suspension, on remarque que les particules sont bien dispersées, et qu'il n'y a pas d'agrégats denses de particules. L'image haute résolution permet d'observer directement le réseau cristallin de la zirconite et montre que chaque particule est monocristalline. Ces données sont tout à fait cohérentes avec les tailles de cristallite obtenues en DRX, chaque cristallite étant en fait une particule isolée monocristalline.



*Figure 51 : Micrographie de la suspension de zirconite séchée à température ambiante (a), et image haute résolution (b).*

Plusieurs images à différents endroits de l'échantillon et à différentes échelles ont été acquises afin de s'assurer de leur représentativité. Elles sont présentées en annexe B, p 205.

Le cliché de diffraction électronique de l'échantillon a pu être indexé d'après une référence sur le silicium (110) (Figure 52). Les cercles de diffraction observés correspondent tout à fait aux distances inter-réticulaires attendues pour la structure cristalline de la zirconite yttrée.

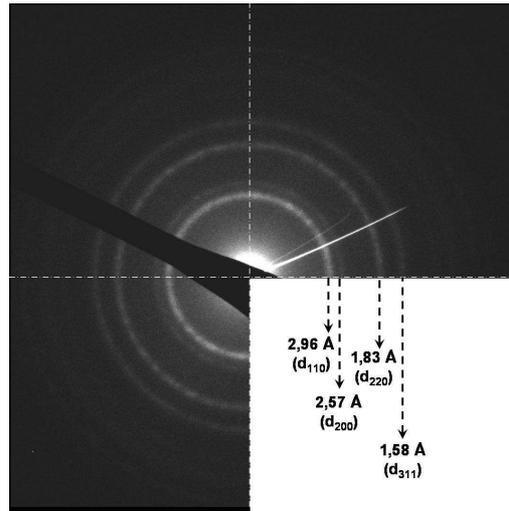


Figure 52 : Cliché de diffraction électronique de la suspension de zircone séchée à température ambiante, dont l'indexation correspond aux distances inter-réticulaires de la zircone yttrée cubique.

L'analyse chimique par EDX (energy dispersive X-ray) présentée en Figure 53 confirme la présence de zirconium, d'yttrium et d'oxygène dans l'échantillon. Le cuivre observé provient de la grille, le carbone et le silicium du dépôt de carbone préalable.

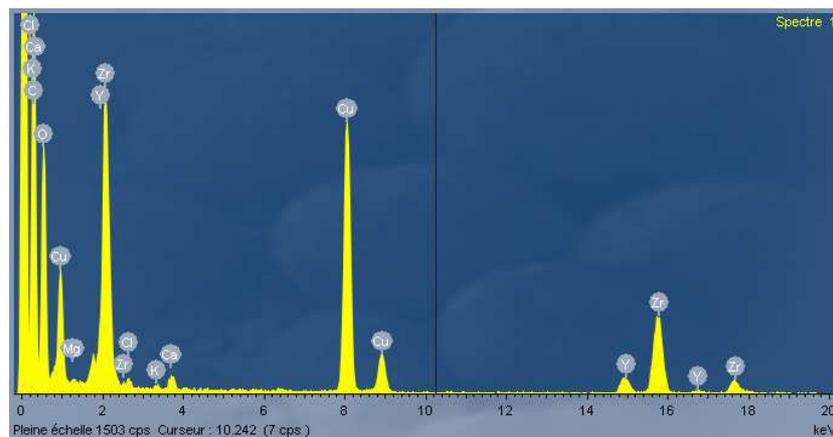


Figure 53 : Analyse chimique par EDX de l'échantillon de zircone yttrée déposée sur grille de cuivre recouverte de carbone.

### c. Propriétés de la suspension colloïdale

#### **Distribution de taille des particules (DLS)**

Des mesures de diffraction dynamique de la lumière (ou DLS pour Dynamic Light Scattering) ont été réalisées sur la suspension de nanoparticules de zircone obtenue après dialyse et dispersion aux ultrasons. Un exemple typique de distribution de taille de particules, exprimée en volume, mesurée sur les suspensions passées 30 min aux ultrasons, est présenté en Figure 54a.

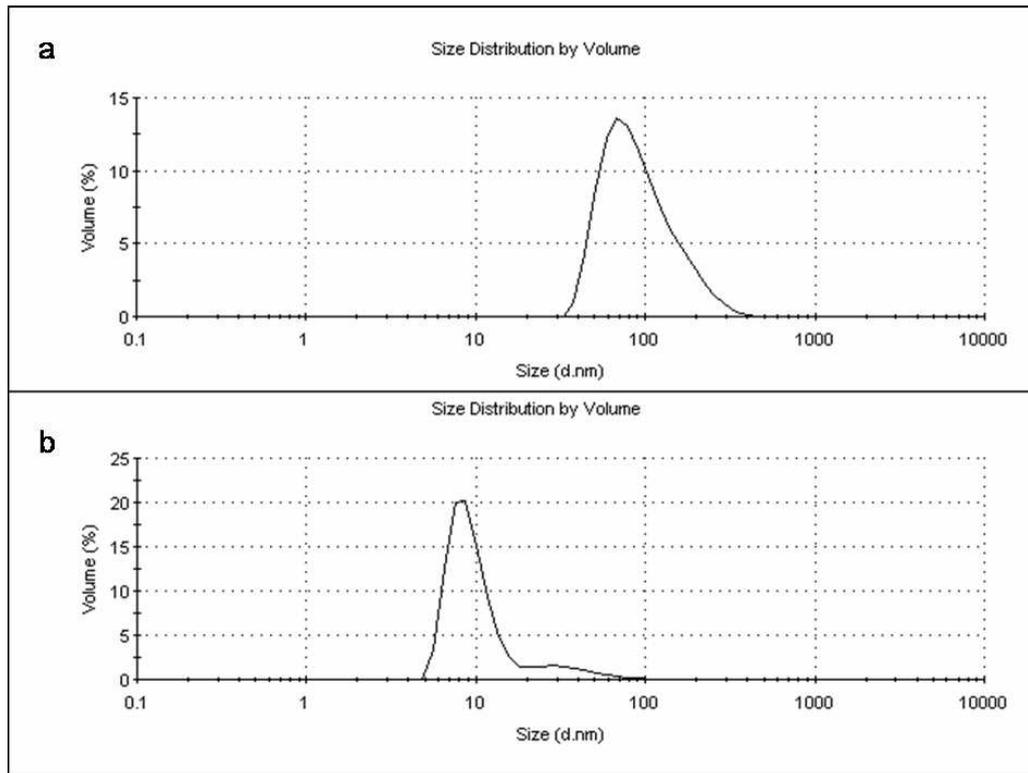


Figure 54 : Distributions de tailles de particules de zircone, en volume, mesurées par diffraction dynamique de la lumière, au sein de suspensions passées 30 min (a) ou 2h (b) aux ultrasons.

Les suspensions présentent une distribution de taille de particules polydispersive de 40 à 110 nm. Cette valeur, très supérieure à la taille observée en microscopie électronique est le signe d'une certaine agrégation des particules au sein des suspensions, qui est d'ailleurs la cause de leur aspect légèrement turbide. Cependant, un traitement plus poussé aux ultrasons (2h) permet de désagréger complètement les particules, et d'obtenir des suspensions totalement limpides. La distribution de taille alors mesurée en DLS est centrée autour de 10 nm (Figure 54b). Cette valeur est en accord avec les observations MET. En effet, le rayon observé en DLS ne correspond pas directement à la taille des particules mais à leur rayon hydrodynamique, qui prend en compte, en plus de la particule, l'ensemble du fluide qui se déplace avec la particule à savoir, la couche d'hydratation et les ions adsorbés (couche de Stern). Il est donc toujours plus important que le rayon observé en MET.

#### *Charge de surface (potentiel zêta)*

Les propriétés de surface des particules de zircone en suspension peuvent être estimées par la mesure du potentiel zêta. **Une suspension dans l'eau pure après dispersion aux ultrasons présente un potentiel zêta de +50 mV pour un pH de 4,5.** Cette valeur élevée du potentiel zêta explique la grande stabilité de la suspension. En effet, la charge de surface positive des particules induit une forte répulsion électrostatique qui stabilise la suspension vis-à-vis de l'agrégation, et de la sédimentation qui en résulterait.

Afin de caractériser pleinement le comportement de surface des particules, des mesures de potentiel zêta ont été effectuées à différents pH, pour une force ionique constante. Les échantillons sont préparés par dilution de la suspension dans des solutions aqueuses contenant NaCl et NaOH ou HCl, de manière à obtenir une gamme de pH tout en conservant une concentration de sel finale identique de  $10^{-2}$  mol/L en cation ou en anion. La

concentration de solide est de 0,6 g/L. Le pH considéré est celui de la suspension finale à l'équilibre. La viscosité prise en compte dans le calcul du potentiel zêta à partir de la mobilité électrophorétique est celle de l'eau. Il faut noter que certains échantillons sédimentent fortement du fait de la neutralisation de la surface qui favorise l'agrégation des particules. Dans ce cas, la mesure du potentiel zêta est faite sur le surnageant stable, il s'agit donc uniquement du potentiel des particules stables en solution. L'évolution du potentiel zêta avec le pH est représentée en Figure 55.

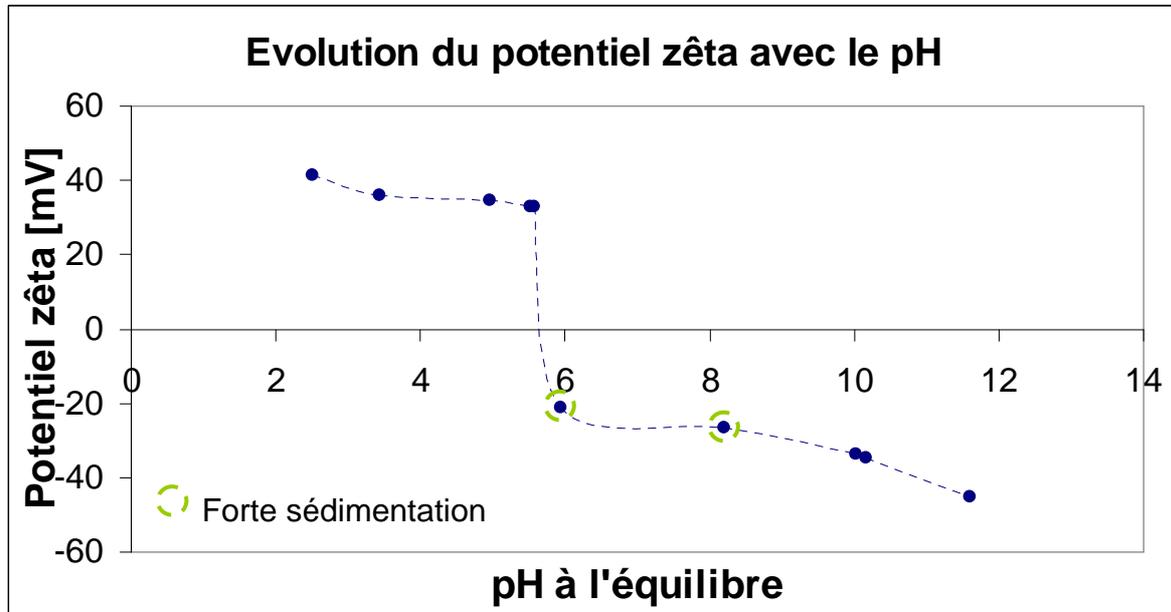


Figure 55 : Evolution du potentiel zêta de suspensions de nanoparticules de zircone yttrée en fonction du pH pour une force ionique de  $10^{-2}$  mol/L.

L'évolution observée est celle attendue, à savoir que le potentiel est positif pour les pH acides du fait de la protonation de la surface et de la présence de groupements  $M-OH_2^+$ , puis négatif pour les pH les plus basiques lorsque la surface est déprotonée et présente des groupements  $M-O^-$ . **Le point isoélectrique (PIE)**, pour lequel la surface des particules est globalement nulle, est obtenu pour **un pH de l'ordre de 6**. Ces observations sont en accord avec la littérature. En effet, les PIE varient de 6 à 9 selon les auteurs [GRE00JECeS, WAN07CI, WAN99JCIS, WEI99JACeS]. On peut noter que le PIE de l'yttrine est plus élevé, de l'ordre de 8,5 [PLA97JCIS].

#### d. Conclusion

La méthode de préparation mise en œuvre permet de former une suspension de nanoparticules de zircone yttrée dispersées et stabilisées par une forte charge de surface positive dans un milieu aqueux de très faible force ionique.

Cette voie de synthèse hydrothermale est tout à fait remarquable car elle permet d'obtenir en une seule étape des nanoparticules de zircone cubique parfaitement cristallisées, de 3 à 5 nm et monocristallines. La littérature regorge d'exemples de synthèses de zircone dont la taille de cristallite, définie par l'élargissement des pics de diffraction X, est de l'ordre de 5 nm. Néanmoins, aucune à notre connaissance ne montre des images de microscopie électronique permettant de conclure à des particules isolées monocristallines. D'autre part, la plupart des synthèses présentées nécessitent d'abord une étape de précipitation d'un gel

amorphe hydroxyde, suivie d'une filtration et d'un rinçage, l'obtention de particules cristallisées n'étant possible qu'après un traitement postérieur par calcination ou par les conditions hydrothermales. Au contraire, dans la synthèse utilisée ici, le sol préparé est directement introduit en conditions hydrothermales pour former les particules cristallisées, et ceci pour une température relativement basse de 160°C.

De telles particules de dimensions nanométriques et monocristallines suscitent un intérêt particulier. En effet, il est possible d'anticiper les propriétés particulières de ces matériaux comme une amélioration des propriétés thermiques <sup>[LIM08MSEA]</sup>, une conductivité électrique accrue <sup>[LI07MSEB, ZHA00APL]</sup>, voire des effets quantiques de confinements <sup>[PAN01JPC]</sup>.

#### **A retenir**

La voie de synthèse utilisée permet de former, par voie hydrothermale et sans passer par aucune étape sèche, une suspension de nanoparticules de zircone yttrée cubique (8/9-YSZ) monocristallines de l'ordre de 5 nm dispersées dans de l'eau pure. La suspension obtenue est stable, de pH 4,5 et de faible force ionique. Les particules ont une charge de surface positive, s'exprimant par un potentiel  $\zeta$  de l'ordre de + 50 mV.

## C. Interactions zirconne/ $V_2O_5$ : stratégie de préparation de l'hybride

Le but des recherches menées est de former un solide composite zirconne/ $V_2O_5$  au sein duquel le pentoxyde de vanadium est utilisé comme agent structurant grâce à son organisation particulière sous la forme de rubans. Il s'agit de tirer parti des interactions qui existent entre les rubans de  $V_2O_5$  en phase fluide, et qui sont responsables d'une auto-organisation anisotrope dans laquelle les rubans sont alignés, cet alignement pouvant être obtenu le long d'échelles macroscopiques par l'application d'un champ magnétique faible. Pour cela, il est nécessaire de former un sol mixte qui contienne à la fois un précurseur de zirconne et le pentoxyde de vanadium sous la forme de rubans dont l'organisation est maintenue.

Les deux parties précédentes ont permis de présenter les propriétés de chacun des matériaux considérés isolément. Dans l'idée de former un sol mixte, cette partie présente les interactions qui existent entre ces espèces, afin de déterminer la stratégie à mettre en œuvre pour la préparation d'un sol mixte stable, précurseur d'un solide composite organisé.

### 1. La zirconne et l'oxyde de vanadium dans la littérature

Une recherche bibliographique des composés contenant zirconne et oxyde de vanadium aboutit presque exclusivement aux études de catalyseurs à base de  $V_2O_5$  supportés sur zirconne. De ces articles, il ressort une très bonne affinité de  $V_2O_5$  pour la surface de la zirconne, avec une formation facile de liaison Zr-O-V, pour aboutir à des monocouches de  $V_2O_5$  en surface des catalyseurs de zirconne.

De plus ces études montrent que le vanadium s'incorpore via une réduction sous forme de  $V^{4+}$  dans la structure monoclinique de la zirconne, ce qui s'accompagne d'une diminution du volume de la maille du fait d'une différence de rayon ionique de 13 % entre  $Zr^{4+}$  et  $V^{4+}$  [ADA07JAC]. De la même façon, le vanadium (IV ou V) se substitue au  $Zr^{4+}$  en position octacoordinée dans la structure tétragonale de la zirconne. Une telle solution solide peut incorporer jusqu'à 5 % molaire de vanadium avant de ségréger [VAL01MRB].

Enfin, à partir de  $650^\circ\text{C}$ , on observe la cristallisation du composé défini  $ZrV_2O_7$  [SOH96JC, PIE04JC, MOH07JACeS].

### 2. Expériences préliminaires de synthèse de composé hybride zirconne yttrée - $V_2O_5$

#### a. A partir de précurseurs alcoxydes

Dans l'idée de préparer un solide composite  $ZrYO_2/V_2O_5$ , il a été envisagé d'utiliser comme précurseur de la matrice de zirconne des alcoxydes de zirconium introduits in situ dans une solution aqueuse contenant les rubans de  $V_2O_5$ . En effet, ces précurseurs étant des molécules neutres, aucune espèce chargée ne serait introduite, ce qui permettrait de limiter la force ionique du milieu, responsable d'une floculation des rubans de  $V_2O_5$ . Des tests préliminaires ont donc été effectués.

Le premier test simple consiste en l'ajout de tetra-n-propoxyde de zirconium sous agitation dans une solution aqueuse de  $V_2O_5$  de concentration  $8.10^{-2}$  mol/L. On observe une précipitation instantanée d'un solide blanc, *a priori* l'oxohydroxyde de zirconium, suivi d'une décoloration progressive de la solution, initialement rouge, qui est alors isotrope mais n'est plus biréfringente sous cisaillement. Cette expérience simple soulève deux problèmes majeurs. Tout d'abord, l'hydrolyse et la condensation des espèces du zirconium sont très rapides (bien plus que pour les espèces du silicium). Ceci amène une difficulté supplémentaire qui est celle de contrôler leurs cinétiques de façon à maîtriser la formation d'un solide composite homogène et monolithique. Ensuite, la décoloration de la solution et la disparition de la biréfringence sous cisaillement montrent que les rubans de  $V_2O_5$  initialement présents en solution évoluent selon une réaction chimique avec les espèces du zirconium, formant probablement un solide mixte zirconium/vanadium.

D'autre part des tests ont été réalisés en s'inspirant de protocoles de synthèse développés pour la synthèse de zircone yttrée par Pârvulescu <sup>[PAR01AC]</sup>. Il s'agit de solutions de tetra-n-propoxyde de zirconium dans l'isopropanol dans lesquelles sont ajoutés de l'acétylacétone afin de limiter la réactivité de l'alcoxyde de zirconium et de l'acide acétique pour ajuster le pH.

Différentes solutions contenant ou non de l'acétylacétone et/ou de l'acide acétique ont été mises en contact avec une solution aqueuse de  $V_2O_5$  de concentration  $8.10^{-2}$  mol/L, dans des proportions telles que la quantité d'isopropanol introduite soit inférieure à la valeur limite induisant une floculation de  $V_2O_5$ , déterminée précédemment (III.A.3.e, p 68).

Une floculation de  $V_2O_5$  est observée dans tous les cas, que la solution alcoolique contienne ou non de l'acétylacétone et/ou de l'acide acétique. De plus, certains mélanges gélifient très rapidement (en quelques secondes), et les gels obtenus sont inhomogènes (floculats de  $V_2O_5$  dispersés dans le gel blanc laiteux). Dans le temps, les floculats de  $V_2O_5$  disparaissent pour laisser place à un gel homogène dans lequel on peut supposer que le vanadium est incorporé au sein d'un solide mixte. Aucune biréfringence permanente ou sous cisaillement n'est observée.

Ces expériences préliminaires simples montrent que **les espèces moléculaires du zirconium sont réactives vis-à-vis de  $V_2O_5$** . Il apparaît donc très difficile de développer une synthèse de solide hybride zircone/pentoxyde de vanadium utilisant des précurseurs moléculaires du zirconium tout en conservant la structure des rubans de  $V_2O_5$ . Il a donc été envisagé d'effectuer une synthèse préalable de nanoparticules de zircone cristallisées, et de mettre celles-ci en présence de  $V_2O_5$  pour former un sol mixte.

#### *b. A partir de nanoparticules de zircone cristallisée par voie hydrothermale*

Le mélange d'une suspension de nanoparticules de zircone cristallisées dans de l'eau pure (synthèse décrite au chapitre précédent III.B.3.a, p 78) et d'une solution aqueuse de  $V_2O_5$  s'accompagne d'une floculation massive de  $V_2O_5$ . De plus, il apparaît un changement de couleur du rouge vers le vert puis une décoloration lente de l'ordre de la semaine. Bien sûr aucune biréfringence n'est observée. **La surface des nanoparticules de zircone**, tout comme les espèces moléculaires **est donc réactive vis-à-vis de  $V_2O_5$** .

En effet cela s'explique si l'on s'intéresse à la charge de surface des deux types de colloïdes mis en contact, à savoir les rubans de  $V_2O_5$  et les nanoparticules de zircone yttrée. Il a été montré dans la partie précédente que la suspension de zircone issue de la dialyse a un

pH de 4,5 et un potentiel zêta de l'ordre de + 50 mV d'où une surface chargée positivement pour les pH acides. Au contraire, les rubans de  $V_2O_5$  possèdent une charge linéaire de surface négative, qui s'exprime par un potentiel zêta de l'ordre de -50 mV. **Il existe donc entre ces deux types de colloïdes une attraction électrostatique forte.** Le pentoxyde de vanadium s'adsorbe en surface des nanoparticules, où il se réduit probablement d'après la couleur verte observée. La création de liaison Zr-O-V en surface pourrait expliquer la décoloration de la suspension dans le temps. Surtout, la structure sous forme de rubans de  $V_2O_5$  est détruite ce qui exclut la possibilité de former de cette manière le solide organisé envisagé.

Ces essais montrent qu'il n'est pas possible de conserver la structure des rubans et leur organisation en présence de composés du zirconium, que ce soient des précurseurs moléculaires ou des particules cristallisées. En effet, il existe à la fois une affinité chimique particulière avec ces composés mais aussi une interaction électrostatique avec les espèces oxyde de zirconium formées ou en formation. Afin de former un sol mixte stable contenant à la fois des nanoparticules de zircone yttrée et les rubans de  $V_2O_5$ , la stratégie envisagée consiste à **modifier les propriétés de surface des nanoparticules de zircone** afin d'introduire des interactions répulsives vis-à-vis de  $V_2O_5$ .

Avant d'exposer les différentes méthodes envisageables, le paragraphe suivant compare le système envisagé avec celui mis en œuvre par Franck Camerel dans la synthèse de solide hybride silice/ $V_2O_5$  <sup>[CAM01]</sup>, afin de comprendre les différences de comportement entre les composés du zirconium et ceux du silicium.

### 3. Comparaison avec le système $SiO_2/V_2O_5$

Dans la synthèse développée par Franck Camerel <sup>[CAM03AFM]</sup>, un solide hybride  $SiO_2/V_2O_5$  mésostructuré est formé par ajout de précurseur alcoxyde de silicium (tetraethoxysilane ou tétramethoxysilane) dans une solution aqueuse de  $V_2O_5$  sous agitation, suivi de l'évaporation lente du solvant à température ambiante. L'hydrolyse-condensation du précurseur de silice se produit au sein du mélange formant ainsi un gel de silice amorphe tridimensionnel qui emprisonne les rubans de  $V_2O_5$ . La cinétique de condensation est suffisamment lente pour former de manière contrôlée un solide monolithique homogène. Il a été montré qu'il était possible de former des monodomains macroscopiques au sein desquels les rubans sont alignés dans une même direction grâce à l'application d'un champ magnétique pendant l'évaporation du solvant.

Le point isoélectrique de la silice se situe vers pH 2, ce qui signifie que la silice en formation pendant l'hydrolyse-condensation de l'alcoxyde de silicium est très peu chargée voire négative aux pH acides d'existence des rubans de vanadium. Ceci explique pourquoi, d'un point de vue électrostatique, les rubans de  $V_2O_5$  coexistent avec la silice en formation sans être déstructurés.

D'autre part, en comparant les études de catalyseurs à base de  $V_2O_5$  supporté sur zircone et sur silice mésostructurée, une différence de réactivité de l'oxyde de vanadium vis-à-vis de ces deux types de surface est observée. En effet, il s'avère qu'il est plus difficile de former une monocouche de  $V_2O_5$  en surface de la silice qu'en surface de la zircone du fait d'une interaction plus faible entre les précurseurs de  $V_2O_5$  et les groupements silanols de surface. A l'inverse de la zircone, on observe la formation de cristallites de  $V_2O_5$  en surface de la silice avant la formation d'une couche uniforme <sup>[MUR06ACA]</sup>. Dans le cas de certaines

silices mésoporeuses, le vanadium ne serait d'ailleurs que piégé dans les pores, sans liaison chimique covalente avec la structure hôte, la formation des liaisons Si-O-V se faisant uniquement après calcination à 650°C [GON95MM].

De plus sur des catalyseurs formés d'un support de silice sur lequel de la zircone est dispersée préalablement au dépôt de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'affinité de V<sup>(V)</sup> est meilleure pour la zircone que pour la silice. Ceci peut s'expliquer par le fait que le silicium est moins électro-négatif que le zirconium, ce qui favorise la formation de Zr-O-V vis-à-vis de Si-O-V [GAO99L].

Il apparaît donc que la synthèse de silice structurée par les rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est permise grâce à une faible affinité à la fois chimique et électrostatique de ces derniers vis-à-vis des espèces oxyde de silicium.

#### 4. Conclusion sur le choix de la méthode de synthèse de l'hybride ZrYO<sub>2</sub> / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Au vu des faits précédemment exposés transparaît l'un des enjeux scientifiques majeurs de cette thèse à savoir la **coexistence au sein d'un sol particulaire mixte stable de deux types de colloïdes a priori incompatibles** et très différents en termes de forme et de charge : des particules sphériques de zircone yttrée chargées positivement et des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> chargés négativement. Pour accomplir cette stabilisation, il est envisagé de modifier la surface des nanoparticules de zircone de façon à rendre celles-ci compatibles avec l'existence des rubans dans le domaine de pH correspondant (pH < 3).

Différents types de modification de surface sont alors possibles :

- **Condenser une fine couche de silice** en surface des nanoparticules de zircone, formant ainsi des particules de type « core-shell ». De cette manière, le point isoélectrique des particules ne serait plus celui de la zircone de 6-7 mais celui de la silice vers pH 2-3, ce qui devrait permettre une absence d'interaction avec les rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme c'est le cas avec la silice. Cependant, cette voie nécessite un contrôle délicat des conditions de concentration et de pH du précurseur de silice afin favoriser la condensation d'une fine couche de silice en surface de la zircone tout en évitant la formation de particules de silice pure [PHI94L].
- **Greffer de manière covalente** en surface des particules de zircone une molécule qui apporte une charge négative et/ou un effet d'encombrement stérique de manière à induire une répulsion vis-à-vis des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Par exemple, il pourrait être envisagé de greffer un précurseur de type vinyltriméthoxysilane dont la fonction silane pourrait réagir avec les Zr-OH de surface pour former une liaison covalente Zr-O-Si, et la fonction vinylique terminale serait ensuite polymérisable pour assurer la stabilisation stérique. Cette méthode nécessite une bonne maîtrise des réactions de synthèse organique.
- **Adsorber en surface** des particules de zircone des molécules apportant une charge négative et/ou un effet d'encombrement stérique, comme par

exemple des polyelectrolytes. L'élimination par la suite de ces molécules organiques pouvant être envisagée par calcination.

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, c'est cette dernière option qui a été retenue.

En reprenant les restrictions dues à la stabilité limitée des rubans de  $V_2O_5$ , il s'agit donc de stabiliser une suspension de zircone ayant un **potentiel zêta négatif** dans un **domaine de pH inférieur à 3**, tout en conservant **une force ionique très faible**. L'additif stabilisant doit donc satisfaire les conditions suivantes : **s'adsorber** en surface de la zircone, **être chargé négativement** aux pH acides afin de diminuer le potentiel zêta, **être acide** de façon à diminuer le pH de la suspension sans ajout supplémentaire de sels afin de garder une force ionique la plus faible possible, et enfin ne pas être réactif avec  $V_2O_5$  (par réduction, complexation, etc.). Pour cela différents polymères acides ont été étudiés, leur influence sur la stabilisation de suspensions de zircone est détaillée dans la partie suivante. Il s'agit d'induire une répulsion qui soit à la fois électrostatique et stérique, d'où l'appellation de **stabilisation électrostérique**.



**Conclusion :**  
**Schéma de synthèse**  
**proposé et enjeux**  
**scientifiques**



Les parties développées précédemment ont permis de présenter les propriétés de chacun des matériaux considérés pour la préparation d'un solide hybride mésostructuré, à savoir la zircone yttrée et les rubans de  $V_2O_5$ , ainsi que d'appréhender leurs interactions.

En particulier, les expériences préliminaires ont révélé une affinité particulière de l'oxyde de vanadium pour les espèces moléculaires de zirconium, à l'origine d'une destruction des rubans de  $V_2O_5$  envisagés comme « template ». D'autre part, dans le domaine d'existence des rubans de  $V_2O_5$ , c'est-à-dire à pH acide (1-3), les deux types d'oxyde présentent des charges de surface opposées, ce qui entraîne une forte attraction électrostatique, également défavorable à la formation d'un sol mixte stable, précurseur de solide hybride.

Au vu de ces difficultés, la stratégie adoptée consiste à préparer un sol mixte colloïdal contenant à la fois les rubans de  $V_2O_5$  et des nanoparticules de zircone yttrée cristallisées dont la réactivité de surface est modifiée de manière à ne pas déstabiliser les rubans de  $V_2O_5$ . La condensation d'un solide hybride à partir de ce sol est ensuite envisagée par évaporation du solvant. Un schéma de synthèse du matériau hybride est ainsi proposé en Figure 56.

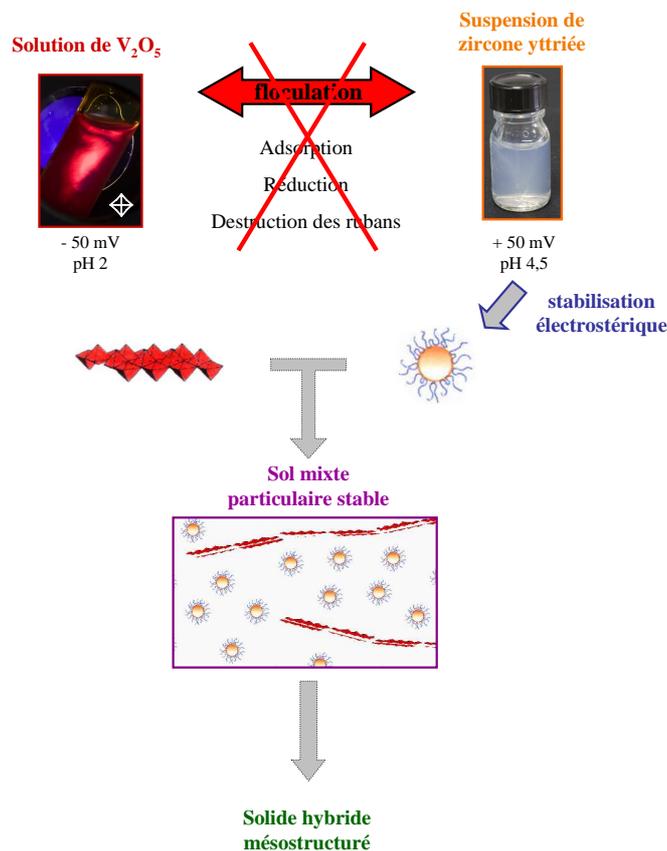


Figure 56 : Schéma de synthèse du matériau hybride envisagé

L'un des **enjeux scientifiques majeurs** de ces travaux apparaît ici, à savoir la **stabilisation au sein d'un même sol de deux types de colloïdes très différents** en termes de forme, de taille et de propriétés de surface. En effet, des rubans de  $V_2O_5$  de dimensions typiques 1 nm x 50 nm x 500 nm présentant une densité de charge linéaire négative

importante doivent être mis en présence de nanoparticules de zirconie yttrée sphériques de l'ordre de 5 nm possédant une charge de surface positive aux pH considérés.

La préparation d'un tel sol mixte stable nécessite au préalable une modification de surface des nanoparticules de zirconie yttrée de manière à stabiliser des suspensions dans les conditions d'existence des rubans, c'est-à-dire avec un **potentiel de surface négatif pour des pH acides et une force ionique faible**. Ceci qualifie un autre **enjeu scientifique important** de cette thèse qui est **d'étendre le domaine de stabilité de suspensions de zirconie de potentiel zêta négatif**, habituellement rencontré pour des pH supérieurs à 6, **vers des pH beaucoup plus acides** typiquement inférieurs à 3. Cet aspect présente un intérêt général également au-delà de l'application présente, comme par exemple dans le domaine des peintures ou dans tout domaine mettant en jeu des formulations d'oxydes colloïdaux.

L'objectif de préparation d'un matériau hybride zirconie/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nécessite donc deux réalisations intermédiaires, à savoir :

- la stabilisation d'une suspension de zirconie de potentiel zêta négatif pour des pH inférieurs à 3,
- la mise au point d'un sol colloïdal mixte de nanoparticules de zirconie et de rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ces réalisations font l'objet respectivement des chapitres I et II de la partie suivante, les caractérisations du matériau hybride étant présentées dans le chapitre III.

# **DEUXIEME PARTIE**

## **Réalisations expérimentales**



# **I. Stabilisation de suspensions colloïdales de zircone yttrée par l'ajout de polyélectrolytes**



Dans le but de préparer un sol mixte zircone/ $V_2O_5$  stable, la première étape envisagée est de mettre au point des suspensions de zircone ayant un potentiel zêta négatif aux pH acides d'existence des rubans de  $V_2O_5$ . Pour cela l'ajout de polyélectrolytes acides à des suspensions de zircone est une option intéressante, les polyélectrolytes pouvant amener à la fois une stabilisation électrostatique et stérique, et éventuellement servir d'agent d'aide au séchage des solides pour limiter leur fracturation. Afin d'identifier des formulations de suspensions {zircone + polymère} susceptibles de présenter les propriétés adéquates pour la mise en contact avec les sols de  $V_2O_5$ , l'effet de l'ajout de différents polyélectrolytes sur des suspensions de zircone a été étudié.

Les travaux présentés dans cette partie concernent donc **uniquement l'étude de la stabilisation de suspensions de zircone par différents polyélectrolytes**. Celle-ci présente un intérêt particulier indépendamment de l'application visée ici, à savoir la mise en contact de ces suspensions avec les sols de  $V_2O_5$ . Les conditions d'obtention d'un sol mixte sont traitées dans le chapitre suivant.

Il s'agit dans ce chapitre de comprendre **les mécanismes d'adsorption des polyélectrolytes en surface de la zircone en fonction de leurs propriétés d'acidité, de charge, et de masse moléculaire**. Les paramètres d'intérêts sont le **pH, le potentiel zêta et la quantité de polymère adsorbé et libre**. Dans l'idée de la mise en contact avec  $V_2O_5$ , les études ne sont pas réalisées à force ionique rigoureusement constante, mais plutôt à la force ionique la plus faible possible.

## A. Stabilisation de suspensions d'oxyde par des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes les plus largement étudiés pour la stabilisation de suspensions d'oxydes sont les polymères de type **polyacrylate (PAA) ou polyméthacrylate (PMAA)**, sous la forme de sels de sodium ou d'ammonium. Ceux-ci permettent la stabilisation de suspensions d'oxyde pour des applications diverses à des **pH de l'ordre de 5 à 7**, avec un potentiel zêta résultant négatif. L'utilisation de polymères présentant des fonctions acide fort tels que le poly (styrène sulfonique) (PSS) est très rare dans ce domaine d'application [HOR07JCIS].

Des suspensions d'oxyde peuvent également être stabilisées avec des potentiels zêta positifs par l'utilisation de polymères présentant des fonctions amines tels que la poly (allyl amine) (PAH) ou le poly (ethylene imine) (PEI) peuvent être utilisés [HOR07JCIS, WAN99JCIS].

Les différentes publications dans ce domaine sont difficilement comparables entre elles car les tailles de particules étudiées varient de la dizaine de nanomètres au micron et sont parfois exprimées uniquement à travers leur surface spécifique. Les concentrations des suspensions, exprimées en pourcentage massique, gramme par litre ou encore pourcentage volumique sont aussi très variables.

Dans le cas des polyacrylates ou polyméthacrylates, les masses moléculaires des polymères utilisés s'échelonnent entre 3500 Da et 100 000 Da, les plus gros étant généralement utilisés dans le but de flocculer la suspension plutôt que de la stabiliser (pour la dépollution d'effluents) [MAC06JCIS]. Ces études s'intéressent principalement à **l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH** [SUN99JECeS, SAN98CSA, SHO00JECeS] et n'étudient que rarement

les isothermes d'adsorption <sup>[MAH03JECeS, PET00JCIS]</sup>. Pour ces types de polymère, il est montré que l'adsorption augmente lorsque le pH de la suspension diminue. Dans le cas présent, l'évolution des propriétés des suspensions n'est pas étudiée en fonction du pH, car le but est de toute façon de former **des suspensions uniquement à pH acide**. Le pH des suspensions étudiées est donc celui résultant de l'ajout du polymère acide à une suspension de zircone dans l'eau pure, toute introduction de sel supplémentaire étant évitée.

## B. Polymères acides carboxyliques et sulfoniques étudiés

Dans l'optique de former des suspensions de zircone à pH acide et stabilisées par une charge négative tout en conservant une force ionique minimale, les polymères choisis sont des polyélectrolytes acides, qui sont ainsi chargés négativement et apportent une acidité aux suspensions sans ajout d'ions supplémentaires.

Afin d'appréhender les propriétés des suspensions de zircone selon l'acidité du polymère ajouté, les études ont été menées pour quatre polymères d'acidité croissante dans l'ordre suivant :

- un acide faible, **l'acide polyacrylique** de masse moléculaire  $M_w \sim 5\ 000$ , nommé **PAA**.
- deux **copolymères de l'acide styrène sulfonique** (acide fort) **et de l'acide maléique** (acide faible) dans les rapports molaires 1:1 et 3:1, nommés respectivement **PSSMA 1:1** et **PSSMA 3:1**, de masse moléculaire  $M_w \sim 20\ 000$ .
- un acide fort, **l'acide polystyrène sulfonique** de masse moléculaire  $M_w \sim 75\ 000$ , nommé **PSS**.

Les formules chimiques sont présentées en Figure 57.

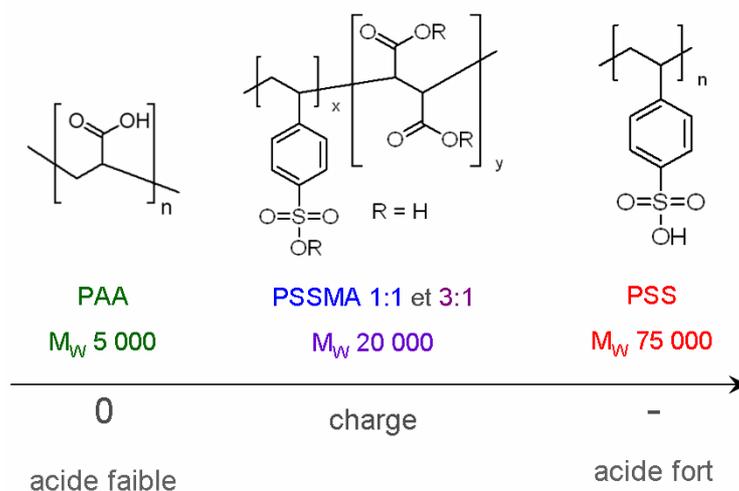
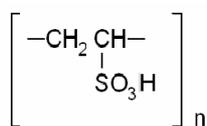


Figure 57 : Formules chimiques et masses moléculaires des polyélectrolytes étudiés, l'acide poly (acrylique) (PAA), les copolymères de l'acide styrène sulfonique et maléique (PSSMA) et l'acide poly (styrène sulfonique) (PSS).

Il s'agit des masses moléculaires disponibles dans le commerce, qui ne sont donc pas optimisées pour l'étude présente et diffèrent selon les polymères. Cependant, on peut noter que la variation de taille des polymères du fait de leur masse moléculaire évolue dans le même sens que celle due à leur charge : le PAA étant moins chargé adopte une conformation plus globulaire et c'est aussi celui dont la masse moléculaire est la plus faible, alors que le PSS totalement déprotoné, donc le plus chargé, a une conformation plus gonflée de par les répulsions électrostatiques entre fonctions sulfonates, et c'est aussi celui ayant la masse moléculaire la plus importante.

Un autre polymère acide fort, l'**acide poly (vinyl sulfonique)** nommé **PVS** a également été étudié (Figure 58). Son acidité et donc sa charge sont comparables à celles du PSS, mais sa masse moléculaire est beaucoup plus faible, de 5 000, plutôt comparable à celle du PAA.



**PVS**

**M<sub>w</sub> 5000**

Figure 58 : Formule chimique et masse moléculaire de l'acide poly (vinyl sulfonique) utilisé (PVS)

Dans le cas des PSSMA et du PVS, les composés ne sont pas disponibles sous forme acide, mais sous forme de sel de sodium. Ils sont donc préalablement protonés par échange du cation Na<sup>+</sup> par H<sup>+</sup> sur résine échangeuse d'ion de type DOWEX 50W-X2. L'efficacité de l'échange est estimée par dosage de la concentration résiduelle en sodium par ICP-AES. L'échange d'ions est renouvelé si nécessaire. Le PAA et le PSS sont fournis directement dans leur forme acide, avec pour le PAA une spécification maximum en sodium de 0,5 % massique. Aucune spécification n'est indiquée pour le PSS. Ces deux polymères ont été utilisés sans purification préalable. Le dosage des ions Na<sup>+</sup> a néanmoins été effectué. Les quantités de sodium résiduelles des solutions mères utilisées sont regroupées dans le **Tableau 2**. On remarque qu'une faible quantité massique de sodium peut en fait correspondre à une proportion molaire de fonctions sous forme sodium par rapport aux fonctions totales assez importante, notamment dans le cas du PSS.

Polymère	% massique Na <sup>+</sup>	% molaire de fonctions sous forme sodium
<b>PAA</b>	0,8 %	2,5 %
<b>PSSMA1:1</b>	0,02 %	0,11 %
<b>PSSMA3:1</b>	0,05 %	0,26 %
<b>PSS</b>	0,3 %	12 %
<b>PVS</b>	0,2 %	1 %

Tableau 2 : Quantités résiduelles de sodium dans les solutions mères de polymère utilisées, en pourcentage massique et en pourcentage de fonctions sous forme sodium par rapport au total des fonctions acides.

Les masses moléculaires annoncées par le fournisseur sont très approximatives et n'ont pas pu être mesurées au laboratoire. De plus, s'agissant de composés polydisperses, la masse moléculaire moyenne en nombre est différente de la masse moléculaire moyenne en masse. Afin de s'affranchir des erreurs provenant de ces approximations, **toutes les concentrations d'essai sont exprimées en g/L**, ce qui permet de raisonner tant en masse de polymère qu'en masse de monomère.

La masse molaire du monomère étant connue de façon précise, il est possible de déterminer des concentrations de « fonctions acides » en mol/L sans jamais faire intervenir dans les calculs la masse moléculaire estimée du polymère. Les polymères ayant non seulement des masses moléculaires différentes mais aussi **des monomères de masses molaires différentes**, les comparaisons des résultats pour les différents polymères sont faites en terme de **concentration de fonctions acides en mol/L**. Pour chacun des polymères, la masse molaire d'un « monomère » contenant une fonction acide est donnée dans le Tableau 3, en prenant en compte une moyenne pondérée des masses molaires de chacun des monomères dans le cas des copolymères PSSMA, et le pourcentage résiduel de sodium.

Polymère	Masse molaire "monomère" considéré (g/mol)
PAA	72,61
PSSMA 1:1	100,12
PSSMA 3:1	133,80
PSS	186,91
PVS	108,35

Tableau 3 : Masses molaires des « monomères » considérés comme unités contenant une fonction acide, pour les différents polymères ou copolymères utilisés.

**Remarque :**

D'autres composés tels que des acides moléculaires (en particulier l'acide squarique et l'acide mellitique) et un polymère hydrophile de type poly (oxy éthylène), ont également été étudiés dans l'idée d'une stabilisation des suspensions de zircone. N'ayant pas marqué un intérêt particulier dans le cadre de l'application présente, les résultats concernant ces composés ne sont pas présentés ici mais sont mentionnés en annexe (Annexe D, p 210).

## C. Méthodes expérimentales

Pour chaque polymère, une série d'échantillons est préparée pour lesquels la concentration totale de zircone est constante, et la concentration de polymère ajouté croissante (Figure 59). Dans tous les résultats présentés ci-après **la concentration de zirconium est fixée à 0,025 mol/L**, ce qui correspond à environ **3 g/L de zircone yttrée**.

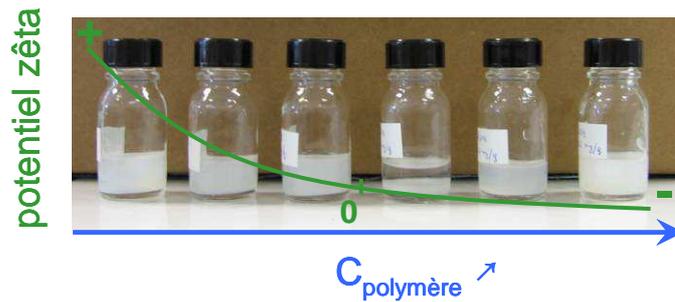


Figure 59 : Exemple d'une série de suspensions de zircone, de concentration de zircone fixée, contenant des concentrations de polymère croissantes, pour lesquelles le potentiel zêta diminue de valeurs positives vers des valeurs négatives, en passant par un état instable pour lequel la suspension sédimente totalement.

Pour chaque échantillon, des mesures de **pH**, de **potentiel  $\zeta$** , et de **quantité de polymère adsorbé** en surface des particules sont effectuées. Leur évolution est tracée en fonction de la quantité de polymère ajoutée.

## 1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés à partir de solutions mères de polymère dissous dans de l'eau ultra pure et de suspensions de nanoparticules de zircone dont la synthèse est décrite en première partie III.B.3, p77.

La suspension mère de zircone est préalablement diluée par la quantité d'eau nécessaire calculée d'après la concentration finale voulue, puis la solution mère de polymère est ajoutée rapidement sous agitation magnétique forte. La suspension est laissée sous agitation magnétique pendant une nuit au moins.

L'ordre d'ajout est important car le fait d'ajouter un polymère chargé négativement sur des particules de zircone chargées positivement implique la formation au moins transitoire d'espèces non chargées qui peuvent alors coaguler de manière forte. Si les particules sont coagulées (dans un « puits de van der Waals ») il peut être très difficile de les séparer de nouveau, même par l'ajout supplémentaire de charges.

En préparant les échantillons de cette manière, au moment de l'ajout de polymère, la forte **concentration locale** de polymère (au sein de la goutte ajoutée) pour une concentration faible de zircone (dispersée dans tout le volume), favorise une adsorption importante de polymère conduisant à une inversion de charge en traversant rapidement la zone d'état instable, ce qui permet de limiter la floculation lors du mélange.

## 2. Mesure de potentiel zêta

Le potentiel zêta des échantillons est estimé par des mesures électrocinétiques (NanoZS Malvern, technique présentée en annexe G, p 217).

Lorsque les échantillons présentent une forte sédimentation, la mesure est réalisée sur le surnageant stable. Pour les échantillons très turbides une mesure peut être faite en diluant

l'échantillon dans son propre surnageant de manière à ne pas modifier les conditions du milieu.

La viscosité prise en compte dans les calculs est ajustée postérieurement aux mesures, en considérant comme viscosité du **milieu dans lequel se déplacent les particules**, celle des solutions pures de polymère de concentration identique à la concentration de polymère libre (non adsorbé) dans les suspensions. Cette dernière est obtenue grâce aux isothermes d'adsorption (présentées plus loin).

La correction de viscosité par rapport à la viscosité de l'eau pure n'a en fait une influence significative que pour le PSS dont la masse molaire est plus importante, et pour les copolymères PSSMA de masse molaire intermédiaire aux plus grandes concentrations de polymère libre (à partir de 1 g/L en solution).

**Remarque :**

Parallèlement aux mesures de potentiel  $\zeta$ , le même appareillage peut être utilisé pour des mesures de taille des particules par diffraction dynamique de la lumière. Cependant, l'ajout de polymère induit une certaine agrégation des particules et augmente la polydispersité de la suspension. Par conséquent, les mesures effectuées ne sont pas suffisamment reproductibles ni représentatives des tailles des particules isolées recouvertes d'une couche de polymère d'épaisseur donnée. Pour obtenir des mesures de taille exploitables, il aurait été nécessaire de filtrer les échantillons et d'optimiser leur dispersion (par l'utilisation d'ultrasons par exemple), d'une manière reproductible et comparable pour les différents échantillons. Cependant, un tel traitement pourrait modifier les concentrations des suspensions ainsi que l'état d'adsorption du polymère. Les échantillons étant ensuite utilisés pour d'autres mesures expérimentales, ce traitement n'est donc pas souhaité.

### 3. Détermination des isothermes d'adsorption par ATG

Afin de comprendre et d'interpréter le comportement d'adsorption des différents polymères à la surface des particules de zircone, les quantités de polymère adsorbé sont mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG).

Pour cela, les suspensions sont centrifugées de 4 000 à 10 000 tr/min, pendant quelques dizaines de minutes à une heure selon leur stabilité. Le surnageant est prélevé, et le fond de centrifugation est séché à l'étuve à 50°C. Le solide ainsi récupéré est caractérisé par ATG, sous air de 25 à 1000°C avec une rampe de 5°C/min.

Les pertes de masse mesurées sur les thermogrammes donnent alors directement accès à la **masse de polymère adsorbé par gramme de zircone**. Cette valeur peut être légèrement surestimée du fait d'une certaine concentration de polymère dans le solvant résiduel du fond de centrifugation. La zircone « nue » présentant une certaine perte de masse entre 25°C et 500°C, le calcul de la quantité de polymère présente est effectué en considérant un pourcentage de perte de masse de la zircone « nue » constant pour un même lot de synthèse. Les thermogrammes typiques obtenus dans le cas du PAA ou d'un polymère soufré sont présentés en Figure 60, conjointement au thermogramme d'un solide obtenu par évaporation d'une suspension de zircone « nue ». Dans le cas du PAA, le polymère est totalement décomposé au dessus de 500°C, alors que pour les polymères soufrés (PSS, PSSMA, PVS),

une perte de masse supplémentaire, probablement due à des résidus soufrés, se produit entre 700 et 1000°C.

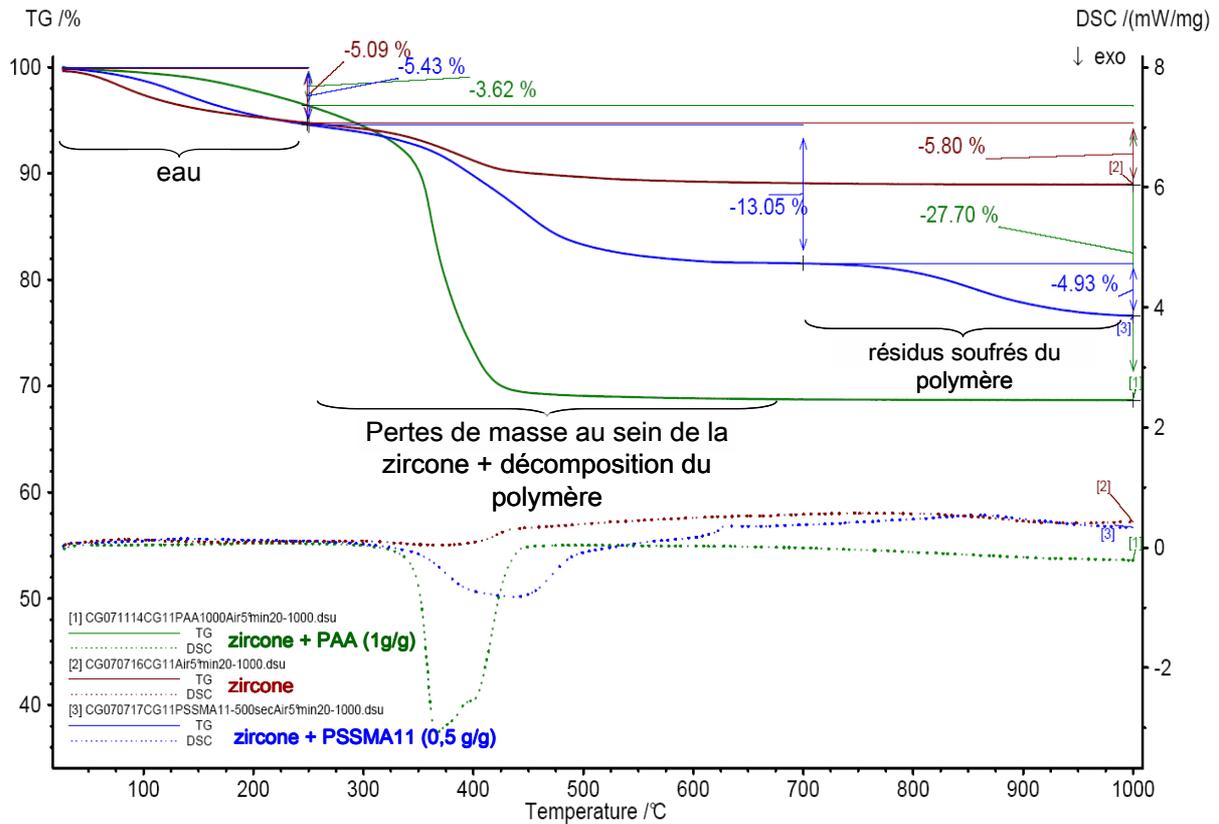


Figure 60 : Thermogrammes des fonds de centrifugation de suspensions de zircone stabilisées par 1 g/g de PAA (vert) ou 0,5 g/g de PSSMA 1:1 (bleu), et d'un solide de zircone hydratée séchée dans les mêmes conditions (rouge foncé), et courbes d'analyse thermique différentielle correspondantes (pointillés).

## D. Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, les résultats des mesures de potentiel  $\zeta$ , de pH et d'adsorption sont présentés pour chaque polymère en fonction de la quantité de polymère ajoutée exprimée **en masse de polymère par gramme de zircone**. Ces résultats sont traités pour être comparés entre eux et discutés dans la partie suivante.

### 1. Etude de l'acide poly (acrylique) (PAA)

L'évolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PAA peut être observée sur la Figure 61. On note une diminution du potentiel  $\zeta$  avec l'ajout de PAA, qui atteint des valeurs négatives à partir de 200 mg/g, ce qui montre une **adsorption spécifique du polymère en surface des particules de zircone**. Cependant le potentiel  $\zeta$  minimum atteint à peine -30 mV, valeur considérée comme limite pour former une suspension stable. En effet, à ces pH, le PAA n'est presque pas dissocié <sup>[PET00JCIS, LAG06EPJ]</sup> et ne permet donc pas d'apporter une charge négative suffisante. A partir de 500 mg/g, l'ajout supplémentaire de

polymère n'a pas d'influence significative sur le potentiel  $\zeta$ . Le pH diminue légèrement avec l'ajout de polymère mais reste supérieur à 3 même pour des ajouts de 4,5 g/g, car le polymère est un acide faible (pKa 4,5-5).

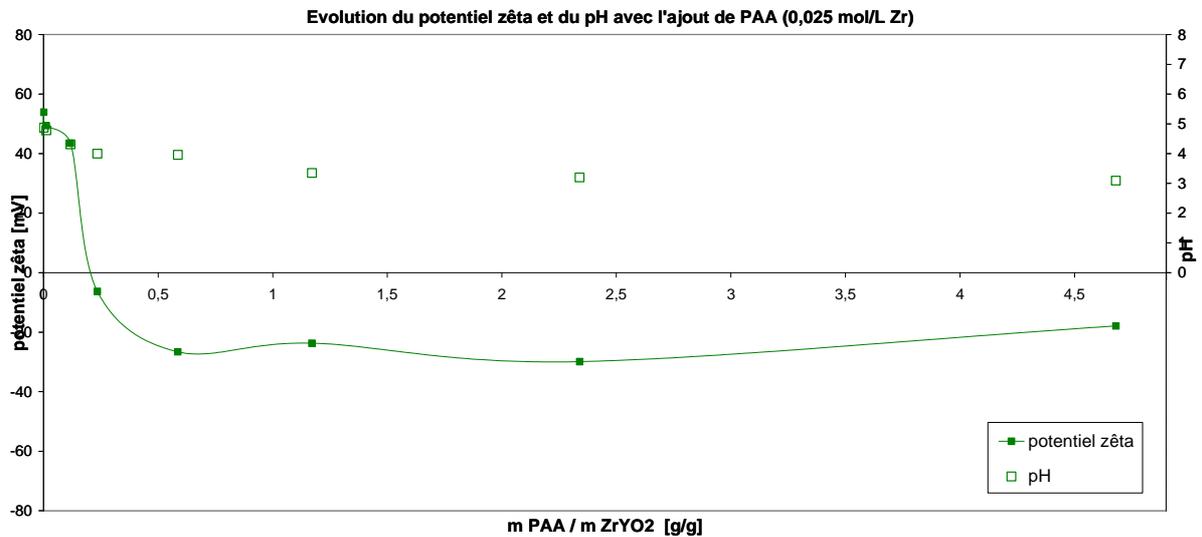


Figure 61 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PAA à une suspension de zircone à 3g/L.

L'isotherme d'adsorption du PAA sur les nanoparticules de zircone yttrée est présentée en Figure 62. Un comportement de type Langmuir est observé, avec l'atteinte d'un plateau pour des adsorptions de l'ordre de 470 mg/g.

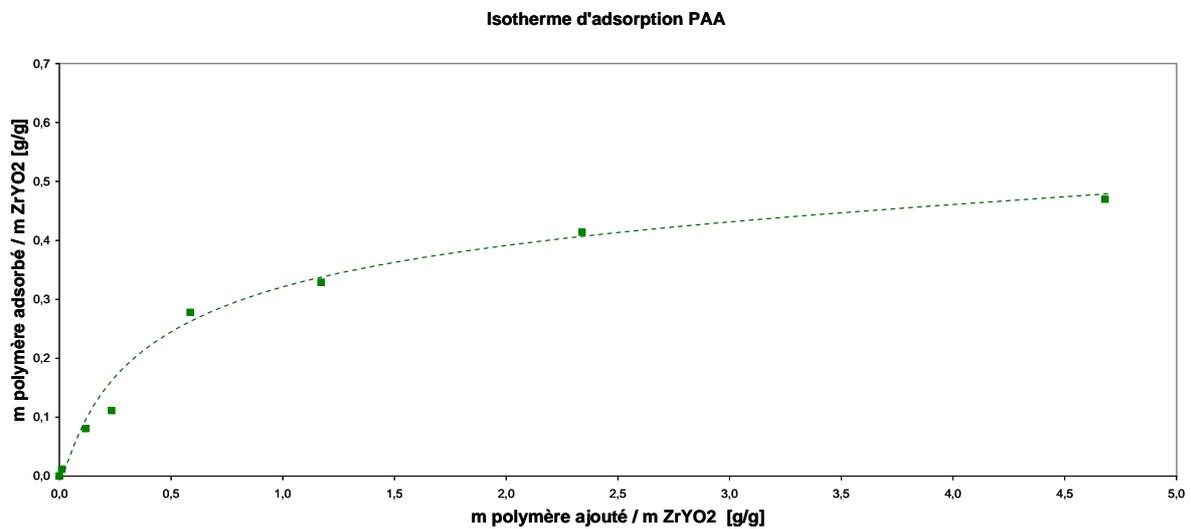


Figure 62 : Isotherme d'adsorption du PAA sur la zircone yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel.

## 2. Etude des copolymères de l'acide styrène sulfonique et de l'acide maléique (PSSMA1:1 et PSSMA 3:1)

Comparables en terme de masse moléculaire ( $M_w$  20 000), les copolymères PSSMA 1:1 et PSSMA 3:1 sont présentés conjointement, bien que leurs masses molaires moyennes d'un « monomère » contenant une fonction acide soient légèrement différentes.

Les mesures de potentiel  $\zeta$  (Figure 63) montrent une adsorption spécifique des polymères sur la zircone, qui amène une inversion de charge. Le PSSMA 3:1 permet d'accéder à des valeurs de potentiel  $\zeta$  négatives plus importantes en valeur absolue, ce qui traduit une meilleure stabilisation des suspensions. La remontée du potentiel  $\zeta$  pour des ajouts de PSSMA 3:1 supérieurs à 2 g/g s'explique par une augmentation de la force ionique du milieu du fait de l'ajout de polymère chargé, qui est responsable d'une diminution en valeur absolue du potentiel  $\zeta$  mesuré. Les valeurs de pH sont inférieures à 3 à partir de 500 mg/g.

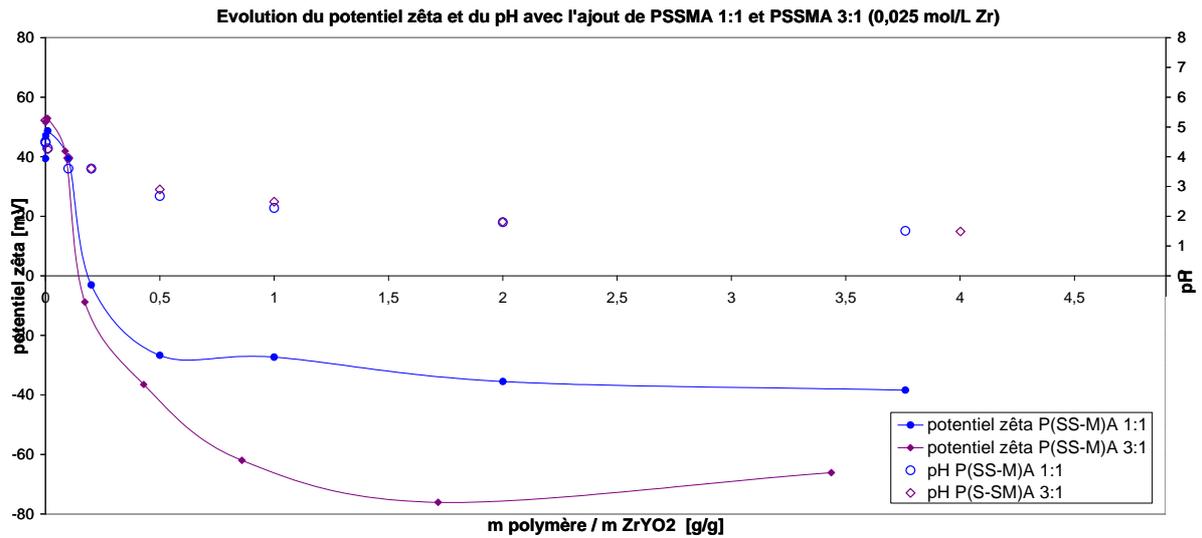


Figure 63 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PSSMA 1:1 et PSSMA 3:1 à une suspension de zircone à 3 g/L.

Les isothermes d'adsorption de ces deux polymères (Figure 64) sont assez similaires. Les courbes présentent un point d'adsorption maximum avant l'atteinte du plateau, qui pourrait être dû à la polydispersité des produits commerciaux. Les plateaux correspondent à une adsorption de l'ordre de 200 mg/g.

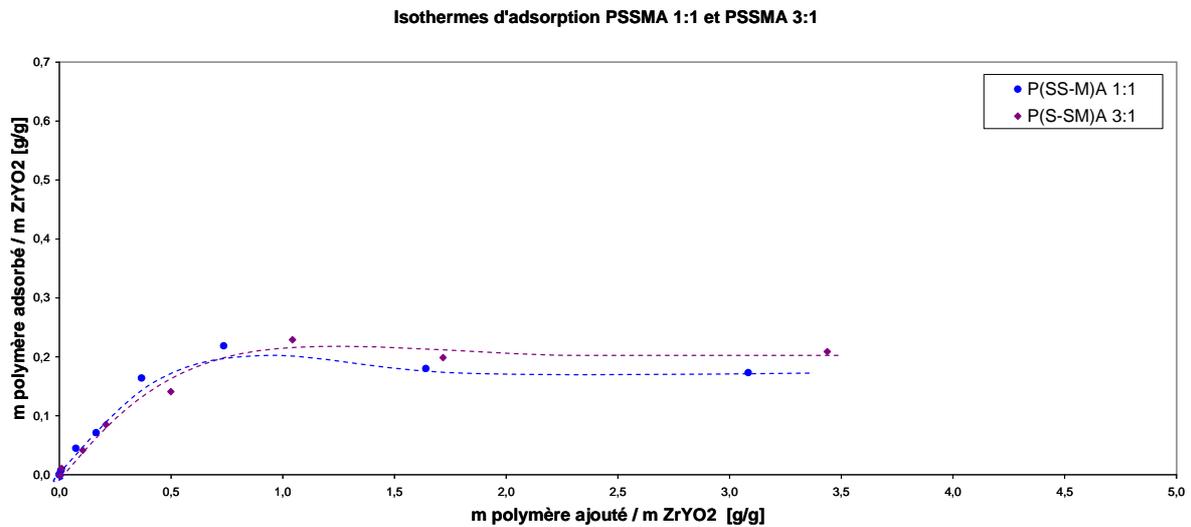


Figure 64 : Isothermes d'adsorption du PSSMA 1:1 et du PSSMA 3:1 sur la zircone ytriée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel.

### 3. Etude de l'acide poly (styrène sulfonique) (PSS)

L'ajout de PSS permet de diminuer le potentiel  $\zeta$  de façon importante (Figure 65). Des valeurs inférieures à -50 mV sont obtenues pour un ajout de 500 mg/g et peuvent atteindre jusqu'à -130 mV. Le pH est inférieur à 2,6 à partir de 500 mg/g.

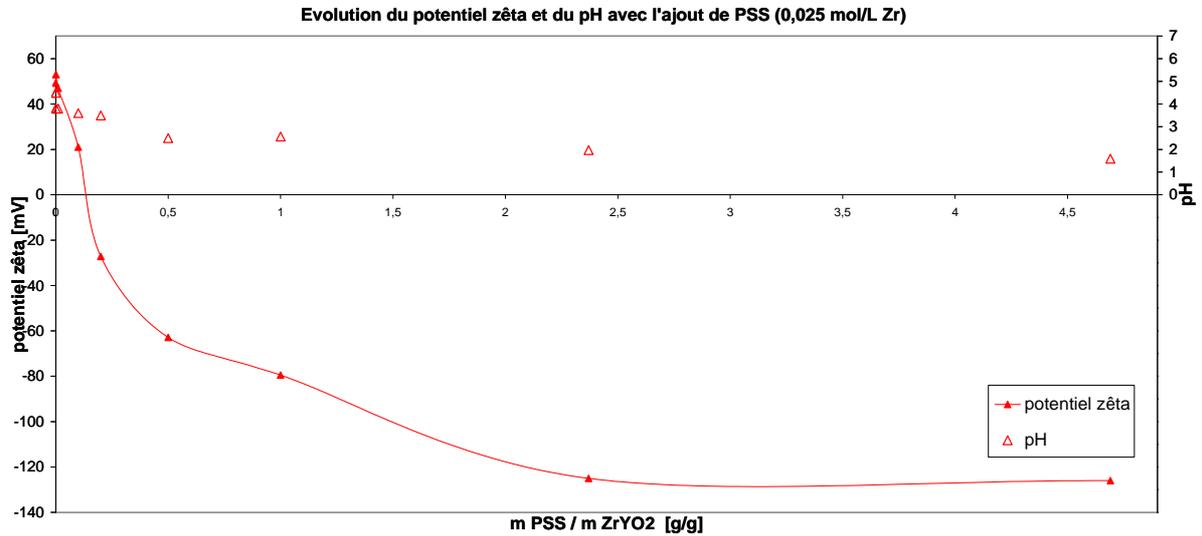


Figure 65 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PSS à une suspension de zircone à 3g/L.

L'isotherme d'adsorption correspondante est de type Langmuir, avec un plateau vers 300 mg/g (Figure 66).

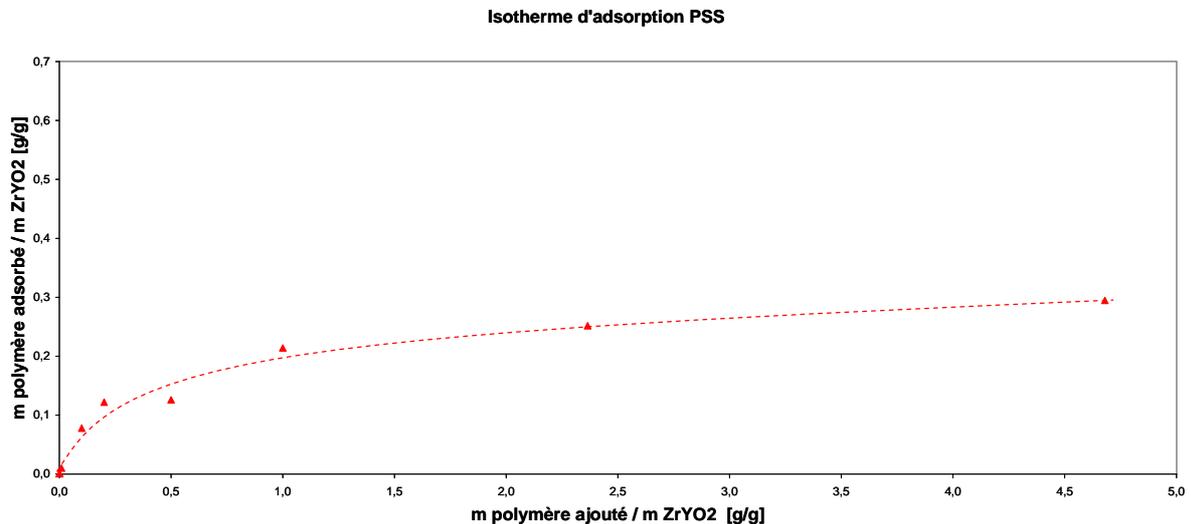


Figure 66 : Isotherme d'adsorption du PSS sur la zircone yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel.

#### 4. Etude de l'acide poly (vinyl sulfonique) PVS

La Figure 67 présente l'évolution du potentiel  $\zeta$  et du pH en fonction de l'ajout de PVS sur une suspension de nanoparticules de zircone yttrée. L'adsorption spécifique du PVS se traduit par une diminution du potentiel  $\zeta$  qui atteint environ -50 mV à partir d'un ajout de 500 mg/g. Un ajout supplémentaire n'a pas d'influence sur le potentiel  $\zeta$ . Les pH mesurés sont alors inférieurs à 2,3.

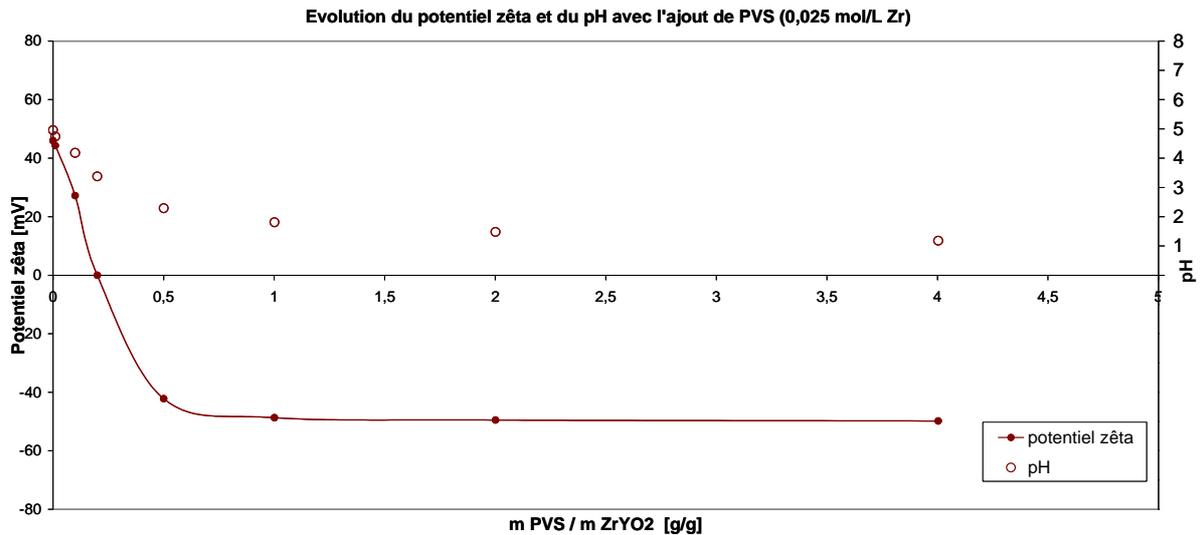


Figure 67 : Evolution du potentiel  $\zeta$  et du pH pour des ajouts croissants de PVS à une suspension de zircone à 3g/L.

L'isotherme d'adsorption du PVS sur la zircone est de type Langmuir (Figure 68), le plateau est atteint pour une adsorption de l'ordre de 130 mg/g.

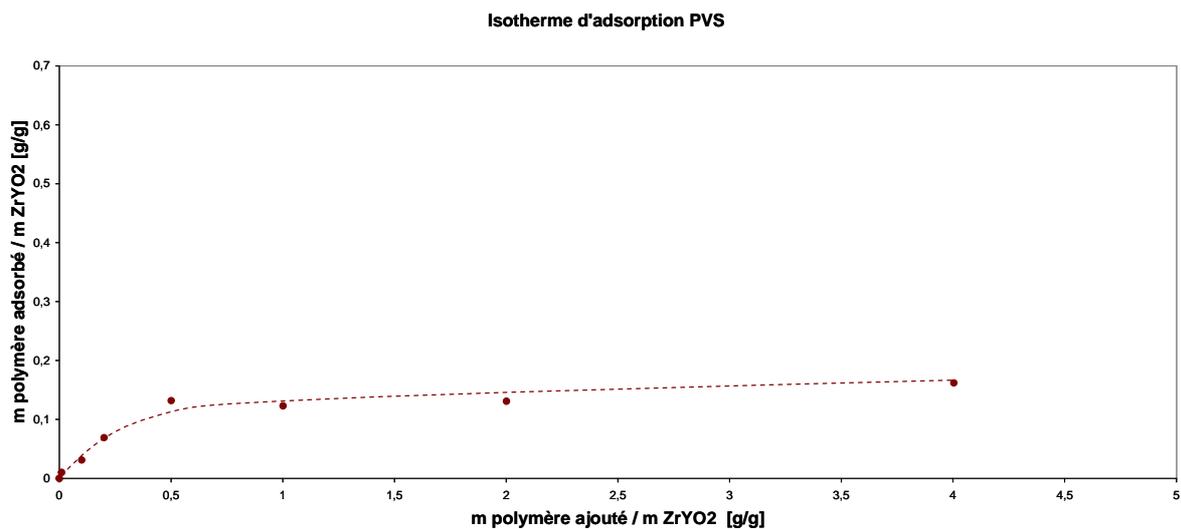


Figure 68 : Isotherme d'adsorption du PVS sur la zircone yttrée exprimée en masse de polymère adsorbée en fonction de la masse de polymère ajoutée. La courbe en pointillés sert uniquement de support visuel

## E. Discussion

Afin de discuter les effets des différents polymères sur la stabilisation des suspensions de zircone, les données sont reprises pour exprimer les quantités de polymère ajoutées en **moles de fonctions acides**. De cette manière, il est possible de comparer les mesures expérimentales pour les différents polymères en s'affranchissant de leur masse moléculaire et de la masse molaire moyenne de leurs monomères.

### 1. Effet de l'acidité du polymère : série PAA-PSSMA-PSS

Les données obtenues pour le PAA, le PSSMA 1:1, le PSSMA 3:1 et le PSS sont comparées sur les Figure 69 et Figure 70.

Ces polymères constituent une série pour laquelle la charge négative du polymère dans le milieu d'étude est globalement croissante. En effet, la déprotonation des fonctions acide carboxylique dépend du pH et est pratiquement nulle pour des pH inférieurs à 3. La charge des polymères considérés varie donc d'une valeur presque nulle pour le PAA à une charge négative importante pour le PSS qui est totalement déprotoné quel que soit le pH, en passant par des valeurs intermédiaires pour le PSSMA 1:1 et le PSSMA 3:1 qui possèdent à la fois des fonctions acide fort déprotonées et des fonctions acide faible dans des rapports différents.

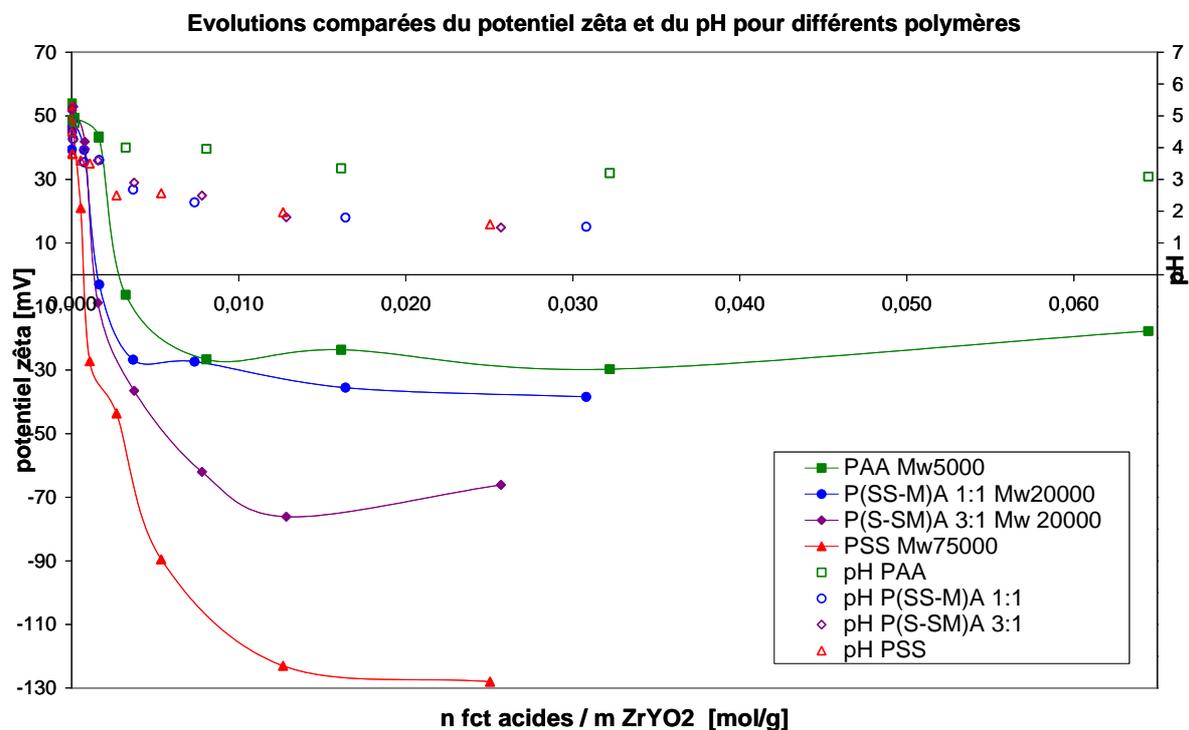


Figure 69 : Comparaison des courbes de potentiel  $\zeta$  pour les polymères de la série PAA-PSSMA-PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides.

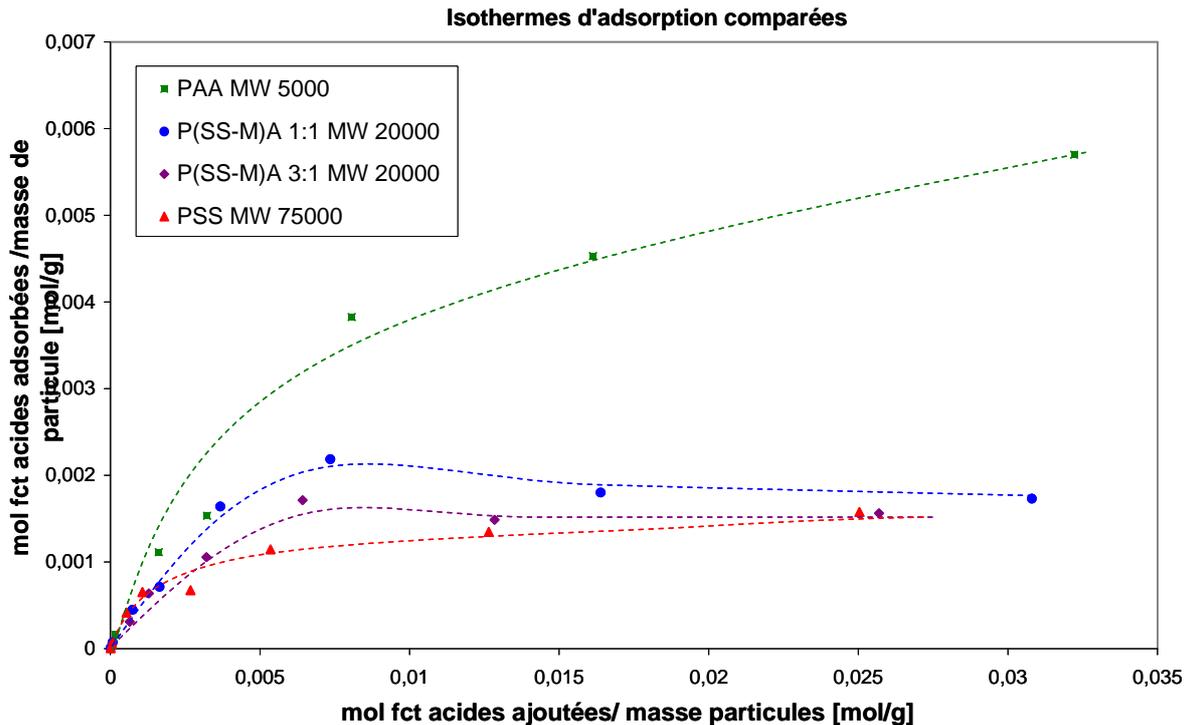


Figure 70 : Comparaison des isothermes d'adsorption des polymères de la série PAA-PSSMA-PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel.

En accord avec les attentes, on observe sur la Figure 69 que plus le polymère possède de fonctions acide fort, c'est à dire plus il est chargé négativement dans le milieu considéré, plus le potentiel zêta des suspensions préparées atteint des valeurs basses, et plus ces valeurs sont obtenues pour des quantités de polymère ajouté faibles.

Sur la Figure 70, il semble assez visible que l'adsorption croît dans l'ordre PSS < PSSMA 3:1 < PSSMA 1:1 < PAA, ce qui correspond à une diminution de la charge du polymère. La charge des polymères peut influencer sur leur conformation, plutôt globulaire ou plutôt étendue. Cependant, les polymères utilisés diffèrent aussi par leur masse moléculaire, ce qui implique une variation de taille des macromolécules, qui diminue dans l'ordre PSS > PSSMA 3:1 > PSSMA 1:1 > PAA, l'effet de charge sur le volume occupé par les macromolécules allant dans le même sens que l'effet de masse moléculaire. La question qui se pose alors est de savoir **si l'adsorption est gouvernée par un effet de taille, de charge ou de conformation.**

Il est généralement observé une augmentation de l'adsorption avec la masse molaire du polymère, du fait de l'augmentation des interactions de van der Waals avec la surface, du moins dans le cas de molécules peu chargées. Santhiya *et al.* ont étudié l'adsorption d'acide polyacrylique sur des particules d'alumine (9 m<sup>2</sup>/g, suspensions à 10 g/L) en fonction de la masse moléculaire du polymère <sup>[SAN98CSA]</sup>. Pour un pH d'environ 3, ils observent une augmentation de l'adsorption avec la masse moléculaire du polymère.

Dans le cas présent c'est plutôt la tendance inverse qui est observée, ce qui laisse penser que la charge du polymère joue un rôle prépondérant dans l'adsorption. En effet, **les répulsions électrostatiques** entre segments et entre chaînes adsorbées peuvent avoir une influence importante sur la conformation plus ou moins gonflée des macromolécules et sur la compacité de la couche adsorbée. Ainsi, il est possible que la quantité de matière globale

adsorbée diminue lorsqu'on augmente la charge du polymère, bien que la masse moléculaire augmente également.

On retrouve dans la littérature très peu d'études sur l'adsorption de polymères de charges différentes [MAC06JCIS]. D'une manière générale, pour les polymères de type PAA ou PMAA, une augmentation de l'adsorption est observée lorsque la charge du polymère diminue à cause d'une diminution de pH [MAH03JECeS, WAN99JCIS, SHO00JECeS] ou lorsque les répulsions électrostatiques entre chaînes sont affaiblies par une augmentation de la force ionique [POP07JCIS].

Il faut noter que les isothermes représentées ne sont pas faites à pH constant puisque celui-ci diminue avec l'ajout de polymère (de 4 à 1,5 environ). Cependant, cela ne devrait pas avoir d'effet significatif sur la conformation des macromolécules car les fonctions acide faible ( $pK_a \sim 4,5$ ) sont déjà presque totalement protonées dès pH 3. Par contre la diminution de pH entraîne une augmentation de la charge de surface de la zircone « nue » (positive), ce qui peut favoriser une interaction plus forte entre le polymère et la surface. D'autre part la force ionique peut augmenter légèrement avec l'ajout du polymère, et notamment par un effet de dissolution favorisée de  $Y^{3+}$  aux pH les plus acides.

Par ailleurs, pour des ajouts importants de polymère, le comportement d'adsorption du PAA semble différent de celui des polymères chargés. Alors que ces derniers atteignent rapidement un plateau pour lequel la quantité de polymère adsorbée n'augmente plus avec l'ajout de polymère, l'adsorption du PAA continue à croître légèrement. Ceci suggère que le PAA peut se réorganiser en surface au fur et à mesure de l'adsorption, en étirant les chaînes par exemple, pour permettre à plus de matière de s'adsorber, et ceci grâce à **l'absence de répulsions électrostatiques entre les chaînes**.

Enfin, au-delà de pures considérations électrostatiques, il est possible que les fonctions carboxyliques s'adsorbent plus préférentiellement en surface de la zircone du fait d'une affinité chimique spécifique par rapport aux fonctions sulfoniques.

## 2. Effet de taille Vs effet de charge : série PAA-PVS-PSS

Pour essayer de discriminer les effets de la masse moléculaire du polymère et de sa charge sur son comportement en adsorption, les données obtenues avec le PVS sont examinées (Figure 71 et Figure 72). Ces données sont comparées uniquement avec celles du PAA et du PSS, de manière à simplifier le système.

Le PVS ne présente que des fonctions acide sulfonique fort, il est donc comparable en terme de charge avec le PSS. Par contre, sa masse moléculaire de 5 000 est similaire à celle du PAA, et beaucoup plus faible que celle du PSS (75 000).

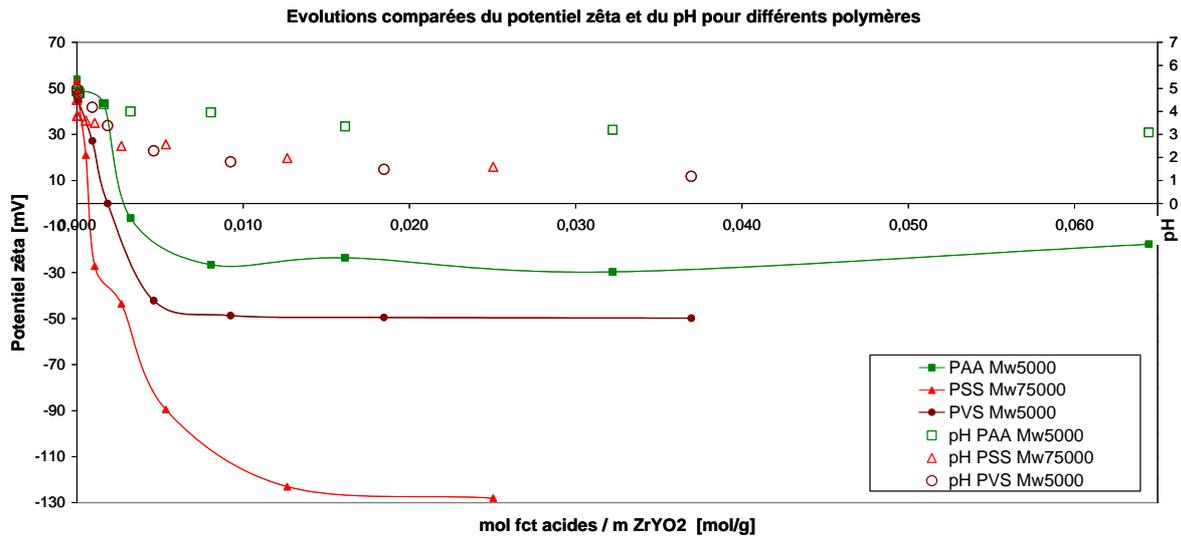


Figure 71 : Comparaison des courbes de potentiel  $\zeta$  pour les polymères PAA, PVS et PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides.

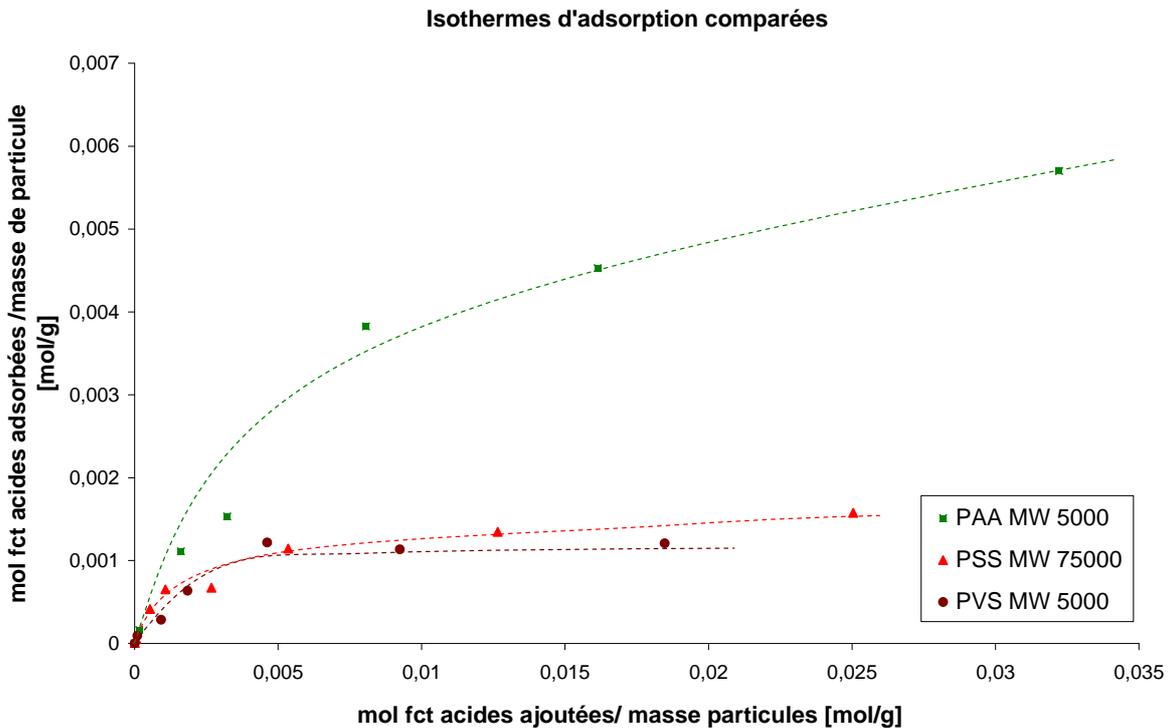


Figure 72 : Comparaison des isothermes d'adsorption des polymères PAA, PVS et PSS exprimées en fonctions du nombre de moles de fonctions acides. Les courbes en pointillés servent uniquement de support visuel.

Les isothermes d'adsorption tendent à montrer que **l'adsorption est plutôt influencée par un effet de charge**. En effet, le comportement d'adsorption du PVS est similaire à celui du PSS présentant la même charge, malgré leur différence de masse moléculaire, et très différent de celui du PAA non chargé.

Cela peut s'expliquer par des considérations de conformation des macromolécules (Figure 73). Dans le cas du PSS et du PVS, la déprotonation des fonctions acides génère une répulsion entre les segments du polymère qui adopte alors une conformation plus gonflée

voire étendue. La quantité de matière adsorbée en surface est alors moins grande que si le polymère a une conformation plus compacte comme c'est le cas pour le PAA (couche adsorbée plus dense). De plus, les répulsions électrostatiques entre les macromolécules imposent une distance minimale entre molécules adsorbées à la surface des particules plus importante que dans le cas de macromolécules neutres où seules les interactions stériques entrent en jeu.

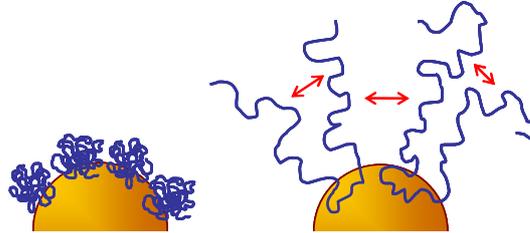


Figure 73 : Représentation schématique de l'effet des répulsions électrostatiques inter et intra chaînes sur la conformation du polymère adsorbé en surface des particules.

D'autre part, comme précédemment, il ne faut pas négliger un éventuel effet chimique spécifique des fonctions carboxyliques et sulfoniques.

En ce qui concerne l'évolution des potentiels  $\zeta$  (Figure 71), la diminution est moins importante dans le cas du PAA que pour les polymères chargés PVS et PSS, ce qui est prévisible d'après les charges des polymères.

La différence observée entre le PVS et le PSS, par contre, s'explique plutôt par un effet stérique. En effet, le potentiel zêta n'est pas une valeur en soi mais constitue avant tout **une indication de la portée des interactions répulsives entre deux particules**. Le PSS étant beaucoup plus gros que le PVS, il induit alors une répulsion stérique plus importante qui se traduit par un potentiel  $\zeta$  supérieur en valeur absolue à celui mesuré pour le PVS. De plus, les différences de potentiel  $\zeta$  pourraient provenir d'un effet de la taille des polymères libres en solution sur la force ionique du milieu. En effet, le PSS libre en solution, beaucoup plus gros, devrait avoir un effet moindre sur la force ionique que le PVS libre en solution, plus petit.

### 3. Modélisation des isothermes d'adsorption

#### a. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Langmuir a développé en 1916 l'un des premiers modèles d'adsorption <sup>[LAN16JACS]</sup>. Il s'agit d'un modèle simple de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, mais qui a été largement appliqué depuis à d'autres systèmes. Ce modèle considère un équilibre d'adsorption-désorption d'entités entre une phase gaz et une surface. Il suppose une adsorption en **monocouche**, sur une surface **homogène** (tous les sites d'adsorption sont équivalents) pour laquelle les interactions entre entités adsorbées sont négligées.

Le taux de recouvrement  $\theta$  est défini par le rapport du nombre de sites occupés  $x$  sur le nombre maximum de sites disponibles  $x_0$  (nombre de sites adsorbés dans le cas d'une monocouche complète) :

$$\theta = \frac{x}{x_0} \quad \text{Eq. 14}$$

La vitesse d'adsorption, de constante  $k_a$ , est considérée proportionnelle à la concentration d'entités « libres »  $C$  et à la fraction de surface non recouverte  $(1-\theta)$  :

$$v_a = k_a C(1-\theta) \quad \text{Eq. 15}$$

La vitesse de désorption, de constante  $k_d$ , est considérée proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  :

$$v_d = k_d \theta \quad \text{Eq. 16}$$

A l'équilibre, l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption permet d'écrire :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_a}{k_d} C \quad \text{Eq. 17}$$

En définissant une constante d'équilibre  $K$ ,

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Eq. 18}$$

On obtient la formule de l'isotherme de Langmuir bien connue, reliant le taux de recouvrement  $\theta$  à la concentration d'entités non adsorbées  $C$  :

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad \text{Eq. 19}$$

Pour modéliser les données expérimentales par une isotherme de Langmuir, cette formule est remaniée de la façon suivante :

$$\frac{1}{x} = \left( \frac{1}{x_0 \cdot K} \right) \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{x_0} \quad \text{Eq. 20}$$

Si une isotherme d'adsorption suit effectivement le modèle de Langmuir, le tracé de  $1/x$  en fonction de  $1/C$  peut être assimilé à une droite de pente  $1/(x_0 K)$  et d'ordonnée à l'origine  $1/x_0$ . Ainsi, il est possible de déterminer  $K$  et  $x_0$ .

Dans le cas présent, les mesures expérimentales par ATG donnent accès à la masse de polymère adsorbé par gramme de zircone. Connaissant la concentration exacte de zircone de la solution initiale, il est possible de remonter à la concentration de polymère adsorbé  $x$  exprimée en moles de fonctions acides par litre de suspension initiale, puis à la concentration de polymère libre en solution  $C$ , exprimée dans la même unité. Les courbes expérimentales  $1/x = f(1/C)$  ont été tracées et linéarisées de façon à déterminer les valeurs de  $K$  et  $x_0$ . Ces valeurs ont ensuite été optimisées (en excluant certains points expérimentaux) de façon à

obtenir une courbe modèle qui suive au mieux les points expérimentaux. Les graphes expérimentaux  $x=f(C)$  ainsi que les isothermes de Langmuir (sous la forme  $x=f(C)$ ) modélisées sont rassemblées en Figure 74, les paramètres  $K$  et  $x_0$  utilisés étant mentionnés dans le Tableau 4.

*b. Isotherme de Freundlich*

Le modèle d'adsorption de Freundlich est une loi empirique destinée à prendre en compte les interactions répulsives entre particules adsorbées et les hétérogénéités de surface. Dans ce modèle, l'isotherme d'adsorption est modélisée selon une loi de puissance décrite par l'équation suivante :

$$x = kC^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 21}$$

où  $x$  et  $C$  sont définis comme précédemment.

$k$  et  $n$  sont des constantes définies de façon empirique. De façon qualitative,  $k$  représente la « capacité » de l'adsorbant et  $n$  l'affinité des particules pour la surface. Ce modèle s'applique plus généralement à des mécanismes d'adsorption irréversibles.

Dans la pratique  $k$  et  $n$  peuvent être déterminés en écrivant l'équation suivante :

$$\log x = \frac{1}{n} \log C + \log k \quad \text{Eq. 22}$$

La linéarisation de la courbe obtenue en traçant  $\log x$  en fonction de  $\log C$ , permet de déterminer  $n$  et  $k$  grâce à la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite modèle.

Les valeurs expérimentales d'adsorption des différents polymères sur la zircone ont été modélisées par des isothermes de type Freundlich de cette manière. Les résultats sont présentés en Figure 74 (sous la forme des isothermes  $x=f(C)$ ) conjointement aux modélisations de type Langmuir. Les valeurs des paramètres utilisés apparaissent dans le Tableau 4.

*c. Affinement des valeurs expérimentales*

La Figure 74 représente les données de concentrations de polymère adsorbé  $x$  en fonction de la concentration de polymère libre en solution  $C$  pour les différents polymères, exprimées en moles de fonctions acides par litre de suspension, ainsi que les meilleurs affinements selon des isothermes de Langmuir (trait plein) ou de Freundlich (trait discontinu). Les valeurs numériques des paramètres affinés ( $K$ ,  $x_0$ ,  $k$ , et  $n$ ) sont rassemblées dans le Tableau 4.

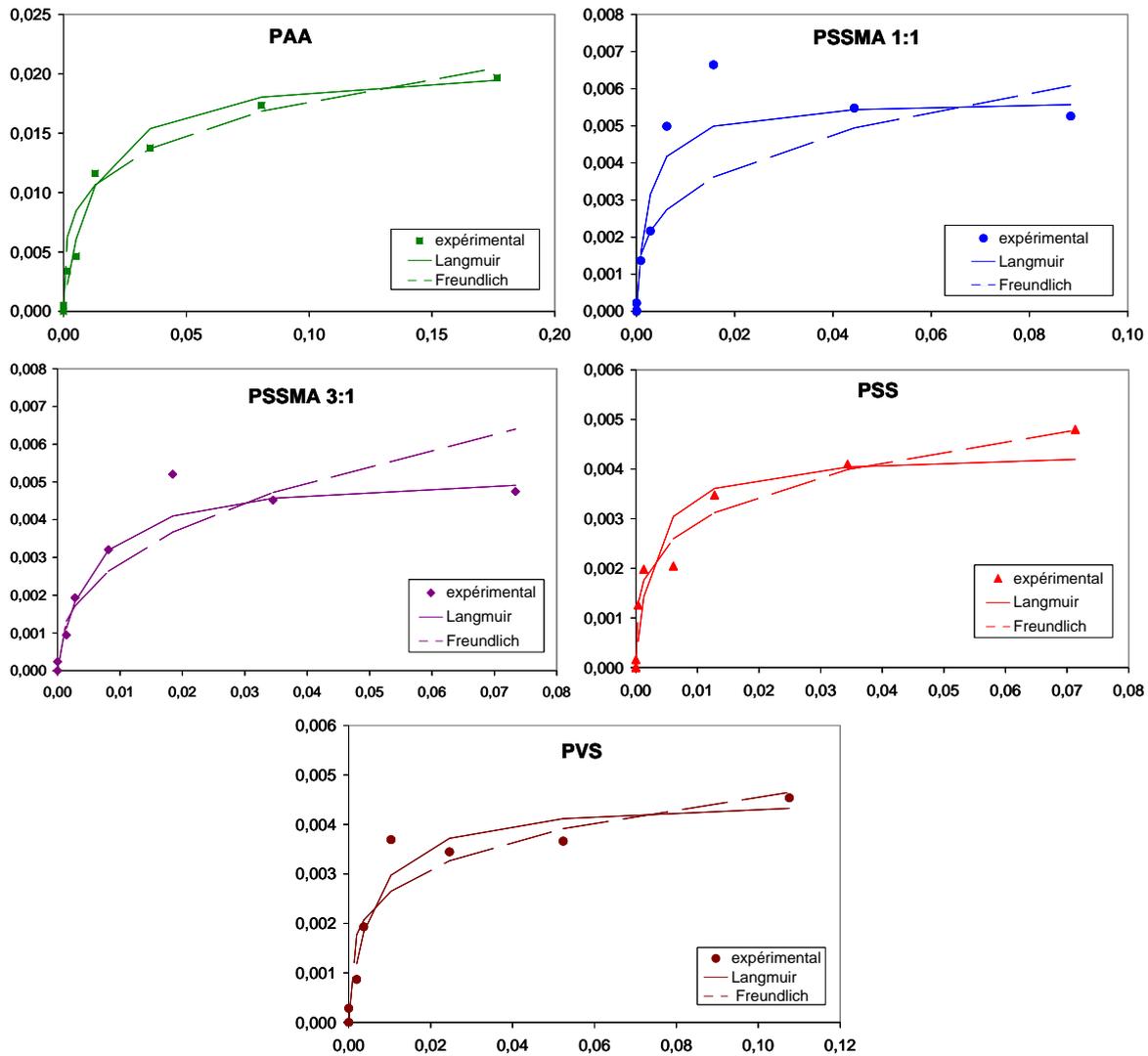


Figure 74 : Graphes des concentrations de polymère adsorbé  $x$  en fonction de la concentration de polymère libre en solution  $C$  pour les différents polymères, exprimées en moles de fonctions acides par litre de suspension, et modélisation des données par des isothermes de Langmuir (trait plein) ou de Freundlich (trait discontinu).

	Langmuir				Freundlich	
	$K$	$x_0$			$n$	$k$
		mol/L	mg/m <sup>2</sup>	nb/nm <sup>2</sup>		
<b>PAA</b>	80	0,0208	3,32	27,5	4,0	0,0316
<b>PSSMA 1:1</b>	438	0,0057	1,25	7,5	3,3	0,0126
<b>PSSMA 3:1</b>	190	0,0053	1,54	6,9	2,5	0,0183
<b>PSS</b>	383	0,0043	1,78	5,7	4,0	0,0092
<b>PVS</b>	183	0,0045	1,08	6,0	4,2	0,0079

Tableau 4 : Données numériques des paramètres d'affinement des isothermes d'adsorption des différents polymères dans les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mac Guire et son équipe ont étudié l'adsorption de polymères de type polyacrylamide (PAM) neutres et de copolymères PAM-PAA chargés sur des oxydes de fer [MAC06JCS]. Ils montrent que l'adsorption est mieux modélisée par des isothermes de Freundlich que par les isothermes de Langmuir, que le polymère soit chargé ou non. Cependant, il faut noter que les polymères utilisés sont de très grande masse molaire ( $7,5-9 \cdot 10^6$  Da), ce qui a tendance à

favoriser une adsorption irréversible, les chaînes étant liées à la surface par un grand nombre de points d'attache, la probabilité qu'une macromolécule se désorbe complètement est très faible.

Dans le cas présent, les données d'adsorption sont globalement mieux modélisées par des **isothermes de type Langmuir** mais la différence est difficile à estimer dans le cas du PAA, du PSS et du PVS.

Les paramètres du modèle de Langmuir permettent de mettre en évidence les différences de comportement entre les polymères. Tout d'abord la constante d'équilibre d'adsorption-désorption  $K$  du PAA est significativement plus faible que celle des autres polymères, ce qui dénote **une adsorption moins forte du polymère neutre à la surface de la zircone en comparaison des polymères chargés**. Par contre, la concentration maximum d'adsorption de polymère  $x_0$  est plus élevée pour le PAA, et décroît ensuite avec l'augmentation de la charge du polymère, du PSSMA 1:1 vers le PSS.

Ceci confirme les hypothèses précédentes, à savoir qu'une augmentation de charge des polymères adsorbés en surface revient en termes de paramètres de Langmuir à une quantité de sites d'adsorption disponibles  $x_0$  moindre ; autrement-dit **plus les polymères sont chargés, plus la limite maximum d'adsorption est faible du fait de répulsions entre macromolécules à la surface**.

Bien que le modèle de Freundlich ne soit pas adapté dans le cas du PSSMA 1:1 et PSSMA 3:1, une certaine diminution de la « capacité » de l'adsorbant  $k$  entre le PAA neutre d'une part, les PSSMA moyennement chargés d'autre part, et enfin le PSS et le PVS totalement déprotonés, peut être notée.

Afin de comparer les valeurs de  $x_0$  obtenues avec celles rencontrées dans la littérature, celles-ci ont été converties en  $\text{mg/m}^2$  en considérant la surface spécifique de la zircone de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les données de la littérature concernent essentiellement des polymères de type PAA (souvent sous forme de sel de sodium ou d'ammonium), adsorbés sur divers oxydes de surface spécifique beaucoup plus faible que la zircone yttriée utilisée ici. Les valeurs annoncées sont assez variables mais globalement du même ordre de grandeur que celle de  **$3,3 \text{ mg/m}^2$**  obtenue dans la présente étude. Par exemple, un plateau d'adsorption est observé pour environ  **$0,3 \text{ mg/m}^2$**  de PAA-Na ou de PAA-NH<sub>4</sub> ( $M_w$  4 500) adsorbé sur de l'alumine de surface spécifique  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$  [PET00JCIS]. Sun *et al.* rapportent une adsorption maximum de PAA-NH<sub>4</sub> ( $M_w$  5 000) sur de la zircone yttriée 3-TSZ de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une valeur de  **$6,3 \text{ mg/m}^2$**  [SUN99JECeS], alors qu'une adsorption de  **$1 \text{ mg/m}^2$**  du même type de polymère sur de la zircone yttriée 8-YSZ à  $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$  est obtenue par Mahdjoub *et al.* [MAH03JECeS].

Des hydroxyles et des ponts éthers sont présents en surface des oxydes. Il est généralement admis **que la densité superficielle de ces sites est de l'ordre de 8 sites par  $\text{nm}^2$** . Pour observer la cohérence de cette donnée avec les valeurs des plateaux d'adsorption obtenues, ces dernières ont été converties en nombre de fonctions acides par  $\text{nm}^2$ . Il faut noter qu'il s'agit du **nombre total de fonctions acides d'une macromolécule adsorbée en surface**, qui est donc différent du nombre de fonctions directement en interaction avec la surface puisque le polymère n'est pas adsorbé à plat mais forme des boucles. Les valeurs obtenues confirment d'ailleurs ce fait. En particulier pour le PAA on obtient un nombre de fonctions de 27,5 largement supérieur aux 8 sites par  $\text{nm}^2$  disponibles, ce qui montre qu'il est impossible qu'il soit adsorbé à plat. Pour les autres polymères, les valeurs sont légèrement inférieures à 8, mais cela n'est pas suffisant pour une adsorption à plat en tenant compte de l'encombrement stérique des fonctions, et des répulsions électrostatiques. Il serait nécessaire

de connaître précisément le rapport des fonctions complexées en surface par rapport au nombre total de fonctions de la macromolécule adsorbée pour être capable d'estimer de manière quantitative l'épaisseur ou la densité de la couche de polymère adsorbée.

## **II. Sol mixte**

# **Zircone/Polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



Dans le but de préparer un solide hybride zircon/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structuré grâce aux propriétés particulières d'organisation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il est envisagé de passer par la formation d'un sol mixte de nanoparticules de zircon et de rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cependant, les études préliminaires ont révélé une attraction forte entre ces deux espèces colloïdales. Pour s'affranchir de cette affinité particulière, la stratégie mise en œuvre consiste à modifier la surface des particules de zircon par l'ajout d'un additif s'y adsorbant. Le solide hybride doit ensuite être formé par évaporation du solvant.

La partie précédente a permis de mettre en évidence la formation de suspensions de zircon **stables** avec un **potentiel zêta négatif** et un **pH inférieur à 3**. Ces conditions sont *a priori* favorables à une mise en contact avec les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Il s'agit maintenant de tester effectivement le mélange de ces sols afin de déterminer l'additif stabilisant adéquat et d'optimiser la préparation d'un sol mixte zircon/stabilisant/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'objectif est de former un sol homogène et bien dispersé (sans sédimentation, ni ségrégation des particules), avec des concentrations et proportions des constituants adaptées à la mise en forme envisagée pour ces solides. Par exemple, pour la préparation d'un solide massif monolithique, il est préférable de former un sol assez concentré de manière à limiter la quantité d'eau à évaporer et le volume initial de sol mixte. Par contre, pour une mise en forme sous forme de couches minces, des sols dilués sont bien adaptés.

## A. Choix de l'additif stabilisant utilisé pour la préparation d'un sol mixte

Dans l'optique de préparation d'un sol mixte, différents types d'additifs, molécules et macromolécules acides, ont été testés et sont présentés ci-après. Le critère de choix de l'additif stabilisant est sa capacité à stabiliser une suspension de zircon ytriée dans des conditions de potentiel zêta négatif tout en amenant le pH à des valeurs inférieures à 3. De plus, la force ionique résultante doit être suffisamment faible pour ne pas induire de floculation des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors du mélange. D'autre part, des solutions aqueuses pures d'additif sont mises en contact avec les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> afin de vérifier s'il n'y a pas de réactivité particulière entre ces espèces. Enfin, la stabilité du sol mixte formé doit être maintenue au moins dans les conditions d'évaporation du solvant pour former le solide hybride.

### 1. Stabilisations stérique et électrostatique

#### a. Echec de la stabilisation électrostatique par l'acide squarique et l'acide mellitique

Dans l'idée d'utiliser un additif qui permette à la fois d'amener une certaine acidité et des charges négatives en surface de la zircon, l'effet de l'ajout d'acides organiques faibles à des suspensions de zircon a été étudié. Il s'agit en particulier de l'acide squarique et de l'acide mellitique, acides faibles présentant des pKa relativement bas tels que les molécules portent 1 à 3 charges négatives entre pH 1 et 3. Les formules chimiques et pKa de ces acides sont précisées sur la Figure 75.

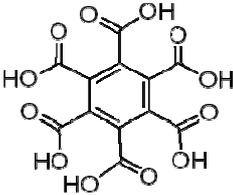
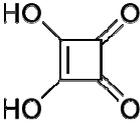
Acide mellitique	Acide squarique
	
2,08 - 2,46 - 3,24 - 4,44 - 5,50 - 6,59	1,5 - 3,4

Figure 75 : Formules chimiques et pKa de l'acide mellitique et de l'acide squarique

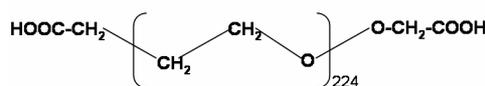
L'ajout de solutions aqueuses pures d'acide mellitique ou squarique à pH 2,5 à des sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne déstabilise pas ces derniers (biréfringence sous cisaillement maintenue). Par contre, lors des essais de préparation de suspensions {zircone + acide organique}, **une sédimentation totale des suspensions** (surnageant limpide) est observée visuellement. Un potentiel  $\zeta$  minimum de -30 mV est tout de même mesuré sur le surnageant pour un ajout de 200 mg/g d'acide (voir annexe D, p 210). Le mélange de ces suspensions avec les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se traduit par une **forte floculation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**.

L'ajout aux suspensions de zircone de petites molécules acides n'a donc pas permis n'inhiber la réactivité vis-à-vis de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de préparer le sol mixte envisagé.

Pour obtenir une stabilisation électrostatique efficace tout en effectuant une inversion de charge, il pourrait être envisagé d'utiliser des ions possédant une densité de charge négative importante et qui s'adsorbent spécifiquement en surface des particules. De cette façon, il devrait être possible de traverser rapidement la zone du point isoélectrique (ce qui est probablement le point critique à l'origine de la floculation) et d'obtenir une surface négative dès les ajouts faibles. Cependant, l'utilisation d'ions petits et fortement chargés impliquerait une augmentation importante de la force ionique qui serait néfaste pour l'application en mélange avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La stabilisation purement électrostatique de suspensions de zircone n'a donc pas été étudiée plus en profondeur.

#### b. Effet stérique du PEO<sub>224</sub>(COOH)<sub>2</sub> insuffisant

L'approche par stabilisation stérique a été étudiée par l'ajout d'un polymère de type polyoxyéthylène fonctionnalisé aux deux extrémités par des groupements acide carboxylique (Figure 76). Les résultats obtenus n'étant pas satisfaisants dans le cadre de l'application visée, ceux-ci sont simplement brièvement mentionnés ici. Ce polymère peut s'adsorber en surface des particules de zircone par l'une ou les deux fonctions COO<sup>-</sup> terminales et devrait apporter par l'hydrophilie des groupements (CH<sub>2</sub>-O) une bonne stabilisation stérique. Le suivi du potentiel  $\zeta$  en fonction de la quantité de polymère ajoutée montre que **le potentiel  $\zeta$  de la suspension reste positif** bien que légèrement affaibli (+30 mV pour un ajout de 500 mg/g) (voir annexe D, p 210).



$M_n$  250 -  $M_w$  9990

Figure 76 : Formule chimique et masses molaires moyennes en nombre et en masse du PEO<sub>224</sub>(COOH)<sub>2</sub>

L'ajout de polymère seul ne déstabilise pas les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui restent biréfringents sous cisaillement. Par contre, **une floculation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une perte de biréfringence** sont observées lors de la mise en contact de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec une suspension de zircone stabilisée par 500 mg/g de PEO<sub>224</sub>(COOH).

Ceci suggère que **la stabilisation stérique des particules de zircone ne suffit pas** à empêcher leur réactivité vis-à-vis des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Des macromolécules possédant de nombreuses fonctions complexantes de surfaces sont préférables. En effet, celles-ci peuvent s'adsorber en formant des boucles avec un certain nombre de « points d'accroches », ce qui non seulement apporte un effet d'encombrement stérique de par leur volume mais aussi diminue la probabilité qu'une macromolécule ne se désorbe complètement lors des échanges rapides entre fonctions adsorbées et libres.

## 2. Stabilisation électrostérique : choix du PVS

Pour obtenir une protection efficace de la surface de la zircone vis-à-vis de sa réactivité avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il est donc nécessaire de combiner à la fois un **effet d'encombrement stérique et de charge de surface négative**, c'est-à-dire de réaliser **une stabilisation électrostérique**. Les polymères acides étudiés dans le chapitre précédent (I.B. p 102) apportent une charge négative en s'adsorbant en surface des particules de zircone tout en permettant de diminuer le pH en libérant leurs protons. Des essais de préparation de sol mixte zircone/polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en utilisant ces polymères comme stabilisant des suspensions de zircone ont été réalisés.

### a. Essais avec l'acide polyacrylique

L'introduction d'acide polyacrylique (PAA) seul dans une solution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne semble pas désorganiser la structure en rubans puisque la biréfringence est toujours observable après une semaine (une réduction du vanadium n'apparaît qu'après plusieurs semaines).

Cependant, l'acide polyacrylique étant un acide faible, lors de son ajout aux suspensions de zircone (de concentration 0,025 mol/L de Zr ou 3 g/L de zircone), il n'est pas possible d'atteindre des valeurs de pH inférieures à 3 à moins d'ajouter plus de 4 g/g de polymère, ce qui n'est pas envisageable pour une application pratique. Pour des proportions plus modérées de PAA, avec éventuellement un ajout d'acide nitrique pour ajuster le pH, **la mise en contact des suspensions de zircone avec les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se traduit par une floculation**, probablement due à un effet de force ionique (voir Figure 77).

Pour des suspensions plus concentrées en zircone (0,1 mol/L de Zr ou 12 g/L zircone) et donc aussi en polymère, le pH atteint des valeurs de l'ordre de 3 à partir d'un rapport polymère/zircone de 500 mg/g. Cependant, **une floculation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** est encore observée lors de l'ajout de ce dernier (rapport molaire Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 8).

La charge amenée par le PAA adsorbé en surface des particules ne serait donc pas suffisante pour empêcher la floculation. D'autre part, l'adsorption du PAA est sans doute trop faible pour empêcher l'approche des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (constante d'équilibre adsorption-désorption faible estimée dans la partie précédente p 120). **Ce polymère a donc été écarté pour la préparation de sols mixtes.**

### b. Stabilisation par les polymères acides sulfoniques

Tout d'abord, il est à noter que, pour tous les polymères étudiés portant des fonctions acide sulfonique (PSS, PSSMA 1:1, PSSMA 3:1 et PVS, formules définies dans la partie précédente p 102), l'ajout de solutions aqueuses pures de ces polymères aux concentrations d'usage, à un sol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **ne déstabilise pas l'organisation en rubans** de ce dernier, la propriété de biréfringence sous cisaillement étant conservée dans le mélange.

L'étude de la stabilisation de suspensions de zircone grâce à l'utilisation de ces polymères, présentée dans le chapitre précédent, a pu mettre en évidence la formation de suspensions de zircone ayant un potentiel zêta négatif dans des conditions d'acidité satisfaisantes (pH < 3). Ces suspensions ont donc été mises en contact avec les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les différentes suspensions testées, pour une concentration de zircone de 3 g/L ou 0,025 mol/L de Zr, sont repérées par des cercles sur les données de potentiel  $\zeta$  rappelées en Figure 77.

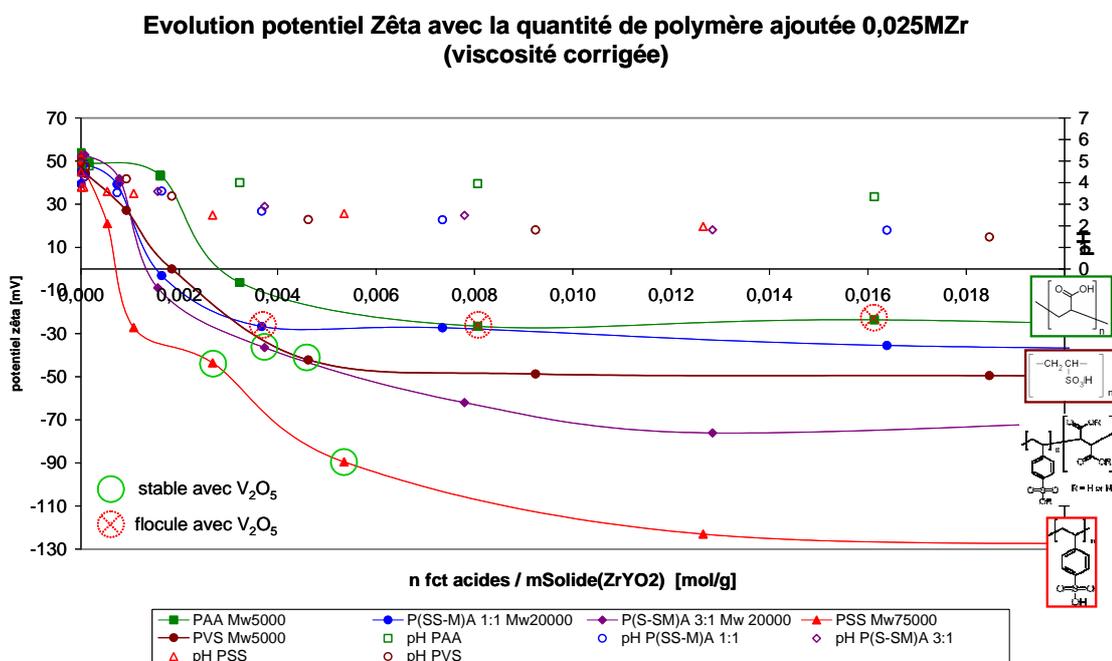


Figure 77 : Rappel de l'évolution du potentiel  $\zeta$  de suspensions de zircone (3g/L ou 0,025 mol/LZr) avec l'ajout de différents polymères PAA, PSSMA1:1, PSSMA3:1, PSS et PVS. Les échantillons testés en présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont repérés par un cercle vert dans le cas d'une stabilité, et par un cercle barré rouge dans le cas d'une floculation.

### ***PSSMA 1:1***

Les tests avec le PSSMA 1:1 se sont avérés infructueux : pour les suspensions présentant la meilleure stabilité (500 mg/g), une **floculation** est observée lors de l'ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rapport molaire Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 5). Il s'agit ici d'une flocculation partielle, c'est-à-dire que des flocs sont observés dans un surnageant qui est tout de même biréfringent sous cisaillement. Une diminution de la proportion de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne donne pas de meilleurs résultats. Cela peut s'expliquer par le potentiel zêta des suspensions ( $\zeta > -30$  mV), traduisant une portée de répulsion électrostatique insuffisante pour prévenir d'une flocculation.

### ***PSSMA 3:1, PSS et PVS***

Les suspensions stabilisées par le PSSMA 3:1, le PSS et le PVS donnent en revanche des résultats satisfaisants pour la préparation de sols mixtes zircone/polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En effet, l'ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à des suspensions de zircone de 3 g/L (0,025 mol/L de Zr) stabilisées par 500 mg/g ou 1 g/g de ces polymères, dans des rapports molaires Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 5 à 7, permet de former des **sols mixtes stables** (Figure 77). On parle ici de stabilité (mais qui est très relative) lorsque les suspensions ne flocculent pas sur une échelle de temps de l'ordre de la journée. En pratique, le but est d'obtenir un sol qui soit au moins stable sur l'échelle de temps de la préparation du solide.

Des sols mixtes stables à partir de suspensions plus concentrées (12 g/L de zircone ou 0,1 mol/L de Zr) stabilisées par 500 mg/g de ces polymères ont aussi pu être préparés dans des rapports Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 5 à 7.

#### *c. Tests d'évaporation : choix du PVS*

Lors de l'évaporation de ces sols à 50°C, il s'avère que seul le PVS permet de garder une suspension homogène lors du séchage (la suspension semble prendre en masse mais de manière homogène). Pour les autres polymères, il se produit une séparation de phase entre les particules de zircone qui sédimentent et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui reste dans le surnageant fluide.

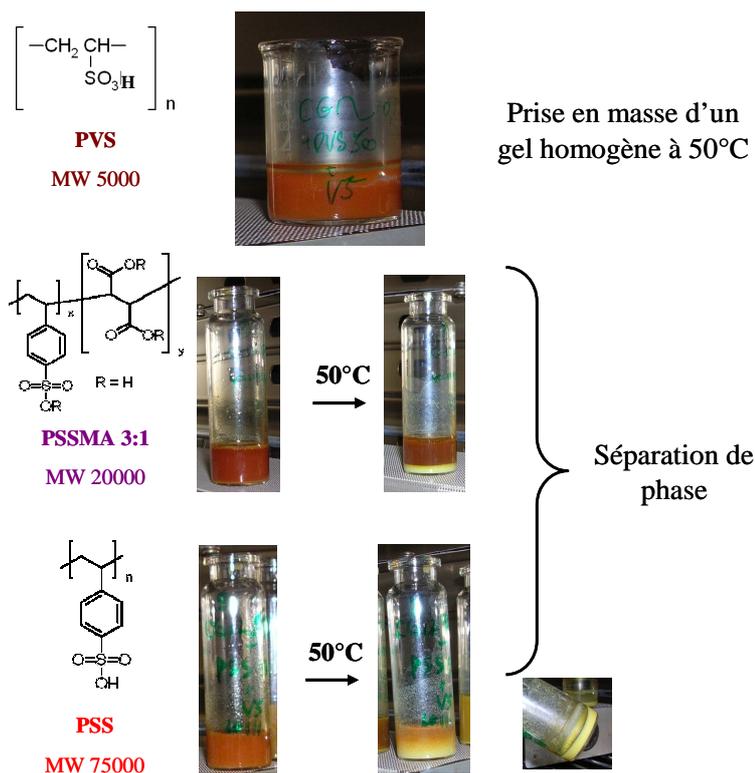


Figure 78 : Comportement des sols mixtes lors de l'évaporation du solvant à 50°C, montrant une prise en masse homogène pour les suspensions contenant du PVS et une séparation de phase pour celles stabilisées au PSSMA 3:1 et au PSS. Les sols mixtes sont tous préparés à partir de suspensions de zircone de 12 g/L stabilisées par 500 mg/g de polymère, auxquelles est ajouté un sol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un rapport molaire Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 7.

On peut supposer que la séparation de phase est due à un effet de déplétion induit par le mélange de colloïdes différents, et est accélérée par l'effet de la température. L'origine des différences de comportement selon le polymère utilisé n'a pas été étudiée. Les différences pourraient provenir de leur masse moléculaire, le PVS étant le plus petit (M<sub>w</sub> 5 000 contre 20 000 pour le PSSMA 3:1 et 75 000 pour le PSS). Il est possible aussi que les propriétés du milieu soient modifiées, par exemple du fait des polymères libres en solution ou d'un effet sur les propriétés diélectriques du milieu. Bien sûr, la nature chimique des fonctions styrène sulfonique, carboxylique, ou vinylsulfonique peut aussi jouer un rôle important.

**Quoi qu'il en soit, le PVS offrant les perspectives les plus prometteuses pour l'obtention d'un solide homogène, c'est celui-ci uniquement qui a été étudié par la suite.**

## B. Réalisation de sols mixtes zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 1. Choix de la proportion PVS/zircone

D'après les mesures de potentiel  $\zeta$  (I.D.4. p 112), l'ajout de 500 mg/g de PVS à une suspension de zircone permet d'obtenir une répulsion électrostatique suffisante, qui s'exprime par un potentiel  $\zeta$  de l'ordre de -50 mV. Un ajout plus important de polymère n'est pas nécessaire, car il ne permet pas une diminution supplémentaire du potentiel  $\zeta$ , et d'après l'isotherme d'adsorption (p 112), le polymère supplémentaire est préférentiellement solubilisé en solution et non absorbé en surface de la zircone. Cela implique donc une augmentation de la viscosité du sol et une quantité plus importante de polymère non fonctionnel à éliminer par la suite.

**Le rapport PVS/zircone est donc fixé à 500 mg/g** (ou 4,6 mmol de fonctions acides par gramme de zircone). Ceci correspond à une quantité de polymère introduite de 3,3 mg/m<sup>2</sup> en tenant compte de la surface spécifique de 150 m<sup>2</sup>/g des particules de zircone, et à une quantité effective adsorbée de 0,88 mg/m<sup>2</sup> d'après les données d'adsorption.

### 2. Méthode de préparation des sols

Différentes formulations de sols mixtes zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été testées, en variant **la concentration totale de zircone, et le rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**.

**La méthode de préparation de référence** consiste à mélanger un sol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (isotrope ou nématique) à une suspension {zircone+PVS} à 500 mg/g. Cette dernière est préparée par ajout du polymère sur une suspension de zircone « nue » dont la synthèse est décrite précédemment (première partie III.B.3, p 77), après dialyse et redispersion pendant 30 min aux ultrasons. **Aucun traitement supplémentaire n'est effectué sur la suspension {zircone+PVS} après sa préparation.**

Pour les sols les moins concentrés en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, préparés à partir d'un sol isotrope, ce dernier est ajouté rapidement sur la suspension {zircone+PVS} sous agitation magnétique forte.

Au contraire, dans le cas de sols mixtes plus concentrés en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, préparés à partir d'un sol nématique, c'est la suspension {zircone+PVS} qui est ajoutée lentement goutte-à-goutte sur le sol nématique sous agitation magnétique forte. Ceci permet d'introduire graduellement les particules de zircone au sein du mélange sans perturber l'ordre nématique de manière brutale.

Des exemples de protocoles sont proposés en annexe E (p 212).

#### **Remarque**

Comme cela est présenté plus loin, l'obtention de sols mixtes stables est limitée à des concentrations de zircone de l'ordre de 12 g/L (0,1 mol/L Zr). Afin de minimiser la quantité

de solvant à évaporer pour obtenir le solide, d'autres méthodes de préparation de sols mixtes ont été expérimentées dans l'espoir qu'elles permettent la préparation de sols mixtes stables plus concentrés en zircone.

L'une des méthodes testées consiste à **lyophiliser une suspension {zircone+PVS}**, pour ensuite introduire la quantité de zircone choisie directement à partir de la poudre fine ainsi obtenue. L'introduction directe de zircone dans des sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous forme de poudre lyophilisée s'est avérée impossible. Au lieu de la redispersion espérée, une rétractation de la poudre sous forme d'une boule pâteuse est observée.

Cette poudre lyophilisée se redisperse par contre très bien dans l'eau pure, et il est possible de former alors des suspensions {zircone+PVS}, de concentrations supérieures aux suspensions initialement préparées après la dialyse de la zircone « nue ». Si la mise en contact de telles suspensions permet de former des sols mixtes stables dans les mêmes proportions que dans la méthode de préparation de référence, elle ne permet pas pour autant d'augmenter la concentration de zircone limite de floculation.

Une autre méthode testée pour concentrer les suspensions {zircone+PVS} est la filtration par centrifugation. Des membranes de seuil de coupure 100 kDa et 3 kDa ont été utilisées. Les premières laissent passer à la fois le solvant, les ions et le polymère (taille de pore de l'ordre de 10 nm), alors que les secondes ne laissent passer que le solvant et les ions (taille de pores de l'ordre de 1 nm). Les suspensions sont ainsi concentrées par centrifugation à 10000 RPM puis rediluées à l'eau ultra pure, ces étapes étant répétées 2 à 3 fois. L'idée de cette technique est de concentrer les suspensions tout en éliminant les ions responsables de la force ionique et éventuellement le polymère libre en solution. Cette méthode n'a pas permis de stabiliser des sols mixtes pour des concentrations de zircone plus importantes que dans la méthode de référence.

Les résultats présentés par la suite proviennent d'échantillons préparés par la méthode de référence décrite précédemment.

### 3. Diagrammes des échantillons mixtes préparés

Les caractéristiques des différents échantillons préparés sont reportées sur les diagrammes de la Figure 79. La concentration de PVS n'est pas prise en compte, le rapport massique PVS/zircone étant constant, égal à 500 mg/g dans tous les échantillons. Deux représentations de diagramme sont proposées, l'une où apparaît la concentration de zirconium des échantillons en fonction de celle de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'autre où c'est le rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est considéré comme ordonnée. Ces deux représentations sont bien différentes puisque des échantillons étant proches dans le diagramme *b* (de concentration de zircone totale similaire, échantillons 3 et 4 par exemple), peuvent en fait être très différents en terme de rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et inversement (exemple des échantillons 1 et 4). Il est à noter que les concentrations de zircone et de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont issues d'un calcul pour lequel le  $\Delta V_{\text{mélange}}$  est négligé (on considère comme volume total du sol mixte, la somme des volumes des deux suspensions mises en contact). Le diagramme en concentrations est donc moins précis. Un tableau rassemblant toutes les données numériques est joint en annexe F (p 216).

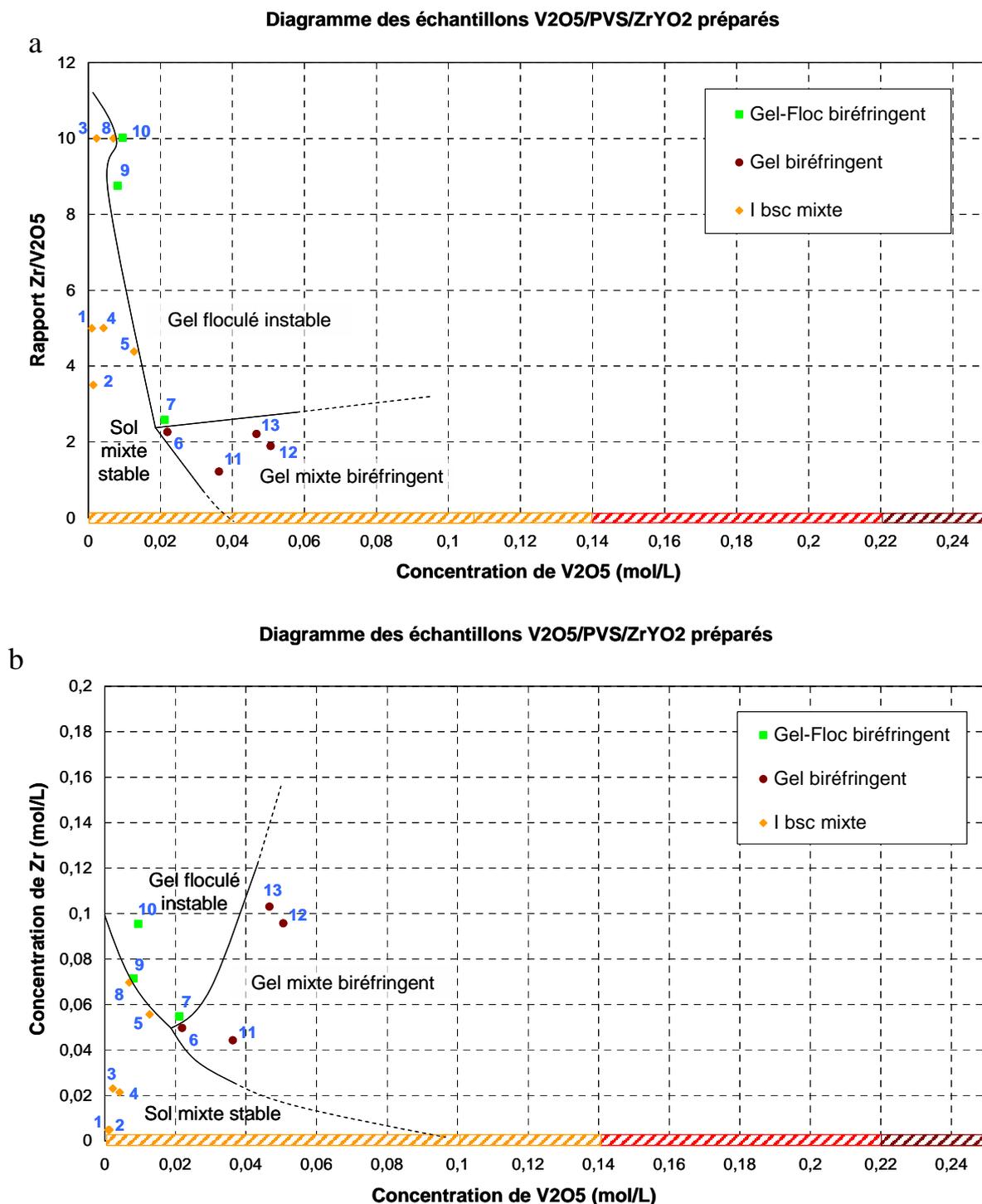


Figure 79 : Diagrammes schématisant les proportions et propriétés des échantillons mixtes zircone/PVS/ $V_2O_5$  préparés, représentés en fonction (a) de la concentration de  $V_2O_5$  et du rapport  $Zr/V_2O_5$ ; ou (b) de la concentration de Zr. Tous les échantillons ont un rapport PVS/zircone constant de 500 mg/g. Les zones hachurées délimitent, de gauche à droite, les phases isotropes, sol nématique et gel nématique des solutions aqueuses de  $V_2O_5$  pures.

Des sols mixtes à la fois fluides et biréfringents sous cisaillement sont obtenus (notés *I bsc mixte*) pour des concentrations relativement faibles de zircon (< 0,1 mol/L Zr) et de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (< 0,02 mol/L). Cette biréfringence est par contre beaucoup plus transitoire que dans le cas de la phase isotrope de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pure : l'introduction de zircon (et de polymère) dans le milieu favoriserait donc une relaxation plus rapide de l'alignement induit par le cisaillement.

Pour des concentrations plus importantes de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, les sols mixtes gélifient pour aboutir à un gel monolithique présentant une biréfringence permanente (notés *Gel biréfringent*). Ces gels sont formés par ajout lent de suspension {zircon+PVS} sur les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nématiques. Ils gélifient plus ou moins vite selon leur concentration de zircon. Par exemple, les échantillons 6 et 11 sont fluides et biréfringents sous cisaillement juste après leur préparation, mais ils gélifient après 15 min environ au repos pour former un gel de biréfringence permanente. Les échantillons 12 et 13, plus concentrés en zircon et en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gélifient quelques minutes après leur préparation. L'introduction des particules de zircon fait donc apparaître des gels nématiques pour des concentrations totales de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beaucoup plus faibles que celles observées dans les phases pures de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

D'autre part, pour des échantillons globalement peu concentrés en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'ajout de zircon au dessus d'un certain rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (~2,5) se traduit par une floculation massive de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui prend en masse sur tout le volume de l'échantillon (nommés *Gel-Floc biréfringent*). Si l'agitation est stoppée avant que la gélification n'ait eu lieu (tout de suite après le mélange), l'échantillon au repos forme un gel monolithique biréfringent homogène. Cependant, si celui-ci est agité après la gélification, il y a séparation de phase macroscopique de floculats rouges (*a priori* de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dispersés dans un milieu fluide légèrement turbide (contenant *a priori* les nanoparticules de zircon et le polymère). C'est pourquoi ces échantillons sont qualifiés de « gels instables ». Les limites de formation d'un sol stable et l'interprétation de ces observations sont discutées plus loin.

## 4. Caractérisations des sols mixtes

### a. Biréfringence

Le principal outil de caractérisation du sol mixte est le polariseur-analyseur. En effet, l'observation d'une biréfringence sous cisaillement ou permanente des sols mixtes permet de conclure que le vanadium en solution reste bien sous la forme de rubans dont les interactions sont maintenues malgré l'ajout de zircon.

Ainsi, les sols mixtes zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui ont pu être préparés dans cette étude et qui sont dits « stables », présentent une biréfringence sous cisaillement ou permanente selon leur concentration. La photographie présentée en Figure 80b, prise quelques secondes après l'agitation de l'échantillon, permet de voir encore la biréfringence (mais plus les traces du mouvement du fluide que l'on voit à l'œil nu au moment de l'agitation) d'un sol mixte dilué typique (échantillon n°2).

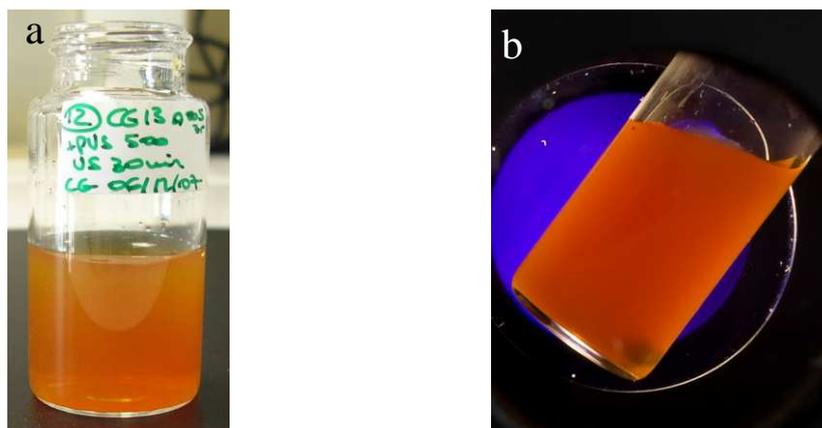


Figure 80 : Photographies en lumière naturelle (a) et sous polariseur-analyseur croisés (b) d'un sol mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de  $[Zr] = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $Zr/V_2O_5 = 3,5$  ( $n^\circ$ 2).

Pour les échantillons plus concentrés préparés à partir de sols nématiques de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il est plus difficile de retranscrire la biréfringence sur une photographie du fait d'une plus grande opacité des échantillons et d'une biréfringence très transitoire (qui relaxe instantanément). L'aspect entre polariseur-analyseur d'un échantillon mixte concentré typique ( $n^\circ$ 11) est illustré en Figure 81, tout de suite après sa préparation lorsque l'échantillon est encore fluide (a), 1 mois après sa préparation (b et c), et après évaporation du solvant pour former un solide (d).

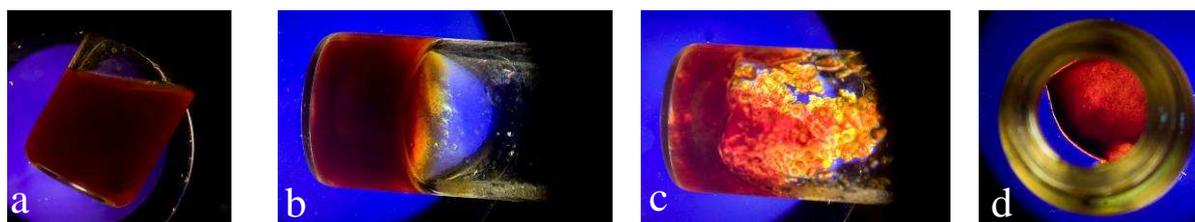


Figure 81 : Photographies entre polariseur-analyseur croisés d'un échantillon mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentré typique ( $n^\circ$ 11), a) quelques minutes après sa préparation l'échantillon est fluide et biréfringent sous cisaillement, b) gel biréfringent observé un mois après la préparation, c) échantillon précédent remué et étalé pour mieux observer la biréfringence, d) même type d'échantillon après évaporation du solvant à 50°C.

### b. Spectroscopie UV

Des mesures de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées sur un sol mixte dilué (Figure 82). La présence des deux bandes d'absorption caractéristiques à 270 et 380 nm atteste de l'existence en solution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous forme de rubans (voir en première partie III.A.4.b, p 69). Le spectre présenté est obtenu après soustraction d'un blanc obtenu à partir d'une suspension de {zircon + PVS} comparable.

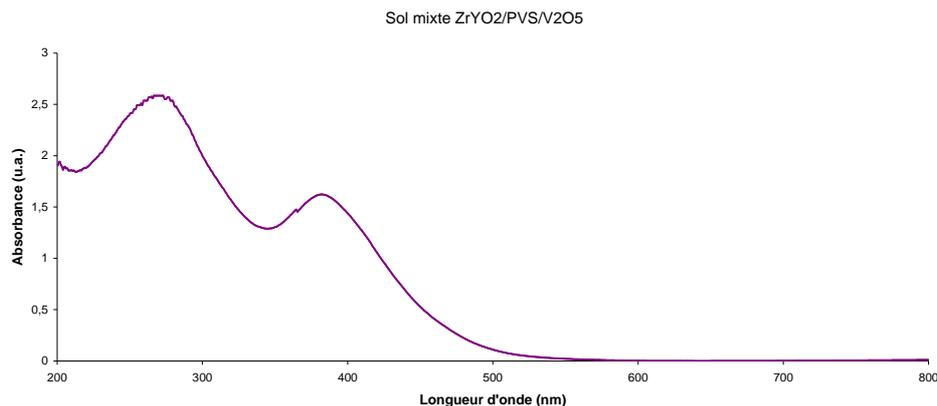


Figure 82 : Spectre d'adsorption UV d'un sol mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, après soustraction du blanc sur une suspension zircon/PVS (Cuve quartz 2mm).

### c. Autres caractérisations

La méthode de caractérisation par excellence de ce type de sol colloïdal, en terme de forme et d'interactions est la **diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles** (SAXS/SANS). Malheureusement, les demandes d'expérimentation sur des grands instruments n'ayant pas abouti, ces techniques n'ont pas pu être utilisées dans cette thèse mais font partie des perspectives de ces travaux, détaillées dans la troisième partie de ce manuscrit.

Enfin, **l'homogénéité du sol mixte** est mise en évidence grâce aux différentes caractérisations réalisées sur les solides obtenus après élimination du solvant, et présentées dans le chapitre suivant (III p 145).

## C. Limites de stabilité des sols mixtes

### 1. Dispersion des suspensions {zircon + PVS} aux ultrasons

Les suspensions de zircon après ajout du polymère sont plus turbides que la suspension initiale de zircon « nue », ce qui montre que l'ajout de polymère, et l'inversion de charge qui l'accompagne, entraînent une certaine agrégation des particules.

L'état de dispersion de ces suspensions peut être nettement amélioré par l'action d'ultrasons après l'ajout du polymère sur la zircon. Cependant, des essais de préparation de sol mixte à partir de ce type de suspensions ont révélé que la redispersion aux ultrasons avait un effet négatif sur la stabilisation de sols mixtes zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : la concentration de zircon maximale permettant d'obtenir un sol mixte stable est dramatiquement diminuée.

Les principales observations sont schématisées sur la Figure 83. Lorsque les sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont mis en contact avec des suspensions {zircon+PVS} à 12 g/L de solide ayant subi un traitement ultrasonore supplémentaire de 30 min après l'ajout du polymère, une floculation massive de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est observée alors que ce n'est pas le cas en l'absence de traitement

ultrasonore supplémentaire des suspensions {zircone+PVS}. Il faut diminuer la concentration de zircone des suspensions {zircone+PVS} à 3 g/L pour former des sols mixtes stables par mélange de sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec des suspensions {zircone+PVS} préalablement redispersées par l'application d'ultrasons.

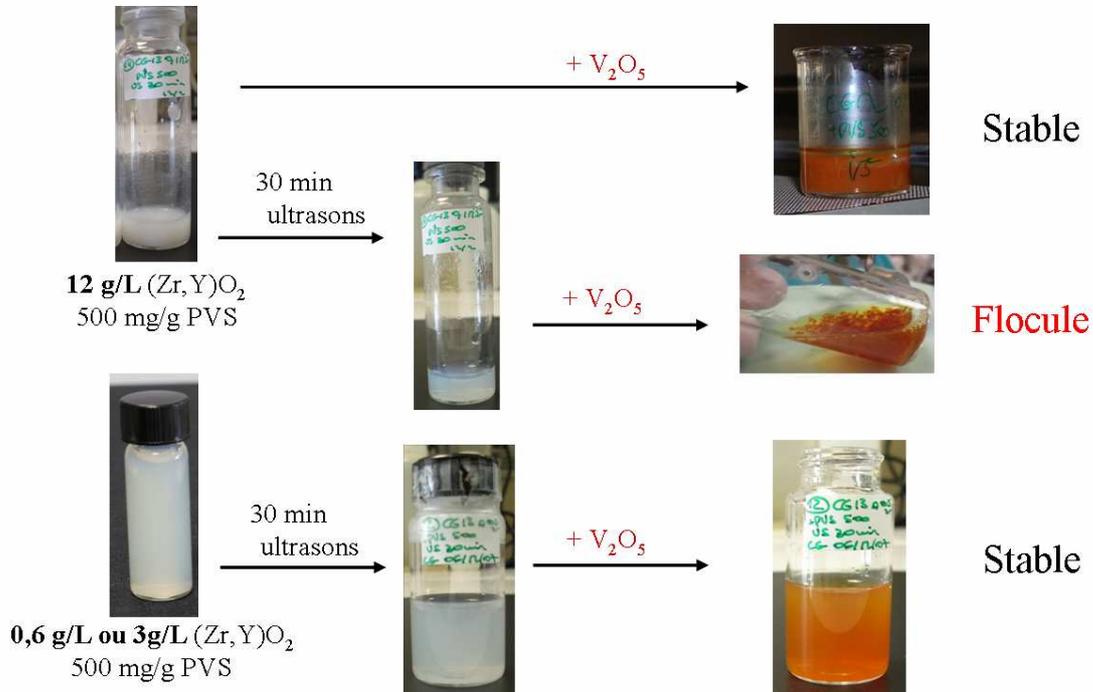


Figure 83 : Résumé des observations lors de la préparation de sols mixtes à partir de suspensions {zircone+PVS}, ayant ou non subi un traitement supplémentaire aux ultrasons, en fonction de leur concentration.

Des études ont été menées afin de comprendre l'influence du traitement ultrasonore sur les propriétés des suspensions {zircone+PVS} et les raisons de la floculation observée. Il pourrait s'agir d'un effet d'augmentation de la force ionique par dissolution favorisée de cations métalliques, de l'état de dispersion ou d'une réactivité de surface accrue des particules par exemple.

Pour cela, l'effet du temps de sonication d'une suspension {zircone+PVS} a été étudié en terme de taille observée par DLS, de potentiel  $\zeta$ , de conductivité, de pH et de concentration des ions Zr<sup>4+</sup> et Y<sup>3+</sup> mesurée par ICP-AES.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- la dissolution de Zr et Y est légèrement favorisée, mais visible uniquement à partir d'une heure d'ultrasons.
- Il n'y a pas d'augmentation significative de la conductivité, de l'ordre de 6 mS/cm (qui aurait pu être le signe d'un relargage d'autres ions comme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- Le pH et le potentiel  $\zeta$  restent constants (pH ~1,7 –  $\zeta$  ~ -50 mV)
- La taille moyenne observée en DLS est assez variable (échantillons polydisperses) et diminue légèrement à partir de 2h d'ultrasons.

Il faut noter par ailleurs que la tenue des rubans de vanadium est limitée en présence de polymère seul à partir d'une concentration de celui-ci de 6,5 g/L. Or dans le cas d'une suspension à 12 g/L de zircone et 500 mg/g de PVS, la concentration totale de polymère introduite est de 6 g/L et la concentration de polymère libre (non adsorbé) est alors estimée à 4,5 g/L. le seul paramètre de concentration de polymère ne devrait donc pas être responsable de la floculation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cependant, il est possible que les ultrasons favorisent une dépolymérisation, formant des chaînes plus courtes susceptibles de contribuer de façon plus importante à la force ionique du milieu, ou de diminuer la qualité de la protection de la surface de zircone vis-à-vis de la réactivité avec les rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, par un affaiblissement de l'adsorption.

Enfin, la mise en contact d'une solution de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec le **surageant** d'une suspension à 12 g/L de zircone et 500 mg/g de PVS passée 30 minutes aux ultrasons n'entraîne pas de floculation. **C'est donc bien la présence des particules qui est à l'origine de la floculation.**

On peut donc supposer que la floculation observée provient d'un effet de concentration des particules et en particulier de surface développée plus disponible et/ou plus réactive après action des ultrasons.

## 2. Discussion sur les limites de stabilité avec les concentrations

D'après les diagrammes présentés précédemment (Figure 79), la principale limitation dans la stabilité du vanadium au sein des sols mixtes est la concentration de particules de zircone. L'ajout de suspensions de {zircone + PVS} à des sols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se traduit, à partir d'une certaine concentration de zircone, par une floculation du vanadium pour les concentrations de vanadium faibles, et par une gélification en masse dans le cas d'échantillons plus concentrés en vanadium. Afin d'appréhender les mécanismes à l'origine de la stabilité ou de l'instabilité des sols et gels mixtes, quelques éléments de discussion sont proposés ci-après.

### a. Déplétion

D'une manière générale, le mélange de deux types de particules colloïdales de forme ou taille différentes donne lieu, à partir d'une certaine concentration de colloïdes, à une attraction nette entre les particules résultant d'un effet de **déplétion** (voir en première partie I.B.7, p 26). Cela peut engendrer une séparation de phase macroscopique entre une phase riche et une phase pauvre en colloïdes.

Il est donc prévisible d'observer une limite de stabilité des sols mixtes contenant des particules sphériques de zircone, et des particules colloïdales de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en forme de rubans, à partir d'une certaine concentration de colloïdes.

La rotation des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> autour de leur grand axe permet de les assimiler à des cylindres. La formule développée pour estimer de façon quantitative la valeur du potentiel attractif de déplétion des sphères dû à la présence des cylindres (p 27) ne peut pas s'appliquer directement dans le cas présent des sols mixtes zircone/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> car la longueur des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (500 nm – 1 µm) est grande devant la taille des particules de zircone, même agrégées (particules individuelles de 5 nm).

Néanmoins, qualitativement, le potentiel attractif de déplétion entre deux sphères en présence de cylindres (particules « déplétantes ») apparaît lorsque que la distance entre les sphères ( $D$ , liée à une certaine fraction volumique de sphères) devient inférieure à la longueur des rubans  $L$  (schéma rappelé en Figure 84). Ce potentiel de déplétion augmente avec la concentration (fraction volumique) de cylindres. Cela provient du fait qu'un ruban perd un certain nombre de degrés de liberté (entropie plus faible) lorsqu'il se trouve entre deux particules. Son expulsion de la zone de déplétion permet alors de gagner une entropie orientationnelle, bien que l'entropie de mélange du système en soit diminuée.

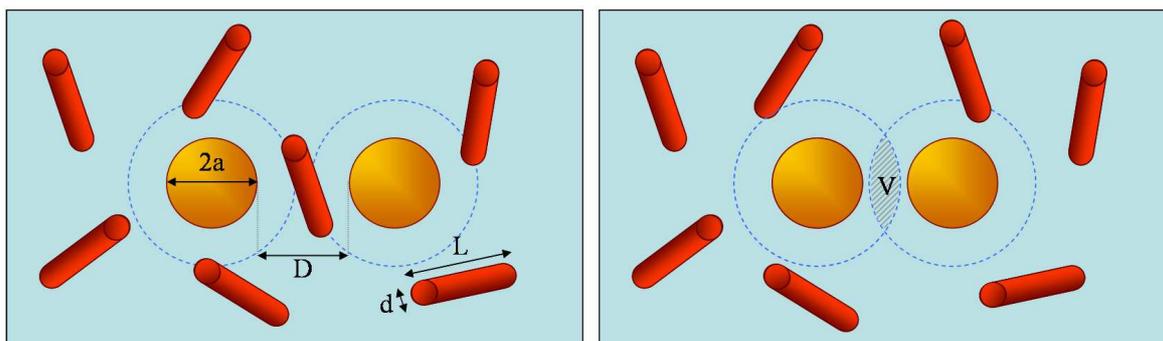


Figure 84 : Schéma illustrant l'effet de déplétion au sein d'un mélange de sphères et de bâtonnets colloïdaux, et définition des grandeurs  $a$ ,  $d$ ,  $L$ , et  $D$ .

Notons de plus que la présence du polymère n'est pas négligeable, sa concentration augmentant avec la concentration de zircon. Outre le fait que son ajout entraîne une certaine agrégation des particules de zircon, la présence de polymère libre en solution peut également induire un effet de déplétion, en particulier sur les rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur lesquels il ne s'adsorbe pas.

#### *b. Considérations sur les distances entre les particules*

Afin de se figurer qualitativement la déplétion au sein du sol mixte, des calculs visant à estimer les distances entre particules en fonction des concentrations ont été effectués.

#### ***Point de vue des particules de zircon***

L'ordre de grandeur des distances entre particules en fonction de la concentration est évalué en considérant des suspensions pures de particules de zircon, de concentrations identiques à celles rencontrées dans les sols mixtes. Pour cela, un système répulsif est considéré, dans lequel les particules tendent à s'éloigner le plus possible les unes des autres ce qui implique une équidistance entre toutes les particules dans le volume. Dans un plan les particules sont organisées selon un réseau hexagonal, et peuvent être représentées en volume dans une maille cubique face centrées CFC (Figure 85).

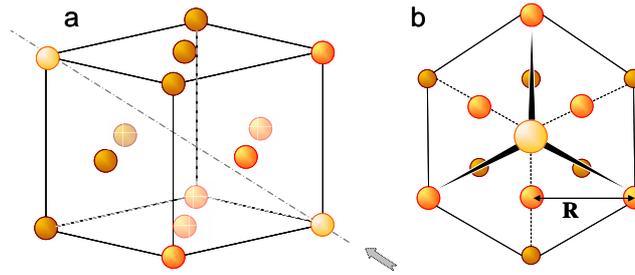


Figure 85 : Schéma d'une répartition de particules équidistantes de  $R$  dans un volume sous la forme d'une structure cubique CFC (a) et correspondance avec une vue selon un axe (111) (représenté en pointillés gris) montrant l'arrangement hexagonal au sein des plans (b).

La fraction volumique de zircon est calculée en fonction de la concentration massique  $C$  et la masse volumique  $\rho$  de la zircon ( $5,95 \text{ g/cm}^3$ ) par la formule suivante :

$$\phi_v = \frac{C}{\rho} \quad \text{Eq. 23}$$

En considérant une organisation de type CFC (mais non compacte), avec 4 particules par maille, on peut relier la distance entre les particules  $R$  avec la fraction volumique  $\phi_v$  :

$$\phi_v = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi a^3}{(R\sqrt{2})^3} \quad \text{Eq. 24}$$

sachant que le paramètre de maille vaut  $R\sqrt{2}$ .

Quelques valeurs numériques des distances obtenues pour des particules 5 nm, 50 nm et 100 nm sont rassemblées dans le Tableau 5 et l'allure des courbes de distance en fonction de la concentration est présentée en Figure 86.

Concentration (mol/L)	Concentration (g/L)	Fraction volumique	Distance moyenne entre les particules selon leur taille (nm)		
			5 nm	50 nm	100 nm
0,001	0,14	0,00002	156	1561	3123
0,005	0,72	0,00012	91	913	1826
0,01	1,45	0,00024	72	725	1449
0,02	2,89	0,00049	58	575	1150
0,05	7,23	0,00122	42	424	848
0,07	10,13	0,00170	38	379	758
0,1	14,47	0,00243	34	336	673
0,2	28,94	0,00486	27	267	534

Tableau 5 : Estimation des distances entre particules de zircon selon leur taille et leur concentration.

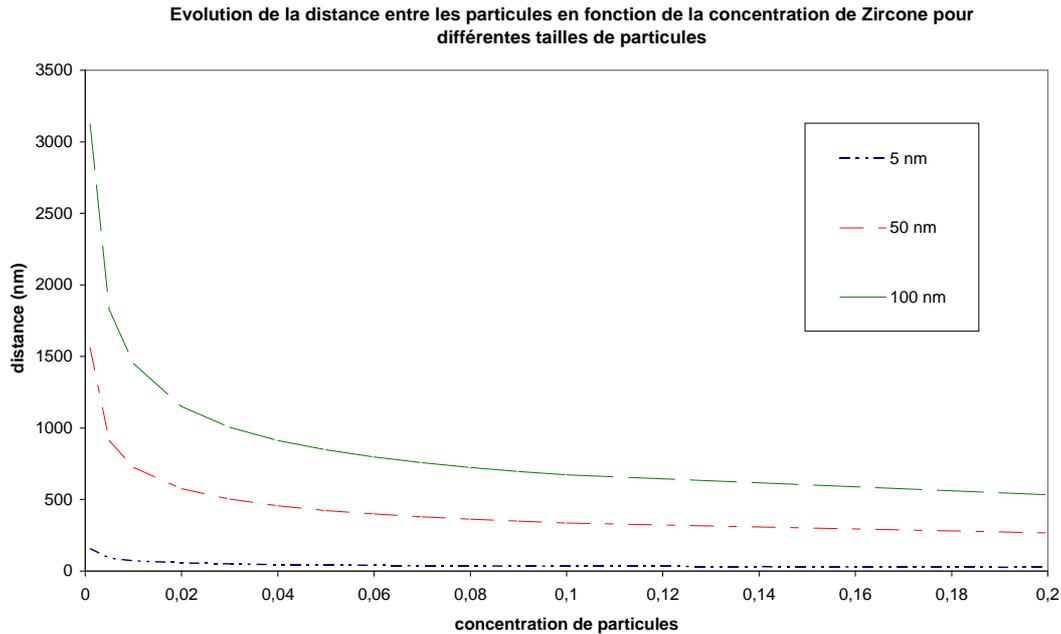


Figure 86 : Evolution de la distance entre particules de zircon au sein d'une suspension en fonction de leur concentration et de leur taille.

Dans le cas de particules de **5 nm**, dès 0,001 mol/L de Zr la distance entre les particules de zircon serait seulement de 156 nm, ce qui est déjà trop faible pour qu'un ruban de  $V_2O_5$  de 500 nm de longueur environ puisse tourner librement entre deux particules.

De plus pour des suspensions pures de zircon à 0,1 mol/L la distance diminue à 34 nm, ce qui revient à une distance entre les surfaces de 29 nm. Cela montre la limite de stabilité de suspensions concentrées, même composées uniquement de particules de zircon. En effet, malgré la répulsion due à la double couche électrique et à la couche de stabilisation stérique, les particules sont soumises à une attraction de van der Waals importante du fait de leur proximité. Une augmentation de concentration conduit donc à une agrégation des particules. Il n'est donc pas possible d'envisager que les particules soient de taille monodisperse de 5 nm dans les suspensions les plus concentrées.

En considérant des particules agrégées de 50 ou 100 nm, les distances calculées sont plus réalistes et suggèrent qu'il est possible de former **un système mixte stable ne présentant pas de déplétion**. Par exemple pour des particules de 50 nm, les distances obtenues sont supérieures à 500 nm jusqu'à une concentration de 0,05 mol/L Zr (limite matérialisée par un trait pointillé rouge dans le Tableau 5). Ceci correspond globalement à la zone de formation d'un sol mixte stable sur la Figure 79.

Lorsque la concentration de nanoparticules (ou de rubans) augmente, les distances entre particules diminuent et un effet de déplétion peut apparaître qui engendre la formation de domaines riches en rubans. La concentration locale de rubans dans ces domaines peut atteindre celle de la transition isotrope-nématique. On formerait alors des microdomaines nématiques au sein de la suspension ou du gel ce qui explique la biréfringence observée. De tels domaines, non visibles à l'œil nu pourraient être observés par les techniques de diffusion aux petits angles (SAXS/SANS). Ceci expliquerait l'apparition de l'ordre nématique pour des concentrations bien inférieures à celles observées dans les phases de  $V_2O_5$  pures.

**Point de vue des rubans**

Les mêmes calculs peuvent être faits en considérant des rubans à la place des particules sphériques (Figure 87). Les dimensions des rubans considérées sont de 1 nm x 50 nm x 500 nm, et la masse volumique  $\rho$  de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de 3,35 g/cm<sup>3</sup>. Quelques valeurs numériques sont rassemblées dans le Tableau 6. Dans ce cas, la distance entre les centres de masse obtenue n'est réaliste que si elle est supérieure à la taille des rubans, c'est-à-dire pour des concentrations inférieures à 0,007 mol/L de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (matérialisé sur le tableau par un trait pointillé vert). Dès que  $R = L$ , il peut y avoir « percolation » (les rubans peuvent se toucher deux à deux), et l'organisation des rubans en solution est nécessairement différente du modèle CFC.

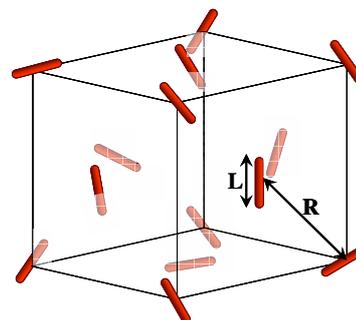


Figure 87 : Schéma d'une répartition en volume de rubans en considérant leur centre de masse organisés selon une maille cubique CFC.

Concentration (mol/L)	Concentration (g/L)	Fraction volumique	Fraction volumique des cylindres	Distance moyenne entre les centres de gravité (nm)
0,001	0,18	0,00005	0,00213	867
0,005	0,91	0,00027	0,01066	507
0,007	1,27	0,00038	0,01492	453
0,01	1,82	0,00054	0,02132	402
0,02	36,38	0,01086	0,42641	148
0,05	9,09	0,00271	0,10660	235
0,1	18,19	0,00543	0,21321	187
0,14	25,46	0,00760	0,29849	167
0,2	36,38	0,01086	0,42641	148
0,22	40,01	0,01194	0,46905	144
0,3	54,56	0,01629	0,63962	129

Tableau 6 : Estimation des distances entre centres de gravité des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en considérant une répartition de type CFC.

De plus à la transition isotrope - nématique (pour des concentrations de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supérieures à 0,1 mol/L), l'organisation des rubans est de toute façon modifiée puisqu'ils s'alignent au sein de domaines nématiques.

Il faut noter que ces calculs simples servent uniquement à titre indicatif pour aider à la réflexion, et que les valeurs calculées peuvent varier selon les dimensions des rubans considérées.

Les solutions isotropes sont donc plutôt vues comme constituées d'un enchevêtrement de rubans dont les distances moyennes sont comparables aux valeurs calculées ci-dessus. Pour des concentrations supérieures à 0,005 mol/L de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> les rubans forment un réseau (non lié) dont la « maille » est suffisamment large pour que les particules de zircon se déplacent librement dans le solvant sans être trop affectées par la présence des rubans.

c. *Compétition entre la répulsion électrostatique et la déplétion*

La gélification des échantillons plus concentrés peut s'expliquer par une **compétition entre les forces d'entropie responsables de la déplétion**, qui ont pour conséquence de former des domaines plus concentrés en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et **les interactions répulsives entre les rubans** qui favorisent une distance maximale entre ceux-ci et stabilisent un **gel tridimensionnel**. Les échantillons nommés « gel mixte biréfringent » sur la Figure 79 pourraient donc être vus comme des gels tridimensionnels de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stabilisés par les interactions électrostatiques répulsives, mais emprisonnant des « poches » plus concentrées en zirconite, et d'autres plus concentrées en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et présentant donc un ordre nématique, d'où la biréfringence.

Cette supposition est renforcée par le fait que les suspensions {Zirconite+PVS} ne gélifient pas en température : c'est bien leur interaction particulière avec le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est à l'origine de la gélification.

Le fait que les domaines nématiques ne soient pas connectés comme dans le cas des suspensions pures de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pourrait expliquer la difficulté à les aligner en champ magnétique sur des échelles macroscopiques (voir III.A p 147).

On peut trouver dans la littérature quelques exemples d'études de systèmes colloïdaux mixtes constitués de sphères et de particules anisotropes formant en phase pure un cristal liquide thermotrope <sup>[D'AC05JPC]</sup> ou lyotrope <sup>[TRA93M, ADA98BJ, DOG04PRE]</sup>. Bien que les systèmes rencontrés diffèrent du système étudié ici, des mécanismes d'interaction généraux sont mis en évidence, en particulier en ce qui concerne l'apparition d'une séparation de phase entre une phase riche et une phase pauvre en colloïdes à partir d'une certaine concentration de particules.

Un système constitué de PBLG (polymère formant des bâtonnets rigides de l'ordre de 150 nm) et de particules de silices sphériques revêtues d'une couche organique (diamètre de l'ordre de 50 nm) a été étudié par l'équipe de Pecora par des techniques de diffusion de la lumière <sup>[TRA93M]</sup>. L'observation, pour les particules de silice, d'une microviscosité plus faible que la viscosité macroscopique du milieu suggère un déplacement des particules au sein de mailles d'un filet formé par le polymère dans un régime semi-dilué. De plus, ces travaux mettent en évidence une modification de la microstructure du liquide avant la transition nématique, ce phénomène apparaissant pour des concentrations de polymères plus faibles lorsque les particules sphériques de silice sont ajoutées au mélange.

Adams et Fraden ont étudié quant à eux des suspensions aqueuses mixtes de virus de la mosaïque du tabac TMV (en forme de bâtonnets chargés, de dimensions 300 nm x 18 nm) et de polymère de type PEO ( rayon de giration de 10 nm) ou de protéine globulaire BSA (rayon hydrodynamique 4 nm) <sup>[ADA98BJ]</sup>. L'élaboration de diagrammes de phase met en évidence un domaine de floculation du TMV (séparation de phase), ainsi que la formation d'un gel biréfringent aux concentrations plus importantes (pour lesquelles une phase nématique est observée pour des suspensions de TMV pures). Les auteurs évoquent ici une interaction entre les bâtonnets de TMV qui résulte d'une somme d'une attraction de déplétion due à la présence de polymère et d'une répulsion due à leur charge.

Cette compétition entre déplétion et répulsions électrostatiques est également observée par Cousin *et Al.* sur un système aqueux constitué de particules de laponite (disques de 30 nm de diamètre et 1 nm d'épaisseur) et de nanoparticules sphériques de maghémite magnétiques ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 8 nm de diamètre recouvertes d'une couche de silice <sup>[COU08L]</sup>. Cette étude montre en particulier qu'une microséparation de phase peut avoir lieu sans pour autant induire de séparation macroscopique, et ce du fait de répulsions électrostatiques longue portée entre particules de laponite, qui figent le système, en particulier pour les forces ioniques faibles.

Une phase solide macroscopique est ainsi obtenue, qui possède des propriétés magnéto-rhéologiques.

Enfin, les travaux de Dogic *et Al.* sont peut-être ceux qui se rapprochent le plus du système étudié ici puisqu'il s'agit d'un mélange aqueux de virus *fd*, formant des bâtonnets semi flexibles chargés (900 nm x 7 nm) présentant en phase pure une transition isotrope-cholestérique (assimilée à une phase nématique) et d'un polymère neutre (dextran, rayon de giration de l'ordre de 20 nm) <sup>[DOG04PRE]</sup>. L'étude théorique et expérimentale du potentiel de déplétion et des diagrammes de phase en fonction de la force ionique révèle également qu'aux faibles forces ioniques, l'attraction de déplétion peut être écrantée par les répulsions électrostatiques.

# **III. Caractérisations du solide hybride**



Les **solides préparés à partir des sols mixtes zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** présentés précédemment ont été étudiés *via* diverses techniques de caractérisation. Ces caractérisations ont pour but de déterminer la **nature chimique** du vanadium au sein de l'hybride pour confirmer qu'il reste bien sous la forme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de sonder **l'homogénéité de la répartition de la zircone et du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, et de mettre en évidence une éventuelle **organisation particulière de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** sous forme de rubans ou de lamelles au sein du solide.

Les solides sont obtenus par évaporation à 50°C du solvant des sols ou gels mixtes, sous forme de paillettes plus ou moins épaisses selon les volumes et concentrations des sols initiaux. Les caractérisations sont effectuées **sur deux solides de référence**. Le premier, préparé à partir **d'un sol mixte fluide biréfringent sous cisaillement** ( $C_{Zr} = 0,06$  mol/L, rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4,4 ; échantillon n°5 dans la Figure 79) est nommé « solide hybride n°5 » ; le second, préparé à partir d'un **sol biréfringent qui gélifie** rapidement de manière homogène ( $C_{Zr} = 0,04$  mol/L, rapport Zr/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,2 ; échantillon n°11 dans la Figure 79) est nommé « solide hybride n°11 ».

## A. Microscopie optique sous lumière polarisée

L'observation des solides hybrides entre polariseur et analyseur croisés révèle une nette biréfringence (Figure 88). Cette biréfringence est la preuve de la présence de domaines anisotropes au sein du matériau. La zircone yttriée cubique étant isotrope (Figure 89), cette anisotropie est forcément générée par la présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au sein du matériau, probablement sous la forme de rubans ou lamelles comme dans le cas des xérogels de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> purs.

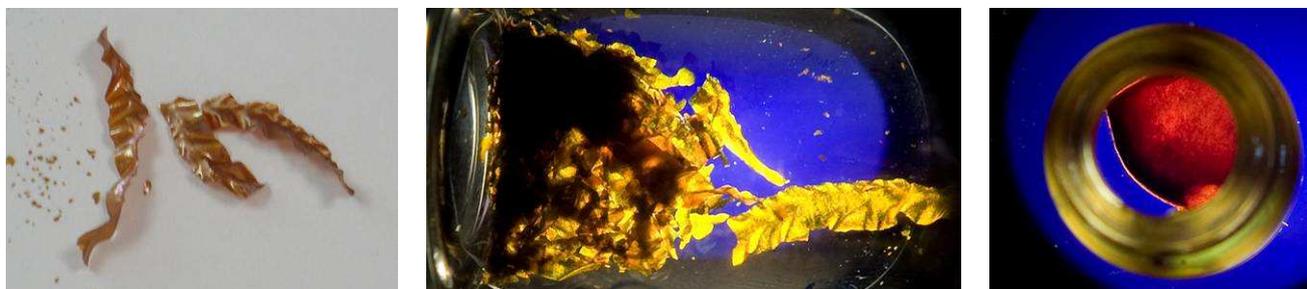


Figure 88 : Photographies en lumière naturelle (a) et entre polariseur-analyseur croisés (b et c) de solides hybrides obtenus par évaporation à 50°C d'un sol mixte de type n°5 (a et b) et d'un gel mixte de type n°11 (c). (la taille du « ruban » macroscopique observé en a et b est d'environ 5 mm x 2 cm)

Lors de l'observation au microscope optique sous lumière polarisée, **un changement de brillance** de certaines zones (passage d'un aspect sombre à un aspect brillant ou inversement) peut être observé lorsque que l'échantillon subit une rotation de 45° dans le plan (Figure 90). Cela suggère qu'il existe des entités anisotropes ayant une orientation macroscopique commune au sein de ces domaines. Cependant ces domaines ont des tailles relativement faibles, inférieures au mm<sup>2</sup>.



Figure 89 : Observation au microscope optique entre polariseur-analyseur croisés de zircone montrant son isotropie (taille de l'échantillon ~1 mm)

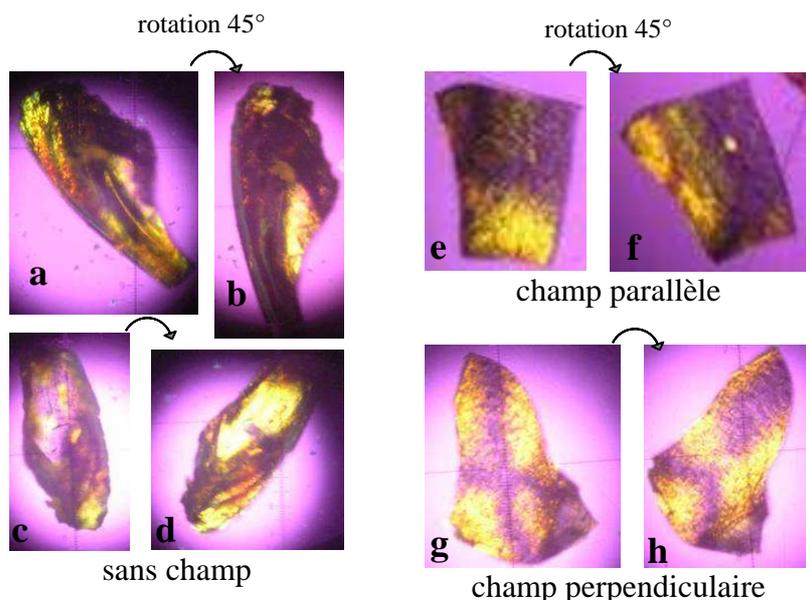


Figure 90 : Observations au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés de paillettes de solides hybrides (taille de paillettes  $\sim 1$  mm) préparées par évaporation de sol mixte (type n°5) à  $50^{\circ}\text{C}$  sans champ (a-d), et en présence d'un champ magnétique parallèle au fond du flacon (plan de la paillette) (e-f) et perpendiculaire au fond du flacon (g-h). La rotation de  $45^{\circ}$  permet d'observer un inversement de brillance de certaines zones.

Des solides ont été préparés par évaporation en présence d'un champ magnétique ( $\sim 1,4$  T) parallèle ou perpendiculaire au fond du flacon. Les différents solides obtenus ont le même aspect visuel que lorsque l'évaporation se produit en l'absence de champ magnétique. Notamment, les solides présentent une biréfringence avec des tailles de domaines d'orientation anisotrope similaires (Figure 90).

**Remarque :**

Des échantillons de solide hybride silice/ $\text{V}_2\text{O}_5$  ont été reproduits dans les mêmes conditions que celles mises en œuvre dans les travaux de Franck Camerel <sup>[CAM03AFM]</sup>, en effectuant l'évaporation en présence et en l'absence de champ magnétique. Cependant, contrairement à ce qui a été obtenu dans la littérature (voir p 36), ici, l'observation en lumière polarisée avec rotation de  $45^{\circ}$  de l'échantillon n'a pas pu mettre en évidence des domaines d'orientation plus larges dans le cas de l'échantillon préparé sous champ.

## B. Spectroscopies infrarouge (IR) et Raman

Le spectre infrarouge d'un solide hybride zircon/PVS/ $\text{V}_2\text{O}_5$  n°5 est rapporté en Figure 91. Il présente les bandes de vibrations caractéristiques du **vanadium sous forme  $\text{V}_2\text{O}_5$**  (première partie III.A.4.c, p 70), à savoir la bande vers  $920\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{V}=\text{O}$  et les vibrations d'élongations antisymétriques  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  vers  $750\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1022\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{V}_2\text{O}_5$  hydraté, quant à elle, est légèrement déplacée vers les basses fréquences. En effet, il s'agit du mode de vibrations d'élongation des groupements vanadyles **hors du plan des rubans**, qui est donc susceptible d'être modifié dans le solide. Vers  $1035\text{ cm}^{-1}$  et de  $1100$  à  $1250\text{ cm}^{-1}$  apparaissent les bandes d'adsorption des groupements sulfonates du polymère, dédoublées du fait de l'adsorption d'une partie des fonctions acides en surface de la zircon.

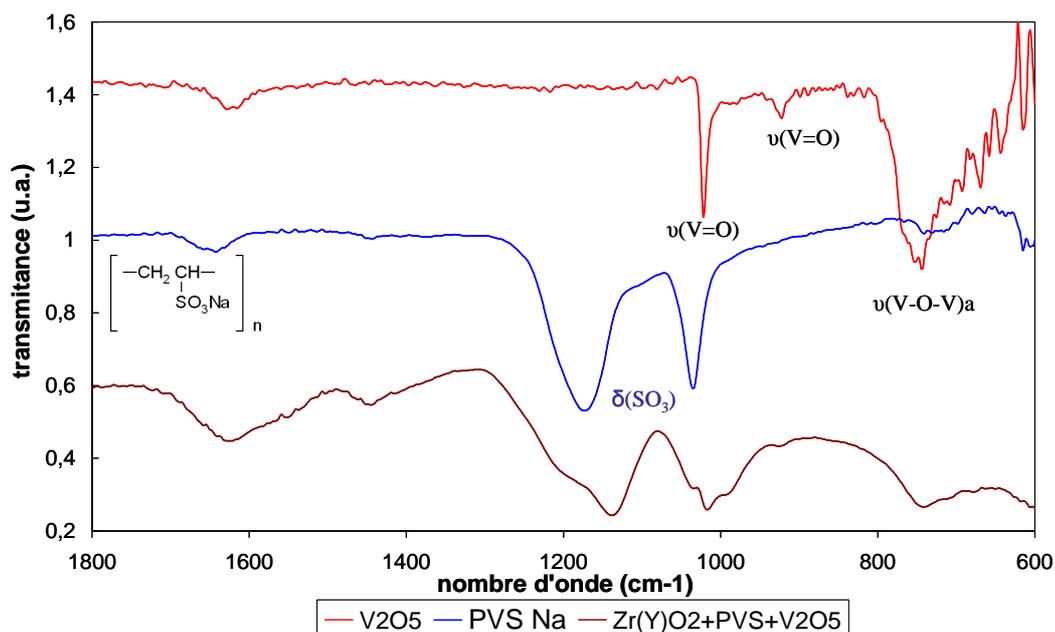


Figure 91 : Spectre IR d'un solide mixte zircone/PVS/ $V_2O_5$  (marron) comparé à ceux du PVS (bleu) et d'un gel de  $V_2O_5$  (rouge).

La spectroscopie Raman a également été envisagée pour caractériser les solides. Cependant, l'oxyde de vanadium étant sensible au rayonnement laser, il est nécessaire de travailler à une puissance très limitée pour éviter la dégradation du matériau. A cette puissance très faible, les bandes d'adsorption de la zircone et du polymère ne peuvent être observées, seules les bandes d'adsorption de  $V_2O_5$  apparaissent. Des fréquences de vibration identiques pour les xérogels de  $V_2O_5$  et pour le solide hybride sont visibles attestant de la présence du vanadium sous la forme  $V_2O_5$  au sein du solide hybride.

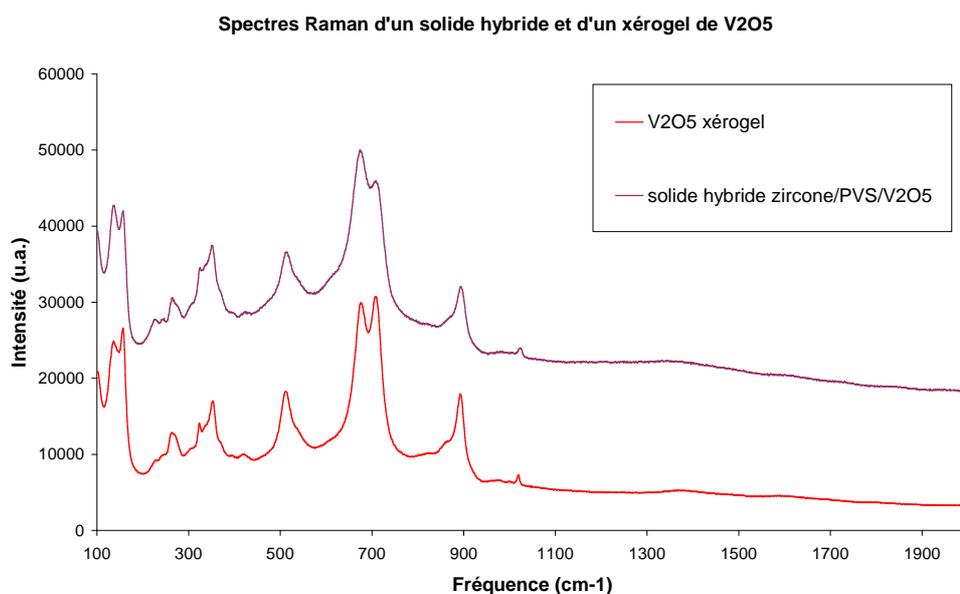


Figure 92 : Spectres Raman d'un solide hybride zircone/PVS/ $V_2O_5$  n°5 (marron) et d'un xérogel de  $V_2O_5$  (rouge) (laser 532 nm, filtre D2).

## C. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure des solides hybrides zirconium/PVS/ $V_2O_5$  provenant d'un sol mixte biréfringent sous cisaillement (n°5, Figure 93) et d'un gel mixte biréfringent (n°11, Figure 94) a été caractérisée par diffraction des rayons X en réflexion. Du fait de la préparation des échantillons, les paillettes de solide sont disposées à plat sur le support (tout comme dans le cas des xérogels de  $V_2O_5$ ).

Tout d'abord, il faut noter que l'ajout de polymère (amorphe) ne donne lieu à aucun pic de diffraction. En effet, le diffractogramme d'un solide obtenu par évaporation d'une suspension {zirconium + PVS} à 500 mg/g (en bleu sur les Figure 93 et Figure 94) est exactement identique à celui de la zirconium yttrée pure (Figure 49 p 80). Ensuite, dans les deux cas de solide hybride, **les pics de diffractions principaux sont les pics larges de la structure cubique des nanoparticules de zirconium yttrée.**

Le diffractogramme du solide hybride n°5 ne présente pas le pic principal (001) des xérogels de  $V_2O_5$ . Ceci tend à montrer qu'il n'existe pas de domaines de cohérence suffisamment importants pour être visibles sur le diffractogramme, au sein desquels des rubans de  $V_2O_5$  seraient empilés dans une structure lamellaire identique à celle des xérogels (distance 11,5 Å). Le  $V_2O_5$  serait donc dispersé de façon fine et homogène au sein du solide hybride. Cependant, le diffractogramme présente un pic large vers  $2\theta = 40^\circ$  et probablement différents pics larges superposés entre  $24$  et  $38^\circ$ . L'origine de ces pics est difficile à déterminer. Ils pourraient correspondre aux raies (003), (004) et (005) des xérogels de  $V_2O_5$  mais cela signifierait que la raie (001) est éteinte. La correspondance avec les pics de  $V_2O_5$  cristallisé est également examinée, notamment ceux correspondant aux plans réticulaires (hk0) qui correspondent à l'ordre 2D au sein des lamelles, ce qui pourrait indiquer la présence des rubans de  $V_2O_5$  qui ne soient pas à plat, ou de  $V_2O_5$  cristallisé.

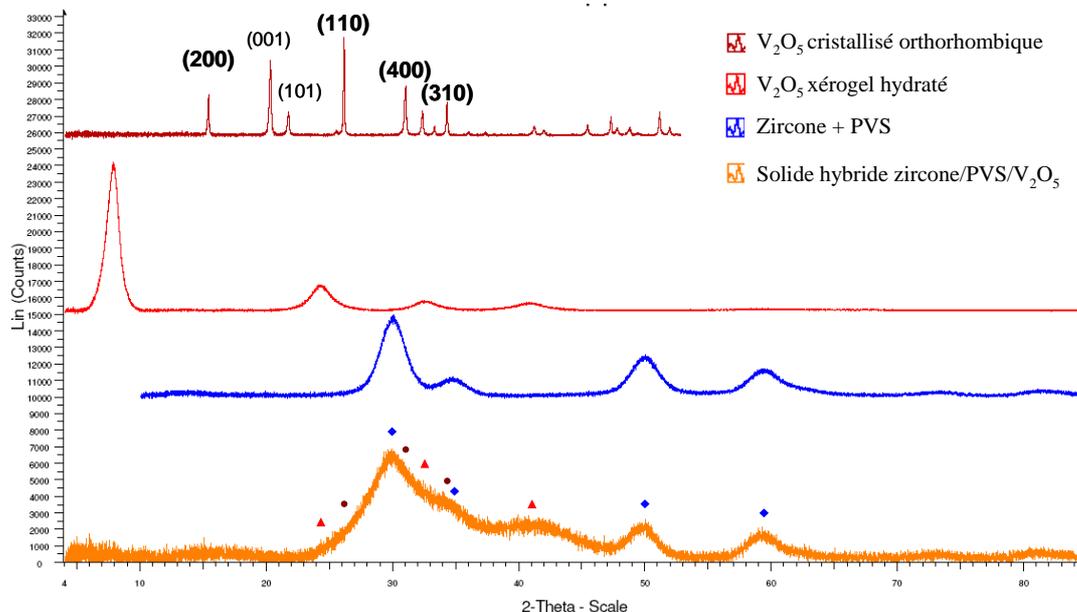


Figure 93 : Diffractogrammes d'un solide hybride zirconium/PVS/ $V_2O_5$  obtenu par évaporation d'un sol mixte typique n°5 (orange), d'un solide zirconium/PVS à 500 mg/g (bleu), d'un xérogel de  $V_2O_5$  hydraté (rouge), et d'une poudre de  $V_2O_5$  cristallisée (rouge foncé).

Dans le cas du solide hybride n°11, le diffractogramme présente clairement l'ordre lamellaire des xérogels de  $V_2O_5$  (raies 001, 003 et 005 visibles) ce qui révèle la présence de domaines de  $V_2O_5$  lamellaire au sein du solide. Il faut noter que cet échantillon est beaucoup plus concentré en  $V_2O_5$  que le précédent, ce qui peut expliquer cette observation (55 % massique de  $V_2O_5$  calculé par rapport à la masse totale de  $V_2O_5$  et de zircon, contre 25 % pour l'échantillon n°5). L'absence de pics caractéristiques de l'ordre 2D des rubans permet de conclure que **les rubans s'organisent bien à plat comme dans le cas des xérogels**.

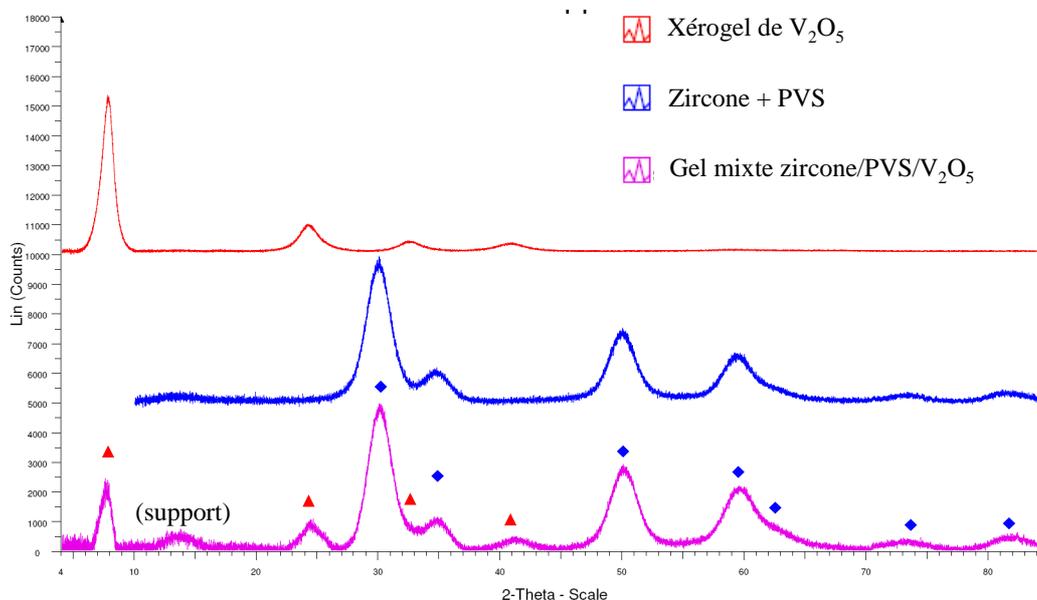


Figure 94 : Diffractogrammes d'un solide hybride zircon/PVS/ $V_2O_5$  obtenu par évaporation d'un gel mixte typique n°11 (rose), d'un solide zircon/PVS à 500 mg/g (bleu), et d'un xérogel de  $V_2O_5$  hydraté (rouge).

### Remarque :

Un diffractogramme des rayons X a également été acquis pour un échantillon de solide hybride silice/ $V_2O_5$  préparé d'après le protocole de Franck Camerel <sup>[CAM03AFM]</sup> et broyé. Il est présenté en Figure 95. Le rapport molaire  $SiO_2/V_2O_5$  est de 10 ce qui correspond à un pourcentage massique de  $V_2O_5$  d'environ 8 %.

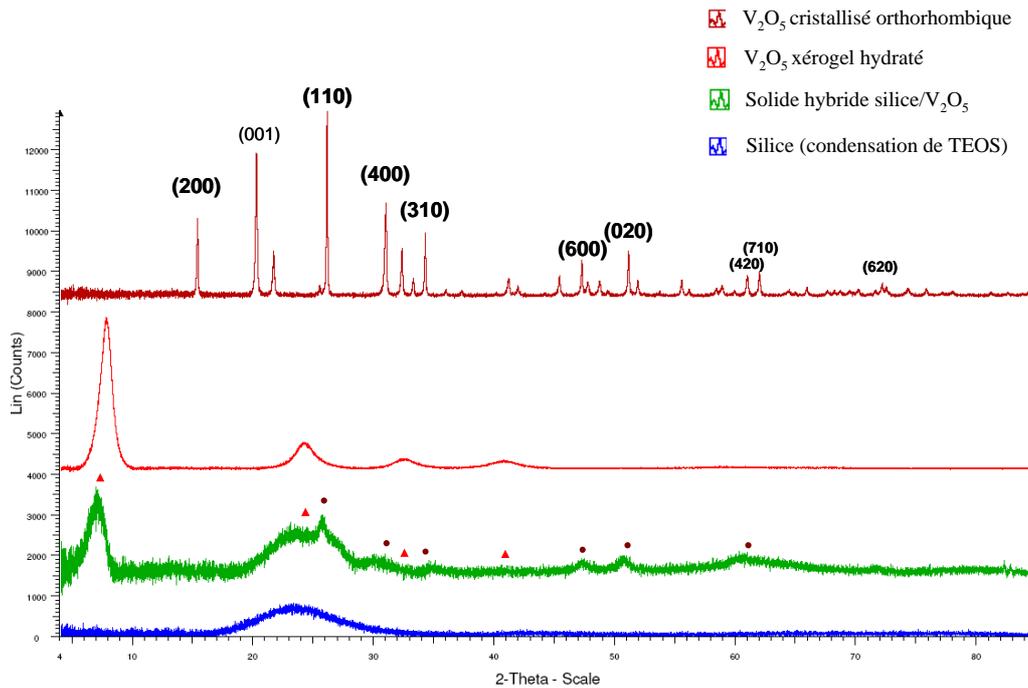


Figure 95 : Diffractogramme d'un solide hybride  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  obtenu par condensation de TEOS au sein d'une solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  comme décrit dans [CAM03AFM] et broyé (vert), comparé à ceux d'une silice obtenue par condensation de TEOS dans l'eau (bleu), d'un xérogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  hydraté (rouge) et d'un solide  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallin (rouge foncé), pour lequel les familles de plan (hk0) sont indexées en gras.

Ce diffractogramme présente une bosse amorphe due à la silice, ainsi que le pic principal de l'ordre lamellaire (001) d'un xérogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . De plus, il est possible de distinguer des pics correspondant aux familles de plans réticulaires (hk0) observés dans l'oxyde de vanadium cristallin, et qui sont représentatifs de l'ordre 2D au sein des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (l'échantillon étant broyé, les rubans peuvent être disposés dans des orientations variables). Ces observations montrent qu'il existe au sein de l'hybride des domaines où les rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont concentrés et organisés de la même façon que dans le xérogel, et ce sur des distances suffisamment grandes pour être visible en DRX. La dispersion de  $\text{V}_2\text{O}_5$  au sein de l'hybride  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  n'est donc pas optimale, et il est probable que des domaines nématiques de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se forment pendant la condensation du TEOS.

## D. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Une imagerie par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur le solide hybride n°5. Pour l'observation, plusieurs échantillons ont été préparés de différentes manières. Dans le premier cas (Figure 96 a-b), il s'agit d'une paillette de solide obtenue par évaporation du sol mixte n°5 qui a ensuite été déposée sur un scotch carbone, alors que sur la Figure 96 c-d le sol mixte a été évaporé directement sur le support en acier d'observation. Les images semblent montrer un enchevêtrement de fibres/particules mais il est difficile de discriminer entre la zircone, le polymère et  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Il faut se rappeler que le PVS doit plus ou moins enrober toutes les particules de zircone et les colloïdes du solide d'une manière générale. Dans le dernier cas (Figure 96 e-f) une paillette de solide hybride a préalablement été enrobée dans une résine, qui est ensuite polie jusqu'à l'affleurement du solide. De cette façon, on peut observer le solide légèrement sur la « tranche » de la paillette. On observe alors

une structure en feuillets qui rappelle celle mentionnée pour les xérogels de  $V_2O_5$ . La préparation des échantillons mériterait néanmoins d'être optimisée pour obtenir des clichés plus probants.

L'analyse élémentaire chimique montre dans tous les cas une **très bonne homogénéité de la répartition** des éléments vanadium, zirconium et soufre (provenant du polymère) à l'échelle de la taille du spot d'analyse, c'est-à-dire au micron car il n'apparaît pas de zone particulièrement plus riche en vanadium ou en zirconium.

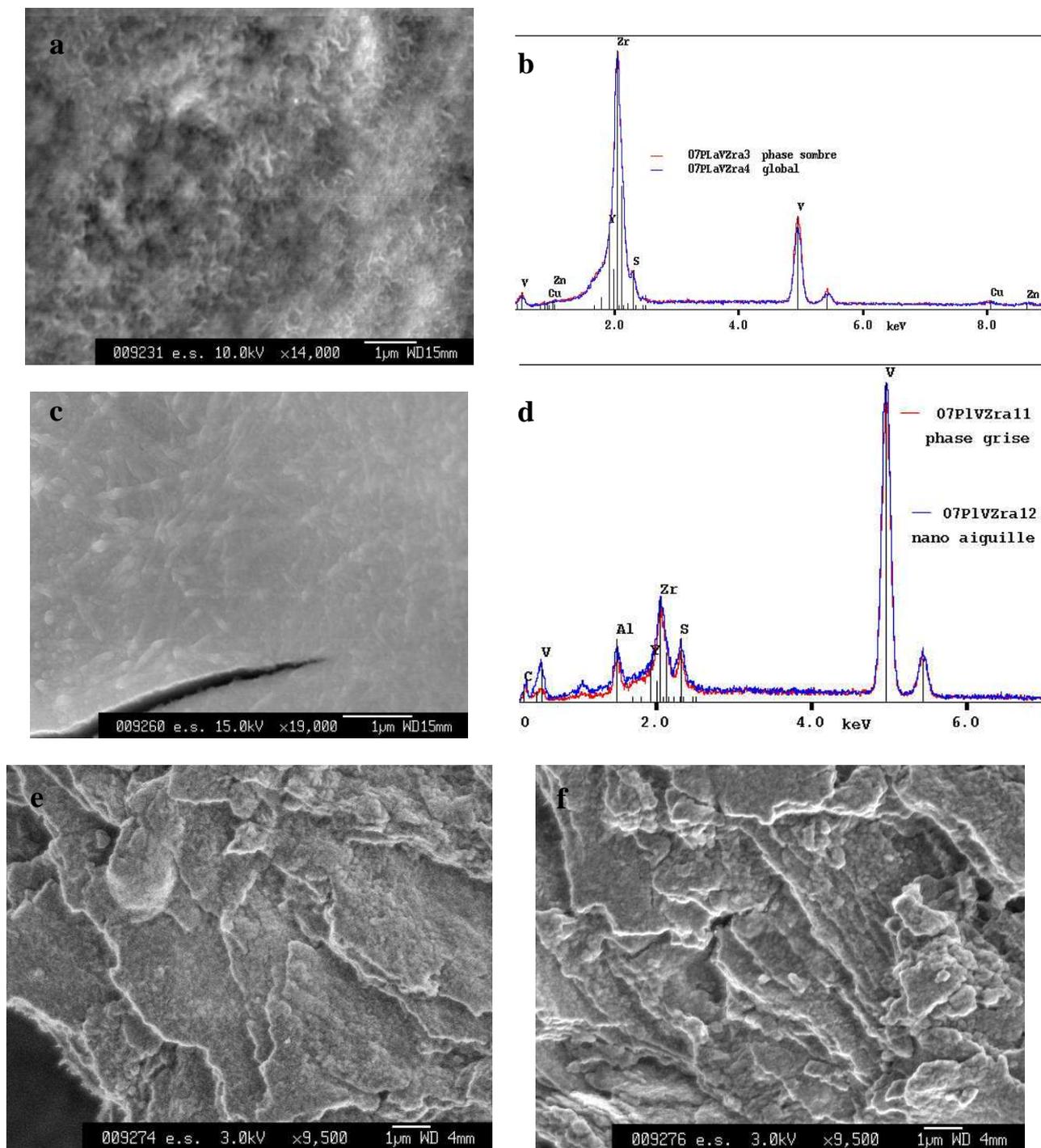


Figure 96 : Micrographies (a, c, d, e) et analyses chimiques correspondantes d'échantillons de sol mixte n°5. (a-b) solide autosupporté, (c-d) solide préparé directement en film mince sur le support du microscope, (e-f) solide enrobé dans une résine et poli.

## E. Microscopie à force atomique (AFM)

Des images de la surface du solide hybride de référence ont été obtenues par microscopie à force atomique (Figure 97). Les résultats montrent un enchevêtrement de fibres et de particules similaire à celui observé en MEB. L'épaisseur des « fibres » et la rugosité de l'échantillon correspondent aux dimensions caractéristiques des rubans de  $V_2O_5$ .

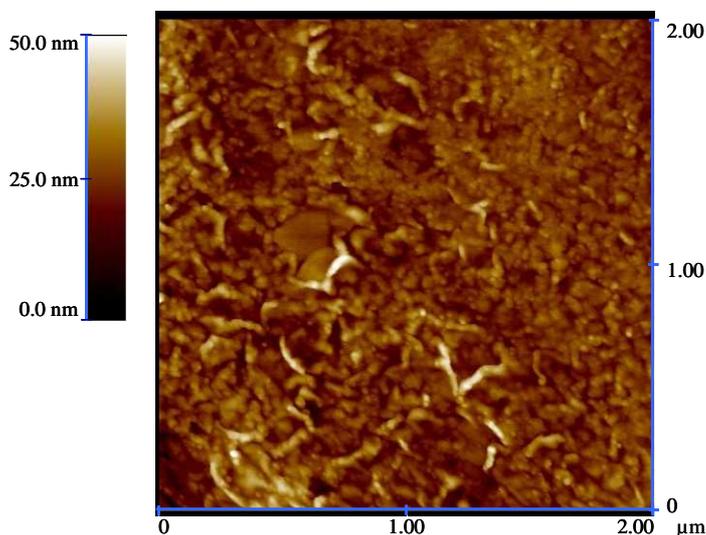


Figure 97 : Image de la surface d'un solide hybride n°5 par AFM.

## F. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les solides hybrides zircone/PVS/ $V_2O_5$  ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 98). Les micrographies permettent d'observer principalement les **nanoparticules de zircone yttrée cristallisées** au sein du solide hybride, identiques à celles observées dans le cas d'une suspension de zircone yttrée pure (première partie III.B.3.b, p 82).

La présence de rubans de  $V_2O_5$  est plus difficile à déterminer. En effet, déjà dans le cas de xérogels de  $V_2O_5$  purs, l'arrangement atomique au sein des rubans n'est pas observable, même en haute résolution, ceci étant peut être dû à leur structure particulière en double couche, mais aussi sûrement à une dégradation sous le faisceau. La présence de rubans mêlés aux particules de zircone yttrée est donc difficile à observer. Quelques rubans peuvent néanmoins être visibles s'ils se trouvent dans des zones peu riches en matière.

La micrographie *a* de la Figure 98 provient d'un échantillon préparé directement par évaporation à température ambiante d'un sol mixte zircone/PVS/ $V_2O_5$  dilué déposé sur une grille de cuivre avec un dépôt non continu de carbone amorphe. Un ruban est clairement visible sur le bord, mais il est plus difficile d'en distinguer dans la zone riche en particules.

Les micrographies *b*, *c* et *d* sont obtenues par dépôt d'une goutte d'éthanol contenant un solide hybride (type n°5) broyé. Quelques particules allongées qui ressemblent à des rubans « cristallisés » ou vus sur la tranche peuvent être observées. La distance inter

réticulaire mesurée sur le « ruban » de la micrographie  $b$  varie entre 8,9 et 9,7 Å ce qui pourrait correspondre à la distance inter lamellaire de xérogels de  $V_2O_5$  déshydratés (type  $V_2O_5 \cdot 0,5 H_2O$ , voir p 59). Cependant l'analyse chimique pouvant démontrer qu'il s'agit bien de  $V_2O_5$  n'a pas pu être effectuée car ces formes disparaissent après l'acquisition de l'image. Elles semblent donc se dégrader sous le faisceau comme cela a été observé pour  $V_2O_5$ . L'analyse chimique de diverses zones de l'échantillon a révélé une répartition homogène de vanadium, présent également dans des zones où seules des particules de zirconium semblent visibles. Cependant il faut noter que l'analyse concerne une certaine épaisseur de solide. De plus, la méthode de préparation de l'échantillon pourrait affecter l'état du solide observé. En effet, il est possible que le solide hybride se redispense dans l'éthanol, et qu'une partie de  $V_2O_5$  se dissolve et se redépose ensuite aléatoirement sur la grille à l'évaporation.

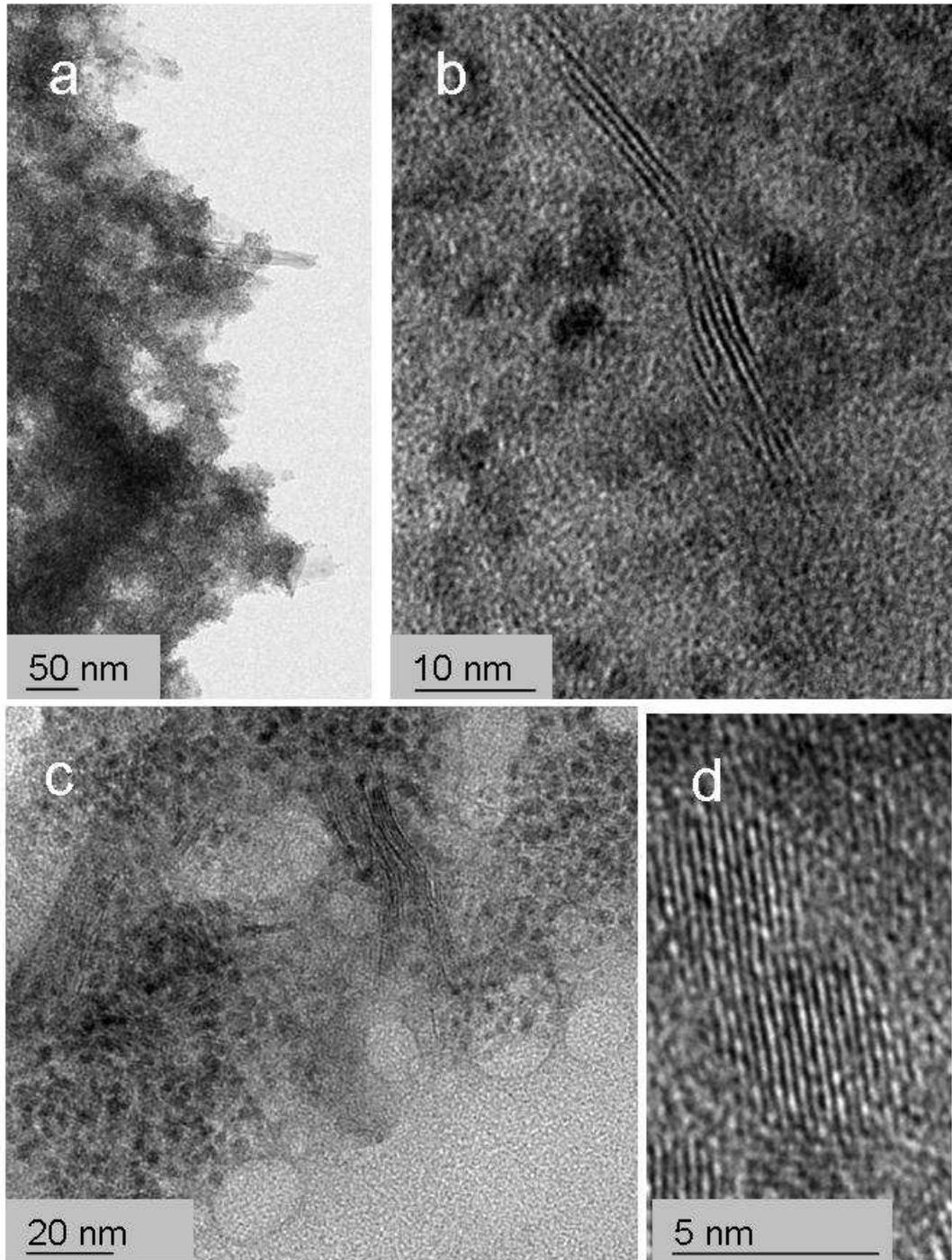


Figure 98 : Micrographies en transmission de solide hybride zirconium/PVS/ $V_2O_5$  préparé par dépôt de sol mixte séché directement sur la grille (a) ou par dépôt d'une goutte d'éthanol contenant des paillettes de solide broyées (b-d), permettant d'observer principalement des nanoparticules de zirconium yttrifié cristallisées et dans certaines zones des particules allongées qui pourraient être des rubans de  $V_2O_5$ .

## G. Conclusion sur la structure du solide

Les différentes caractérisations mises en œuvre permettent de conclure que les deux types d'oxydes introduits dans le solide conservent leur forme au sein de l'hybride, à savoir que la zircone reste sous forme de **nanoparticules cristallisées** identiques à celles des suspensions de zircone pure (DRX et MET), et que le vanadium est bien sous la forme **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (IR, Raman) en **rubans** (MET).

Dans le cas d'un solide obtenu après évaporation d'un sol mixte fluide biréfringent sous cisaillement (n°5), les caractérisations MEB et MET montrent une **homogénéité de la dispersion des deux types d'oxyde à l'échelle nanométrique** au sein de l'hybride. Il semble que des microdomaines de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de structure lamellaire identique à celle des xérogels soient présents dans les solides plus riches en vanadium préparés à partir des gels mixtes biréfringents de type n°11 (DRX).

L'ordonnement des particules au sein de l'hybride est plus difficile à établir. Il semble que lors du séchage des sols ou gels, les rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s'organisent « à plat » parallèlement au fond du récipient, amenant une structure en feuillets (DRX, MEB). Cependant les différentes caractérisations n'ont pas permis d'observer directement un alignement particulier des rubans au sein de ces plans. Quoi qu'il en soit, la biréfringence des échantillons prouve que l'introduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> confère bien une organisation particulière au sein de l'hybride, qui induit une anisotropie.

Un éventuel effet d'alignement des rubans au sein de leur plan par l'application d'un champ magnétique pendant le séchage est difficile à observer par les techniques mises en œuvre ici. La seule caractérisation étudiée dans cette optique est l'observation en lumière polarisée, qui n'a pas été totalement concluante. Des essais de synthèse et de caractérisation supplémentaires seraient nécessaires pour conclure quant à l'effet du champ magnétique.



# **TROISIEME PARTIE**

## **Perspectives**



## I. Etude du sol mixte zircon / $V_2O_5$

### A. Diffraction/diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles (SAXS/ SANS)

Etant donné les dimensions des objets colloïdaux considérés, la diffraction de rayons X et la diffusion de neutrons aux petits angles sont deux techniques complémentaires de choix, qui seraient parfaitement adaptées à l'étude du sol mixte <sup>[COU02L]</sup>. En particulier, ces techniques permettraient de mettre en évidence les interactions entre les particules de zircon et entre les rubans de  $V_2O_5$ . Les premières demandes de temps de faisceau sur des grands instruments n'ont pas abouti mais mériteraient d'être réitérées.

Un premier axe d'étude serait l'évolution des interactions pour différentes formulations de sol mixte stable, de manière à appréhender les éventuels phénomènes de déplétion. Notamment, la présence de microdomaines de séparation de phase, voire de microdomaines où les rubans de  $V_2O_5$  sont organisés selon un ordre nématique pourrait être révélée.

Il serait intéressant par ailleurs d'étudier l'évolution des interactions en fonction du séchage (autrement dit de la concentration d'eau), éventuellement sous champ magnétique dans le but de mettre en évidence l'apparition de domaines nématiques.

De plus, un aspect particulièrement intéressant de la diffusion de neutrons est la possibilité « d'éteindre » l'un des types de colloïdes en modifiant les propriétés de diffusion du solvant, de manière à simplifier le système observé. En effet, la densité de longueur de diffusion des neutrons vaut  $-0,56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour l'eau légère ( $H_2O$ ) contre  $6,38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour l'eau lourde ( $D_2O$ ). En variant la proportion  $D_2O/H_2O$  du solvant, il est alors possible de moduler le contraste entre le solvant et les particules, voire de l'annuler pour « éteindre » le signal d'un type de particules.

Des calculs préliminaires permettent d'estimer la densité de longueur de diffusion à  $3,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour  $V_2O_5$ , et  $5,43 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour la zircon ytriée, ce qui correspond respectivement à des proportions de  $D_2O$  de 57,8 % et 86,3 %.

Dans un premier temps, il serait nécessaire d'étudier des phases aqueuses pures de  $V_2O_5$  ainsi que de zircon ytriée, diluées, pour déterminer leur facteur de forme, surface spécifique, etc ; ainsi que pour des proportions  $D_2O/H_2O$  variables afin de confirmer de façon expérimentale le « matching », c'est-à-dire la proportion de  $D_2O$  pour laquelle le contraste entre les particules et le solvant est nul.

Par la suite, les mesures expérimentales sur des suspensions de zircon stabilisée par du polymère, pour un rapport de solvant au « matching » de la zircon, permettraient d'obtenir des informations sur la structure du polymère libre et adsorbé, vu alors comme une couronne de polymère.

De la même façon, différents sols mixtes zircon/PVS/ $V_2O_5$  pourraient être préparés dans un solvant au « matching » pour  $V_2O_5$ , afin d'observer l'évolution des interactions entre particules de zircon en fonction de la concentration de  $V_2O_5$  par exemple.

## B. Etablissement d'un diagramme de phase ternaire

L'étude de la stabilité du sol mixte zircon/PVS/ $V_2O_5$  a été rapidement abordée mais il n'est pas possible d'en extraire un diagramme de phase thermodynamique car dans le cas du sol étudié les phases évoluent dans le temps vers un système floculé.

Dans le but d'étudier de façon plus précise et rigoureuse les phases observées en fonction des proportions de particules de zircon et de rubans de  $V_2O_5$ , il serait nécessaire avant tout **d'améliorer la stabilisation des nanoparticules de zircon**. Par exemple, il pourrait être envisagé de stabiliser la zircon de manière plus efficace par le dépôt d'une couche de silice, et/ou par greffage covalent d'un stabilisant organique <sup>[PHI94L]</sup>. Ainsi, cela permettrait de s'affranchir du polymère libre en solution qui constitue un quatrième constituant du système.

Ainsi, il serait possible d'établir un **diagramme de phase ternaire eau/ nanoparticules de zircon sphériques stabilisées / rubans de  $V_2O_5$** , en déterminant de façon rigoureuse les proportions de chacun des trois composés dans les phases formées, notamment dans le cas d'une séparation de phase. Le diagramme obtenu pourrait alors être confronté aux modèles théoriques de déplétion <sup>[VLI99JCP]</sup> et aux exemples bibliographiques expérimentaux dans ce domaine <sup>[ADA98BJ, DOG04PRE, COU08L]</sup>.

## II. Extraction de $V_2O_5$

Une application majeure des composés hybrides texturés par un « template » est l'élimination de ce dernier pour former un matériau mésoporeux, dont les pores gardent l'empreinte du « template » initial.

Dans cette optique il est envisagé d'éliminer  $V_2O_5$  au sein du matériau hybride en milieu basique comme cela est fait dans le cas du matériau de matrice silice développé par Franck Camerel <sup>[CAM03AFM]</sup>. La zircon n'étant pas soluble en milieu basique, cette méthode est tout à fait envisageable. Cependant, le solide actuellement obtenu par la méthode de stabilisation des particules de zircon par le PVS n'est pas suffisamment cohésif pour pouvoir extraire le  $V_2O_5$  tout en conservant la structure de la matrice de zircon. En effet, le polymère est toujours présent autour des particules de zircon, et la température de préparation basse (50°C) ne permet pas une cohésion de la matrice : introduit en solution aqueuse, le solide se redisperse.

Pour pallier cela, un traitement thermique permettrait d'éliminer le polymère voire de fritter les particules de zircon pour assurer la cohésion. Cependant, les températures élevées requises favoriseraient une diffusion du vanadium au sein du solide ce qui détruirait l'organisation en rubans. De plus  $V_2O_5$  cristallise à partir de 350°C, et un solide mixte  $ZrV_2O_7$  a toutes les chances de se former <sup>[MOH07JACeS]</sup>.

Il serait donc nécessaire de **modifier la méthode de stabilisation des particules de zircon** de manière à pouvoir éliminer le « template » à température ambiante tout en conservant la structure de la matrice. Dans ce but, on peut imaginer l'utilisation de **systèmes photo-polymérisables** (de type acrylate, méthacrylate ou encore thiol-ène), après greffage en

surface des particules d'une molécule de couplage, sur un principe identique à celui développé dans la thèse de Francesca Peditto <sup>[PÉD04]</sup>. Ainsi, le polymère pourrait à la fois servir de stabilisant des particules, et être réticulé sous UV pour consolider le solide hybride. L'élimination de  $V_2O_5$  en milieu basique permettrait de former un matériau mésoporeux de pores anisotropes, organisés et calibrés.

### III. Modification du « template » : application à d'autres cristaux liquides minéraux

La stabilisation électrostatique des suspensions de zircon, mise en œuvre dans le but de former des suspensions stables dont le potentiel zêta est négatif pour des pH acides et une force ionique faible, est une méthode générale exploitable pour différentes applications nécessitant de telles conditions. Il est envisagé par exemple d'étendre le système vers des sols mixtes constitués d'autres cristaux liquides minéraux ayant des propriétés acides et présentant une charge de surface négative, tels que les niobates  $HTiNbO_5$  ou les acides phosphoantimoniés  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  mentionnés dans la première partie II.C., p 45.

Des études préliminaires effectuées dans le cas des acides phosphoantimoniés  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  donnent des premiers résultats très encourageants. En effet, la mise en contact d'une solution aqueuse lamellaire de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  avec une suspension de zircon ytriée stabilisée à pH acide et potentiel zêta négatif par 500 mg/g de PVS a donné lieu à **une suspension stable biréfringente sous cisaillement** (Figure 99).

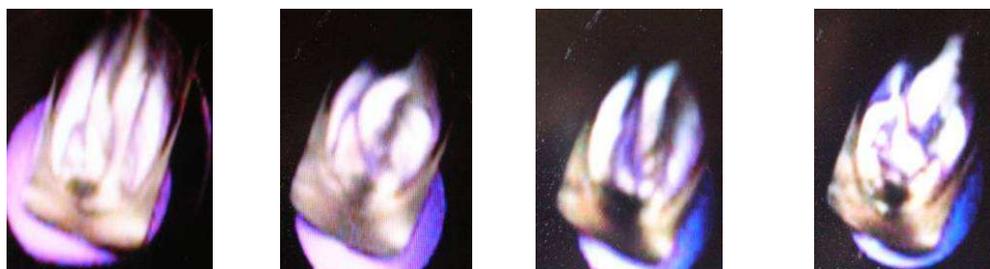


Figure 99 : Photographies entre polariseur-analyseur croisés d'une suspension mixte de zircon ytriée stabilisée par 500 mg/g de PVS et d'acide phosphoantimonique  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  présentant une biréfringence sous cisaillement (l'échantillon est agité lors des prises de vue).

L'évaporation à 50°C de tels sols mixtes donne lieu à un **solide biréfringent**. Comme cela est observé dans les systèmes mixtes à base de  $V_2O_5$ , une floculation est observée pour des concentrations de zircon importantes.

Il serait très intéressant de développer l'étude de tels sols mixtes et solides hybrides comme cela a été fait dans le cas de  $V_2O_5$  dans la présente étude. En particulier, les phases aqueuses de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  présentent un ordre cristal liquide lamellaire pour lequel l'espace inter lamellaire varie de 1,5 à 225 nm avec la dilution, ce qui leur confère des propriétés optiques remarquables, qui pourraient être mises à profit dans le cas d'un hybride.

## IV. Modification de la matrice : extension à des matériaux d'actinides

La méthode mise au point de formation d'un sol puis d'un solide hybride constitue un **système modèle** qu'il serait intéressant d'étendre à des oxydes autres que la zircone yttrée. Par exemple, il serait intéressant de **modifier le dopant de la zircone par exemple par des terres rares** pouvant apporter des propriétés telles que la photoluminescence. La zircone pourrait aussi être substituée par d'autres oxydes tels que l'alumine ou l'oxyde de titane pour diverses applications. Dans le domaine du nucléaire, l'objectif serait de préparer des matériaux mésostructurés ou mésoporeux à base d'actinides. Quelques perspectives ont été abordées dans ce cadre.

### A. Dopage de la zircone par des actinides mineurs

Dans le domaine du nucléaire, le besoin d'innovation vers des matériaux intégrant des actinides au sein d'un solide de mésostructure contrôlée <sup>[GRA06P]</sup> constitue une perspective importante de ces travaux.

En ce qui concerne la synthèse hydrothermale des nanoparticules de zircone yttrée, la faisabilité de la substitution d'une partie de l'yttrium par du néodyme (simulant) ou par de l'américium a été démontrée par Stéphane Lemonnier <sup>[LEM06]</sup>. La transposition du système étudié dans cette thèse à un système pour lequel la matrice est constituée de **zircone dopée à l'américium** est donc tout à fait envisageable. Les principales difficultés à prévoir sont liées à des effets thermiques et radiolytiques provenant de la forte radioactivité de l'américium.

### B. Transposition à l'oxyde d'uranium

Une autre perspective intéressante serait la **transposition à l'oxyde d'uranium** pour former un matériau hybride de matrice uranium, avec une application potentielle comme précurseur de combustible.

Dans cette optique, la première étape serait de développer une synthèse de nanoparticules d'oxyde d'uranium pouvant être dispersées dans l'eau, en s'inspirant par exemple de la synthèse hydrothermale développée par Wang *et al.* <sup>[WAN08JMC]</sup>. Les propriétés de surface de l'oxyde d'uranium  $UO_2$  en solution aqueuse en fonction du pH varient de façon similaire à celles de la zircone, avec un point isoélectrique d'environ 5,5 <sup>[OLS02JCIS]</sup>. Il serait donc nécessaire de mettre en œuvre le même type de stabilisation électrostatique que dans le cas de la zircone.

Quelques expériences préliminaires ont été réalisées dans ce sens. Le composé utilisé a été préparé par Christelle Tamain dans le cadre de son stage de fin d'études, dont l'objectif était de développer une méthode de synthèse sol-gel d'oxydes mixtes d'uranium (IV) et de néodyme. Il s'agit d'un premier essai de synthèse hydrothermale, qui n'a pas été optimisé. La structure du composé n'a pas été déterminée précisément, mais les premières caractérisations

(DRX) montrent une cristallinité qui pourrait correspondre à de l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et/ou de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . La spectroscopie infrarouge met en évidence la présence de citrate, utilisé comme stabilisant dans la synthèse.

Des suspensions ont été préparées par ajout de PVS au solide à base d'oxyde d'uranium. Ces suspensions présentent un potentiel zêta compris entre -20 et -30 mV et un pH de l'ordre de 2. Leur mise en contact avec des sols de  $\text{V}_2\text{O}_5$  entraîne **une floculation massive de  $\text{V}_2\text{O}_5$**  et probablement une réduction de ces derniers au vu de la couleur verte des floes.

Il faut noter que les suspensions sédimentent toutes fortement malgré l'application d'ultrasons (mais la taille des particules n'est pas connue). D'autre part, une coloration jaune des surnageants est observée en milieu acide, ce qui suggère une dissolution d'uranium (VI), qui a été évaluée à 4 g/L par spectroscopie UV.

Ces premiers essais n'ont donc pas été concluants, mais permettent cependant de dégager les principales difficultés qui seront à traiter pour une transposition à l'uranium :

- La densité élevée des oxydes d'uranium (environ  $11 \text{ g/cm}^3$  pour  $\text{UO}_2$ , contre  $6 \text{ g/cm}^3$  pour la zircone yttrée) impose de diminuer d'autant plus la taille des particules permettant de former des suspensions stables pour lesquelles le mouvement brownien suffit à contrer les forces de gravité.
- La forte absorption de l'oxyde d'uranium (de couleur noire) rend plus difficiles les mesures de potentiel zêta par une technique optique.
- La solubilité de l'oxyde d'uranium, et en particulier celle de l'uranyle est importante en milieu acide.
- Des réactions d'oxydo-réduction sont susceptibles de se produire entre  $\text{V}_2\text{O}_5$  et les espèces dissoutes de l'uranium.

## V. Procédés de mise en forme

Diverses mises en forme de solide peuvent être envisagées à partir du sol mixte élaboré, comme par exemple la préparation de **couches minces, de fibres ou encore de monolithes de géométries variables**. Parmi ces perspectives, deux types de mise en forme ont été abordés dans ces travaux, à savoir la préparation de microsphères par gélification en colonne, et l'élaboration de couches minces supportées par dip-coating (ou trempage-retrait).

D'autre part, la technique d'**electrospinning**, mentionnée dans la littérature pour la préparation de nanofibres de  $\text{V}_2\text{O}_5$  <sup>[VIS03SM]</sup> ou de zircone <sup>[SHA04JCG, AZA06ML]</sup>, et qui nécessite généralement l'ajout au sol d'un polymère, pourrait s'avérer très intéressante dans le cas du sol mixte zircone/PVS/ $\text{V}_2\text{O}_5$ . En effet, le fort cisaillement généré devrait favoriser un alignement des rubans au sein des fibres. Cette technique n'a pas pu être abordée dans cette thèse car elle nécessite un équipement plus spécifique.

## A. Mise en forme de billes

Dans le cadre de l'étude de l'élaboration de matériaux précurseurs de combustibles par des voies sol-gel, un procédé de mise en forme de solide sous forme de billes monolithiques submillimétriques a été développé au laboratoire. Il consiste en une gélification interne d'un sol déposé sous forme de goutte en haut d'une colonne remplie d'un fluide visqueux immiscible porté à une température de 90°C (huile silicone) <sup>[ROB07P]</sup>. Au fur et à mesure de sa chute par gravité le long de la colonne, la goutte gélifie (réactions d'hydrolyse-condensation) pour former en bas de colonne une bille solide.

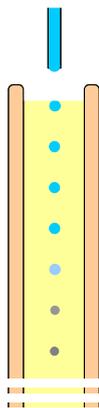


Figure 100 : Schéma général d'un procédé de gélification de bille sur colonne à partir d'un sol. Le fluide dans lequel sont introduites les gouttes de sol peut être un fluide visqueux porté à haute température grâce à un caloporteur au sein de la double enveloppe, dans le cas de la gélification par thermohydrolyse, ou un solvant extracteur d'eau dans le cas de la gélification par extraction de solvant.

### 1. Gélification par extraction d'eau

Tirant parti de l'expertise du laboratoire, il a été envisagé d'utiliser ce principe à la formation de billes de solide hybride à partir du sol développé dans cette thèse. Dans le cas du sol mixte zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, une difficulté apparaît du fait d'un besoin d'adaptation du procédé de manière à initier la gélification, non pas par un effet de température, mais par une extraction de l'eau du sol.

Une recherche bibliographique de solvant utilisé pour l'extraction d'eau a conduit au choix du 2-ethylhexan-1-ol <sup>[ZIF68P, DÉP92JNCS]</sup>. Ce solvant présente une densité faible de 0,833 et est immiscible à l'eau à partir d'une quantité supérieure à 12 % molaire <sup>[GHA03JCT]</sup>. Il est par ailleurs très volatil et très fluide.

Dans la pratique, les propriétés d'extraction d'eau de ce solvant (après distillation) n'ont pas pu être démontrées. Il faut noter néanmoins que la quantité d'eau à extraire des sols mixtes pour former un solide est très importante : même dans le cas des sols à la limite de gélification, la quantité de matière effective au sein du sol est à peine de quelques pourcents volumiques.

Afin d'utiliser cette technique, il serait donc nécessaire de trouver un solvant ayant des capacités d'extraction d'eau supérieures, mais aussi avant tout de réussir à former des **sols**

**beaucoup plus concentrés**, par exemple en modifiant la méthode de stabilisation des suspensions de zircone.

## 2. Gélification par thermohydrolyse

La technique de mise en forme de billes par gélification sur colonne a été appliquée au sol précurseur de solide hybride silice/ $V_2O_5$  développé par Franck Camerel <sup>[CAM01]</sup>. Dans ce cas, la gélification se fait par thermohydrolyse d'un sol aqueux TEOS/ $V_2O_5$ , introduit sous forme de gouttes en haut d'une colonne remplie d'une huile silicone portée à 90 °C.

Dans le cadre du stage d'Elia Cordier intégré à ces travaux de thèse, les conditions de concentrations du sol et le temps de vieillissement ont été optimisés de manière à obtenir une bonne gélification des billes en bas de colonne. Ainsi, il a été possible de préparer des **billes de solide hybride silice/ $V_2O_5$  de diamètre de l'ordre de 600  $\mu\text{m}$** . L'élimination du « template » de  $V_2O_5$  au sein de ces billes a également été optimisée en terme de concentration de la solution basique de NaOH et de temps de contact.

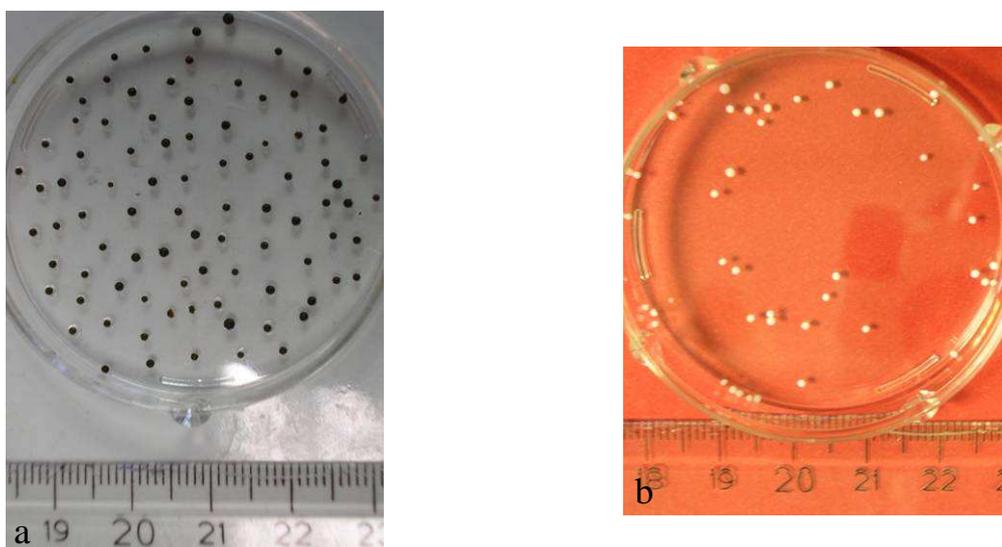


Figure 101 : Photographies (a) des billes de solide hybride silice/ $V_2O_5$  préparées par thermohydrolyse, et (b) des billes poreuses obtenues après extraction de  $V_2O_5$  par une solution basique.

## B. Mise en forme de couches minces supportées

L'un des atouts majeurs des procédés sol-gel est qu'ils permettent une mise en forme de matériaux sous forme de couches minces supportées sur des substrats variés (verre, céramique, métaux, etc.). Par exemple, le dépôt de sols hybrides sur du verre permet d'élaborer des revêtements fonctionnels tels que les revêtements autonettoyants <sup>[ALL07AFM]</sup> (nanoparticules d'oxyde de titane / silice) ou hydrophobes <sup>[SG02BA]</sup> développés par Saint Gobain, ou encore des revêtements antireflets commercialisés par Essilor <sup>[SIR07BA]</sup>.

Les couches minces de  $V_2O_5$  sont étudiées comme revêtements électrochromes, par couplage avec l'oxyde de tungstène <sup>[BRI03]</sup>. D'autre part, de nombreuses études portent sur la préparation de couches minces de zirconie yttrée (YSZ), notamment par la technique de dip-coating, pour une application comme électrolyte solide dans les piles à combustible de type SOFC <sup>[MAU07JPS]</sup>. Les dépôts peuvent être effectués sur substrat céramique, ou sur « cermet » Ni-YSZ, dense ou poreux <sup>[GAU06JECeS]</sup>. Les couches minces de zirconie yttrée supportées sur membranes céramiques poreuses présentent également un potentiel d'application dans les membranes de filtration. Parmi les sols utilisés pour la préparation de telles couches minces, on retrouve notamment des suspensions de zirconie yttrée stabilisées par le PAA <sup>[WAN07CI]</sup>. Des couches minces de zirconie yttrée sont également intéressantes pour leurs propriétés optiques de réfraction (guides d'onde) <sup>[SOR97CM, BEL00JSGST]</sup> ou de photoluminescence lorsqu'elles sont dopées par des terres rares <sup>[REI00JAC]</sup>.

Par ailleurs, la technique de préparation de couches minces par dip-coating peut être envisagée pour favoriser une organisation particulière au sein des films minces grâce aux contraintes de cisaillement générées lors du dépôt. Par exemple, ce procédé a été utilisé pour aligner les mésopores de films minces de silice mésoporeuse de type SBA-15, parallèlement au substrat et dans la direction du retrait <sup>[FAN08NM]</sup>. Sur le même principe, la technique de dip-coating offre un potentiel pour aligner des particules anisotropes présentes au sein d'un sol ; ceci a été testé dans le cas de nanotubes de carbone <sup>[SPO04JMC]</sup>.

Dans le cadre des matériaux étudiés dans cette thèse, une perspective intéressante est donc de préparer des couches minces de matériaux hybrides zirconie/ $V_2O_5$  à partir des sols préparés. Deux possibilités d'élaboration de nano hybrides sont alors envisageables : soit le dépôt direct d'un sol mixte zirconie/PVS/ $V_2O_5$ , soit la préparation d'un nano hybride en couches par dépôts successifs des sols de zirconie et des gels de  $V_2O_5$ . Les propriétés de conduction thermique et électriques de ce type de matériaux seraient intéressantes à étudier.

## 1. Principe du procédé de dip-coating

Le dip-coating (ou trempage-retrait) est une technique qui permet de mettre en forme un matériau sous forme de couche mince sur un substrat à partir d'un sol précurseur. Le procédé consiste à plonger le substrat dans le sol précurseur, et à le retirer à vitesse constante et contrôlée de façon à obtenir un dépôt uniforme, homogène et d'épaisseur déterminée (Figure 102).

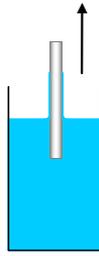


Figure 102 : Schéma du procédé de dip-coating (trempage-retrait).

La loi de Landau-Levich <sup>[LAN42AP]</sup> permet d'estimer l'épaisseur  $h$  du film liquide déposé en surface du substrat lors du retrait :

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad \text{Eq. 25}$$

Où  $\eta$  représente la viscosité du sol,  $v$  la vitesse de retrait du substrat,  $\gamma_{LV}$  la tension interfaciale liquide/gaz,  $\rho$  la masse volumique du sol, et  $g$  l'accélération de la gravité.

Les paramètres qui sont ajustés pour obtenir des couches d'épaisseur donnée sont donc principalement la vitesse de retrait de l'appareil et la viscosité du sol. Le temps de vieillissement et/ou la concentration des sols permettent donc de moduler l'épaisseur et la morphologie des dépôts. L'ordre de grandeur de l'épaisseur des films liquides formés à partir de sols aqueux est la centaine de microns, ce qui conduit à des dépôts, après séchage, de quelques dizaines de nanomètres. Du fait de la faible épaisseur des films déposés, permettant la relaxation des contraintes, cette méthode permet d'éviter l'apparition de fissures lors du séchage du sol.

## 2. Dépôts étudiés

Différents types de dépôts sont actuellement à l'étude dans le cadre du stage d'Elia Cordier.

Il s'agit, d'une part, des dépôts simples suivants (constitués d'un seul oxyde) :

- des **couches minces de  $V_2O_5$** , à partir de sols aqueux de  $V_2O_5$ , l'idée étant de valider l'obtention d'un alignement des rubans grâce au cisaillement induit lors du retrait.
- des **couches minces de zirconie yttrée**, à partir d'un sol oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium stabilisé par l'acétylacétone à pH 7 (sol développé par Stéphane Lemonnier <sup>[LEM06]</sup>, identique à celui introduit en synthèse hydrothermale, p 78), une calcination à 500°C étant effectuée après le dépôt.
- des **couches minces de zirconie yttrée**, à partir d'une **suspension** de nanoparticules de zirconie yttrée cristallisées préparées par synthèse hydrothermale après dialyse et dispersion par les ultrasons (p 78).

D'autre part des couches minces de matériaux hybrides nanostructurés sont préparées :

- à partir d'un **sol aqueux mixte TEOS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, sur le principe de l'hybride silice/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> développé par Franck Camerel <sup>[CAM01]</sup>.
- à partir du **sol mixte zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** développé dans cette thèse, en espérant induire un alignement des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par le cisaillement.
- par alternance de dépôts de couches de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de couches de zircon ytriée, en exploitant le procédé de dip coating pour ordonner un matériau hybride zircon/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les substrats principalement utilisés sont des lames de verre de microscopie.

### 3. Caractérisation des couches minces par réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X est mise en œuvre pour déterminer l'épaisseur et la densité des dépôts. Une description plus détaillée de cette technique est faite en annexe.

Cette technique repose sur la réflexion des rayons X à l'interface entre un substrat et une couche déposée, ces deux matériaux présentant des densités électroniques différentes. Les interférences constructives et destructives des ondes réfléchies aux interfaces donnent lieu à des oscillations périodiques en fonction de l'angle d'incidence, appelées **franges de Kiessig**, et dont la période et l'amplitude sont caractéristiques de l'épaisseur et de la rugosité de la couche mince. Cette technique permet d'observer des couches minces dont l'épaisseur varie entre 1 nm et 200 nm environ.

**La densité électronique du matériau déposé  $\rho_e$**  peut être déterminée à partir de **l'angle critique de réflexion totale  $\theta_c$**  (au dessous duquel le faisceau incident est totalement réfléchi) par la formule suivante :

$$\rho_e = \frac{\pi \cdot \theta_c^2}{\lambda^2 \cdot r_0} \quad \text{Eq. 26}$$

avec  $r_0$  le rayon classique de l'électron ( $2,8179 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ )

Ainsi, la différence entre la densité électronique mesurée par réflectivité à partir de l'angle critique de réflexion totale, et la valeur théorique calculée permet d'estimer la **porosité de la couche déposée**.

Les données sont couramment représentées en fonction du vecteur d'onde  $q$  exprimé à partir de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  par l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Eq. 27}$$

Un exemple de courbe de réflectivité obtenue pour un dépôt de zircon ytriée à partir du sol d'oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium stabilisé à l'acétylacétone, après calcination à 500°C est présenté en Figure 103.

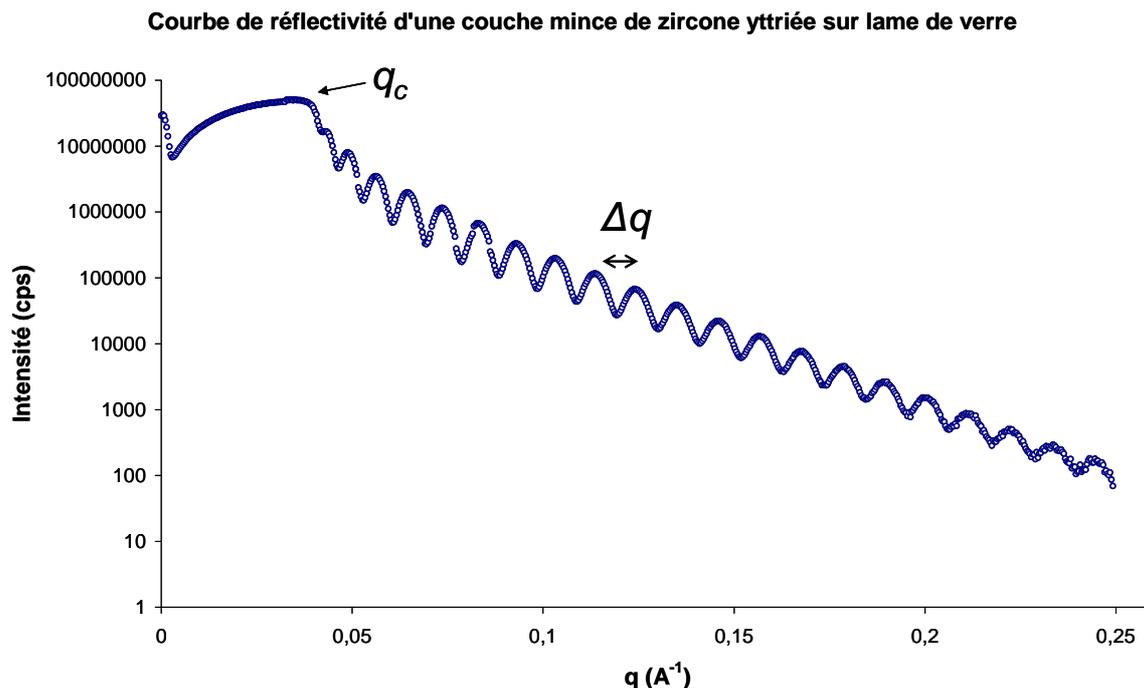


Figure 103 : Courbe de réflectivité d'un dépôt par dip-coating (vitesse de retrait de 37 cm/min) sur lame de verre d'un sol d'oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium, précurseur de zircone yttrée, âgé de 16 jours, après calcination à 500°C. La période des franges permet de calculer une épaisseur de la couche de 63 nm, et l'angle critique correspond à une densité électronique de  $1,2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ .

Dans un premier temps, l'épaisseur du dépôt  $e$  peut être estimée à partir de la période des oscillations  $\Delta q$ , mesurée directement sur la courbe en moyennant sur plusieurs franges, grâce à l'expression suivante :

$$\Delta q = \frac{2\pi}{e} \quad \text{Eq. 28}$$

Les calculs appliqués à la courbe de réflectivité présentée en Figure 103 donnent une épaisseur du dépôt de zircone de **63 nm** et une densité électronique de  **$1,2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$**  (à comparer à la valeur théorique calculée de  $1,6 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , et à la densité électronique de  $0,66 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  pour la silice à l'état vitreux).

Une modélisation plus rigoureuse des courbes à l'aide d'un logiciel de simulation de courbes de réflectivité est envisagée, qui permettra d'affiner les déterminations des épaisseurs mais aussi d'évaluer la rugosité de la couche.



# **Conclusion générale**



Dans le cadre de l'exploration de méthodes de synthèse de matériaux mésostructurés par les voies de la chimie douce, le projet ambitieux de ces travaux a été de mettre au point une synthèse de **matériau hybride texturé à l'aide de cristaux liquides minéraux**. En particulier, il s'est agi de préparer un nanohybride composé d'une matrice de zircone yttriée au sein de laquelle soit incorporé l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$ , cristal liquide minéral constitué de colloïdes anisotropes en forme de rubans, et servant de « template » pour amener un ordre au sein de l'hybride.

Les études bibliographiques et expérimentales réalisées sur les deux matériaux d'étude (zircone yttriée et  $V_2O_5$ ) ainsi que sur leurs interactions ont permis de définir une stratégie de synthèse du matériau hybride. Ainsi, l'élaboration du matériau hybride visé nécessite d'accomplir deux étapes intermédiaires qui sont i) la stabilisation d'une suspension de nanoparticules de zircone yttriée à pH acide et potentiel zêta négatif, ii) la stabilisation d'un sol colloïdal mixte de nanoparticules de zircone yttriée et de rubans de  $V_2O_5$ , précurseur du solide mésostructuré. Ces objectifs de réalisations s'accompagnent d'objectifs de compréhension des systèmes colloïdaux mis en jeu.

Les thèmes d'étude principalement abordés au cours de cette thèse sont donc **les propriétés de suspensions colloïdales**, à travers les mécanismes de stabilisation et les interactions entre particules colloïdales au sein de ces suspensions. Une difficulté particulière tient en la variété des colloïdes étudiés et mélangés, à savoir des particules d'oxyde plutôt sphériques (zircone) ou au contraire très anisotropes (rubans de  $V_2O_5$ ), et des polymères organiques plus ou moins chargés.

Dans le cadre du premier objectif de réalisation, l'ajout de polyélectrolytes acides à des suspensions de zircone a été étudié. Il s'agit de polymères présentant des fonctions acide carboxylique et acide sulfonique dans des proportions variables, et de masses moléculaires différentes. Les mesures de potentiel zêta, et la détermination d'isothermes d'adsorption grâce à l'analyse thermogravimétrique ont permis de mettre en évidence **un effet prépondérant de la charge des polymères sur leur comportement d'adsorption**, la conformation du polymère étant influencée par les interactions électrostatiques. En effet, dans le cas des polymères totalement déprotonés, donc chargés négativement, les répulsions électrostatiques entre segments du polymère et entre macromolécules se traduisent par une adsorption moindre du polymère à la surface des particules de zircone, mais aussi par une stabilisation électrostatique plus efficace, en comparaison d'un polymère non déprotoné, et donc moins chargé. A travers cette étude, différentes suspensions ont pu être préparées qui présentent un pH inférieur à 3 et un potentiel zêta de l'ordre de -50 mV, remplissant ainsi le premier objectif de la thèse.

Parmi les polyélectrolytes étudiés, **l'acide poly (vinyl sulfonique) (PVS)** de masse moléculaire faible (5000 Da) et ne présentant que des fonctions acide fort totalement déprotonées, s'est révélé particulièrement intéressant pour la préparation de sols mixtes avec  $V_2O_5$ . En effet, **des suspensions mixtes zircone/PVS/ $V_2O_5$  stables** ont pu être préparées, concrétisant ainsi le second objectif. Cependant, les sols stables obtenus sont relativement dilués et il a été observé une instabilité avec la concentration. Les limites de stabilité d'un tel sol mixte ont été discutées, notamment en s'intéressant à l'effet de déplétion, naissant du mélange de colloïdes de forme et taille différentes.

La préparation de sols mixtes stables a permis de former, après évaporation du solvant, des solides hybrides zircon/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces solides ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et Raman, et par diffraction des rayons X et observés en microscopie électronique en transmission, à balayage, et à force atomique. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence l'existence au sein de l'hybride de l'oxyde de vanadium sous la forme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et des nanoparticules de zircon ytriée cristallisées. Cependant, il est difficile de conclure quant à l'organisation particulière des rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au sein de l'hybride.

Il serait intéressant de poursuivre les travaux de cette thèse en étudiant de manière plus approfondie les interactions entre colloïdes au sein du sol mixte, à travers des expériences de SANS et SAXS, et en établissant un diagramme de phase ternaire du système {sphères de zircon/ rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ solvant}. D'autre part, d'autres modes de stabilisation des particules de zircon pourraient être mis en œuvre pour servir divers objectifs, tels que l'amélioration de la stabilité des sols mixtes afin de faciliter les études des mécanismes d'interaction, ou encore la préparation d'un matériau poreux par extraction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Par ailleurs, différentes mises en forme de solide sont possibles à partir du sol mixte développé. En particulier, la préparation de couches minces supportées permettrait d'ouvrir la voie vers des applications innovantes. Enfin, la transposition du système développé à des oxydes autres que la zircon ou à d'autres « templates » cristaux liquides minéraux constitue des perspectives prometteuses.

# **Références bibliographiques**



- [ADA98N] M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller and S. Fraden; "*Entropically driven microphase transitions in mixtures of colloidal rods and spheres*" ; *Nature*; **1998**, 393, 349-352.
- [ADA98BJ] M. Adams and S. Fraden ; "*Phase behavior of mixtures of rods (tobacco mosaic virus) and spheres (polyethylene oxide, bovine serum albumin)*" ; *Biophys. J.*; **1998**, 74, 669-677.
- [ADA07JAC] A. Adamski, P. Zapala, P. Jakubus and Z. Sojka ; "*Surface modification of ZrO<sub>2</sub> nanopowder with oxovanadium species using slurry deposition and impregnation methods*" ; *Journal of Alloys and Compounds, Proceedings of the 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, SCTE2006*; **2007**, 442, 302-305.
- [ALL07AFM] E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoin and J.-P. Boilot ; "*Transparent Mesoporous Nanocomposite Films for Self-Cleaning Applications*" ; *Advanced Functional Materials*; **2007**, 17, 549-554.
- [ALO99JSSC] B. Alonso and J. Livage; "*Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study*" ; *Journal of Solid State Chemistry*; **1999**, 148, 16-19.
- [ANA03MSEA] F. J. Anaissi, G. J.-F. Demets, R. A. Timm and H. E. Toma ; "*Hybrid polyaniline/bentonite-vanadium(V) oxide nanocomposites*" ; *Materials Science and Engineering A*; **2003**, 347, 374-381.
- [ANA02] A. V. Ananiev and C. Maillard ; "*Development of aqueous methods for the preparation of ceramic matrixes for the americium transmutation*" ; *Rapport interne, CEA-Valrhô*; **2002**.
- [ANT96IC] D. M. Antonelli, A. Nakahira and J. Y. Ying ; "*Ligand-Assisted Liquid Crystal Templating in Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieves*" ; *Inorganic Chemistry*; **1996**, 35, 3126-3136.
- [ANT96CM] D. M. Antonelli and J. Y. Ying ; "*Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves*" ; *Chemistry of Materials*; **1996**, 8, 874-881.
- [ASA54JCP] S. Asakura and F. Oosawa; "*On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules*" ; *The Journal of Chemical Physics*; **1954**, 22, 1255-1256.
- [AZA06ML] A.-M. Azad; "*Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning*" ; *Materials Letters*; **2006**, 60, 67-72.
- [BAD04JMC] J. C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut and D. Lincot ; "*Electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films obtained by atomic layer deposition (ALD)*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2004**, 14, 3411-3415.

- [BAD01SSI] S. P. S. Badwal; "*Stability of solid oxide fuel cell components*" ; *Solid State Ionics*; **2001**, *143*, 39-46.
- [BAE76] C. F. Baes and R. E. Mesmer; "*The Hydrolysis of Cations*"; John Wiley and Sons; **1976**.
- [BAF90JCIS] N. Baffier, P. Aldebert, J. Livage and H. W. Haesslin ; "*Small angle neutron scattering study of vanadium pentoxide gel swelling*" ; *Journal of colloid and interface science*; **1990**, *141*, 467-473.
- [BAN04JNCS] J.-L. Bantignies, L. Vellutini, J.-L. Sauvajol, D. Maurin, M. Wong Chi Man, P. Dieudonné and J. J. E. Moreau ; "*Hydrogen bonding in self organized lamellar hybrid silica*" ; *Journal of Non-Crystalline Solids, Physics of Non-Crystalline Solids 10*; **2004**, *345-346*, 605-609.
- [BEC92JACS] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard and et al. ; "*A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*" ; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 10834-10843.
- [BEL00JSGST] P. Belleville, C. Bonnin and J.-J. Priotton ; "*Room-Temperature Mirror Preparation Using Sol-Gel Chemistry and Laminar-Flow Coating Technique*" ; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **2000**, *19*, 223-226.
- [BEL06JACS] E. G. Bellomo and T. J. Deming; "*Monoliths of Aligned Silica-Polypeptide Hexagonal Platelets*" ; *Journal of the American Chemical Society*; **2006**, *128*, 2276-2279.
- [BER76] B. J. Berne and R. Pecora; "*Dynalic light scattering, with applications to chemistry, boilogy, and physics*"; John Wiley and Sons; Wiley-Interscience; **1976**.
- [BIE01JSGST] C. Bied, D. Gauthier, J. J. E. Moreau and M. W. Chi Man ; "*Preparation and Characterization of New Templated Hybrid Materials Containing a Chiral Diamine Ligand*" ; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; **2001**, *20*, 313-320.
- [BOU01PNE] N. Boucharat, A. Fernández, J. Somers, R. J. M. Konings and D. Haas ; "*Fabrication of zirconia-based targets for transmutation*" ; *Progress in Nuclear Energy*; **2001**, *38*, 255-258.
- [BOU01CM] S. Bourg, J.-C. Broudic, O. Conocar, J. J. E. Moreau, D. Meyer and M. Wong Chi Man ; "*Tailoring of Organically Modified Silicas for the Solid-Liquid Extraction of Actinides*" ; *Chemistry of Materials*; **2001**, *13*, 491-499.
- [BRI03] C. Brigouleix; "*Elaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible.*"; thèse de l'Université de

Bordeaux, **2003**.

- [BRI90] C. Brinker, J and G. Scherer, W; "*Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*"; Academic Press, inc.; **1990**.
- [BRO99JMC] J.-C. Broudic, O. Conocar, J. J. E. Moreau, D. Meyer and M. Wong Chi Man ; "*New hybrid silica based materials for the solid-liquid extraction of actinides*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **1999**, 9, 2283-2285.
- [BRO99EPJB] A. B. D. Brown, C. Ferrero, T. Narayanan and A. R. Rennie; "*Phase separation and structure in a concentrated colloidal dispersion of uniform plates*" ; *The European Physical Journal B*; **1999**, 11, 481-489.
- [BUI93JPC] P. A. Buining and H. N. W. Lekkerkerker ; "*Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods*" ; *The Journal of Physical Chemistry*; **1993**, 97, 11510-11516.
- [BUL81BF] Bulloot and J. Livage; **1981**, brevet français n° 8113665.
- [CAB94PCPS] V. Cabuil, N. Hochart, R. Perzynski and P. Lutz; "*Synthesis of cyclohexane magnetic fluids through adsorption of end-functionalized polymers on magnetic particles*"; **1994**, 71-74.
- [CAM01] F. Camerel; "*Nouveaux fluides complexes minéraux : Aspects structuraux, organisation macroscopique, aspects synthétiques*"; Thèse de l'Université de Nantes, **2001**.
- [CAM02NL] F. Camerel, J.-C. P. Gabriel, P. Batail, P. Davidson, B. Lemaire, M. Schmutz, T. Gulik-Krzywicki and C. Bourgaux ; "*Original Single Walled Nanotubes Based on Weakly Interacting Covalent Mineral Polymers, [Nb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub>-] in N-Methylformamide*" ; *Nano Lett.*; **2002**, 2, 403-407.
- [CAM03AFM] F. Camerel, J.-C. P. Gabriel and P. Batail; "*Magnetically Induced Large Mesoporous Single-Domain Monoliths Using a Mineral Liquid Crystal as a Template*" ; *Advanced Functional Materials*; **2003**, 13, 377-381.
- [CAM03L] F. Camerel, J. C. P. Gabriel, P. Batail, P. Panine and P. Davidson ; "*Combined SAXS-Rheological Studies of Liquid-Crystalline Colloidal Dispersions of Mineral Particles*" ; *Langmuir*; **2003**, 19, 10028-10035.
- [CAN95SSI] Z. Y. Can, H. Narita, J. Mizusaki and H. Tagawa ; "*Detection of carbon monoxide by using zirconia oxygen sensor*" ; *Solid State Ionics, Proceedings of the 20th Commemorative Symposium on Solid State Ionics in Japan*; **1995**, 79, 344-348.
- [CAR05CM] F. Carn, N. Steunou, J. Livage, A. Colin and R. Backov ; "*Tailor-Made Macroporous Vanadium Oxide Foams*" ; *Chemistry of Materials*; **2005**, 17, 644-649.

- [CHA00N] J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse and T. J. Deming; "*Biomimetic synthesis of ordered silica structures mediated by block copolypeptides*" ; **2000**, *403*, 289-292.
- [CHA92] S. Chandrasekhar; "*Liquid Crystals*"; second edition 1992; Press Syndicate of the University of Cambridge; **1992**.
- [CHA99JMS] X. Changrong, C. Huaqiang, W. Hong, Y. pinghua, M. Guangyao and P. Dingkun ; "*Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide*" ; *Journal of Membrane Science*; **1999**, *162*, 181-188.
- [CHE01ML] H.-R. Chen, J.-L. Shi, Z.-L. Hua, M.-L. Ruan and D.-S. Yan; "*Parameter control in the synthesis of ordered porous zirconium oxide*" ; *Materials Letters*; **2001**, *51*, 187-193.
- [CHE06CM] C. N. Chervin, B. J. Clapsaddle, H. W. Chiu, A. E. Gash, Satcher, Joe H. and S. M. Kauzlarich ; "*Role of Cyclic Ether and Solvent in a Non-Alkoxide Sol-Gel Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanoparticles*" ; *Chemistry of Materials*; **2006**, *18*, 4865-4874.
- [CIE99MMM] U. Ciesla and F. Schüth; "*Ordered mesoporous materials*" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **1999**, *27*, 131-149.
- [CIE99CM] U. Ciesla, M. Froba, G. Stucky and F. Schuth ; "*Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide-;Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate*" ; *Chemistry of Materials*; **1999**, *11*, 227-234.
- [CLA05NJC] G. Clavel, Y. Guari, J. Larionova and C. Guerin; "*Formation of cyano-bridged molecule-based magnetic nanoparticles within hybrid mesoporous silica.*" ; *New Journal of Chemistry*; **2005**, *29*, 275-279.
- [COM97AM] X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux and J. Livage ; "*Orientation of liquid-crystalline suspensions of vanadium pentoxide ribbons by a magnetic field*" ; *Advanced Materials*; **1997**, *9*, 900-903.
- [CON08COCIS] H.-P. Cong and S.-H. Yu ; "*Self-assembly of functionalized inorganic-organic hybrids*" ; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*; **2008**, *In Press*, Corrected Proof.
- [COR07P] T. Coradin, R. Brayner, C. Gautier, M. Hemadi, P. J. Lopez and J. Livage ; "*From diatoms to bio-inspired materials... and back*" ; *Proceedings of the 9th International Symposium on Biomineralization*; **2007**, 419-430.
- [COR04JOC] R. Corriu, A. Mehdi and C. Reyé; "*Nanoporous materials: a good opportunity for nanosciences*" ; *Journal of Organometallic Chemistry*, *40th Anniversary Issue - Dedicated to Professor Colin Eaborn*; **2004**,

689, 4437-4450.

- [COU02L] F. Cousin, V. Cabuil and P. Levitz; "*Magnetic Colloidal Particles as Probes for the Determination of the Structure of Laponite Suspensions*" ; *Langmuir*; **2002**, 18, 1466-1473.
- [COU08L] F. Cousin, V. r. Cabuil, I. Grillo and P. Levitz; "*Competition between Entropy and Electrostatic Interactions in a Binary Colloidal Mixture of Spheres and Platelets*" ; *Langmuir*; **2008**, 24, 11422-11430.
- [CUS04CR] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor; "*Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*" ; *Chemical Reviews*; **2004**, 104, 3893-3946.
- [DAC05JCP] C. Da Cruz, O. Sandre and V. Cabuil; "*Phase Behavior of Nanoparticles in a Thermotropic Liquid Crystal*" ; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2005**, 109, 14292-14299.
- [DAV93AM] P. Davidson, Gabriel Jean-Christophe , Levelut Anne-Marie and Batail Patrick ; "*Nematic liquid crystalline mineral polymers*" ; *Advanced Materials*; **1993**, 5, 665-668.
- [DAV93EL] P. Davidson, J. C. Gabriel, A. M. Levelut and P. Batail ; "*A New Nematic Suspension Based on All-Inorganic Polymer Rods*" ; *EPL (Europhysics Letters)*; **1993**, 21, 317-322.
- [DAV95JPF] P. Davidson, C. Bourgaux, L. Schouffet, P. Sergot, C. Williams and J. Livage ; "*A Structural Study of the Lyotropic Nematic Phase of Vanadium Pentoxide Gels*" ; *J. Phys. II France*; **1995**, 5, 1577-1596.
- [DAV05COCIS] P. Davidson and J.-C. P. Gabriel; "*Mineral liquid crystals*" ; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*; **2005**, 9, 377-383.
- [DEG93] P.-G. De Gennes and J. Prost; "*The physics of liquid crystals*"; Second Edition; Clarendon Press, oxford; **1993**.
- [DEC97S] G. Decher ; "*Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*" ; *Science*; **1997**, 277, 1232-1237.
- [DEG03JNM] C. Degueldre and C. Hellwig; "*Study of a zirconia based inert matrix fuel under irradiation*" ; *Journal of Nuclear Materials, Proceedings of the 2nd Seminar on European Research on Materials for Transmutation*; **2003**, 320, 96-105.
- [DEL00JECeS] G. Dell'Agli and G. Mascolo; "*Hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions at low temperature*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2000**, 20, 139-145.
- [DEL05JECeS] G. Dell'Agli, S. Esposito, G. Mascolo, M. C. Mascolo and C. Pagliuca ; "*Films by slurry coating of nanometric YSZ (8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders*"

- synthesized by low-temperature hydrothermal treatment" ; Journal of the European Ceramic Society; 2005, 25, 2017-2021.*
- [DEP92JNCS] A. Deptula, W. Lada, T. Olczak, A. Borello, C. Alvani and A. di Bartolomeo ; "Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol-gel process" ; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **1992**, 147-148, 537-541.
- [DER41] B. Derjaguin and L. D. Landau; *Acta Phys. Chim.*; **1941**, 14, 633-662.
- [DES06NL] L. Desigaux, M. B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Leone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Gueho and B. Pitard ; "Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids" ; *Nano Letters*; **2006**, 6, 199-204.
- [DIT85ASP] A. C. R. Ditte ; *Academie des Sciences Paris*; **1885**, 101, 698.
- [DOG04PRE] Z. Dogic, K. R. Purdy, E. Grelet, M. Adams and S. Fraden ; "Isotropic-nematic phase transition in suspensions of filamentous virus and the neutral polymer Dextran" ; *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*; **2004**, 69, 051702-9.
- [DOR89IC] P. K. Dorhout, R. J. Kissane, K. D. Abney, L. R. Avens, P. G. Eller and A. B. Ellis ; "Intercalation reactions of the neptunyl(VI) dication with hydrogen uranyl phosphate and hydrogen neptunyl phosphate host lattices" ; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 2926-2930.
- [DUR05JMC] O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Maquet, C. Bonhomme and J. Livage ; "Influence of pH and ionic strength on vanadium(V) oxides formation. From  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  gels to crystalline  $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ " ; *Journal of Materials Chemistry*; **2005**, 15, 1090-1098.
- [EBE46ACP] J. Ebelmen ; "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether" ; *Ann. Chim. Phys*; **1846**, 3, 319-355.
- [ENJ86AC] R. Enjalbert and J. Galy; "A refinement of the structure of  $V_2O_5$ " ; *Acta Crystallographica Section C*; **1986**, 42, 1467-1469.
- [EVE88] D. H. Everett; "Basic Principles of Colloid Science"; Royal Society of Chemistry; **1988**.
- [FAN08NM] R. Fan, S. Huh, R. Yan, J. Arnold and P. Yang ; "Gated proton transport in aligned mesoporous silica films" ; *Nature Materials*; **2008**, 7, 303-307.
- [FOL06JMC] B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, L. Datas and C. Guerin; "A coordination polymer precursor approach to the synthesis of NiFe bimetallic nanoparticles within hybrid mesoporous silica." ; *Journal of Materials Chemistry*; **2006**, 16, 4435-4442.

- [FON02JACS] C. J. Fontenot, J. W. Wiench, G. L. Schrader and M. Pruski ; "*17O MAS and 3Q MAS NMR Investigation of Crystalline V2O5 and Layered V2O5.1,8 H2O Gels*" ; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, 124, 8435-8444.
- [FRA93PRE] S. Fraden, G. Maret and D. L. D. Caspar ; "*Angular correlations and the isotropic-nematic phase transition in suspensions of tobacco mosaic virus*" ; *Physical Review E*; **1993**, 48, 2816 - 2837.
- [FUN86MCLC] B. M. Fung, C.-D. Poon, M. Gangoda, E. L. Enwall, T. A. D. Diep and C. V. Bui ; "*Nematic and Smectic Ordering of 4-Octyl-4'-cyanobiphenyl Studied by Carbon- 13 NMR*" ; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*; **1986**, 141, 267 - 277.
- [GAB93] J.-C. Gabriel; "*Chimie moléculaire de clusters octaédriques minéraux ou rhenium et du molybdène. Matériaux organiques-inorganiques associés*"; Thèse de l'Université de Paris XI, **1993**.
- [GAB00AM] J.-C. P. Gabriel and P. Davidson ; "*New Trends in Colloidal Liquid Crystals Based on Mineral Moieties*" ; *Advanced Materials*; **2000**, 12, 9-20.
- [GAB01N] J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail ; "*Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets*" ; *Nature*; **2001**, 413, 504-508.
- [GAB01CR] J.-C. P. Gabriel, K. Boubekour, S. Uriel and P. Batail; "*Chemistry of Hexanuclear Rhenium Chalcohalide Clusters*" ; *Chemical Reviews*; **2001**, 101, 2037-2066.
- [GAL93] A. Galarneau; "*Physico-chimie modificative des acides phosphoantimoniés et phosphoantimonates lamellaires et son influence sur leurs propriétés catalytiques*"; Thèse de l'Université de Nantes, **1993**.
- [GAL94EJSSIC] A. Galarneau, Y. Piffard, M. Tournoux, P. Janvier, B. Bujoli and F. Taulelle ; "*Intercalation of 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) in the HSb(PO4)2.2,3H2O phosphoantimonite acid*" ; *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*; **1994**, 31, 267-276.
- [GAO99L] X. Gao, J. L. G. Fierro and I. E. Wachs; "*Structural Characteristics and Catalytic Properties of Highly Dispersed ZrO2/SiO2 and V2O5/ZrO2/SiO2 Catalysts*" ; *Langmuir*; **1999**, 15, 3169-3178.
- [GAR65JPC] R. C. Garvie ; "*The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect*" ; *J. Phys. Chem.*; **1965**, 69, 1238-1243.
- [GAS86JCIS] A. P. Gast, W. B. Russel and C. K. Hall ; "*An experimental and theoretical study of phase transitions in the polystyrene latex and hydroxyethylcellulose system*" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1986**, 109, 161-171.

- [GAU06JECeS] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart and P. Stevens; "*Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: Thickness control (8-80  $\mu\text{m}$ )*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2006**, 26, 3153-3160.
- [GHA03JCT] H. Ghanadzadeh and A. Ghanadzadeh ; "*(Liquid + liquid) equilibria in (water + ethanol + 2-ethyl-1-hexanol) at T=(298.2, 303.2, 308.2, and 313.2) K*" ; *The Journal of Chemical Thermodynamics*; **2003**, 35, 1393-1401.
- [GHO01MCLC] S. Ghosh, P. Mandal, S. Paul, R. Paul and M. E. Neubert ; "*Small Angle X-Ray Diffraction Study for the Determination of Structural Parameters of Two Mesomorphic Compounds Having Smectic C Phase*" ; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*; **2001**, 365, 703 - 710.
- [GON95MM] S. Gontier and A. Tuel; "*Characterization of vanadium-containing mesoporous silicas*" ; *Microporous Materials*; **1995**, 5, 161-171.
- [GRA06P] S. Grandjean, B. Chapelet-Arab, S. Lemonnier, A.-C. Robisson and N. Vigier; "*Innovative Synthesis Methods of Mixed Actinides Compounds: Control of the Composition Homogeneity at a Molecular or Nanometric Scale*" ; *Materials Research Society, MRS. Symp. Proc.*; **2006**, 893, 0893-JJ08-03.1.
- [GRE00JECeS] R. Greenwood and K. Kendall ; "*Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol % yttria stabilised zirconia powders*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2000**, 20, 77-84.
- [GRO97IC] D. Grohol and E. L. Blinn; "*Intercalative Ion Exchange of Polyamine Transition Metal Complexes into Hydrogen Uranyl Phosphate*" ; *Inorg. Chem.*; **1997**, 36, 3422-3428.
- [GUE06JSSC] E. M. Guerra, K. J. Ciuffi and H. P. Oliveira; "*V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel-poly(ethylene oxide) hybrid material: Synthesis, characterization, and electrochemical properties*" ; *Journal of Solid State Chemistry*; **2006**, 179, 3814-3823.
- [GUE21BF] C. Guestaux; **1921**, brevet français n°2153123.
- [GUE72BA] C. Guestaux, J. Leaute, C. Virey and J. Vial; **1972**, brevet américain n°3658573.
- [HEN92P] M. Henry ; *Materials Research Society Symposium Proceedings*; **1992**, 271, 243.
- [HER09ACS] M. Herrero, F. M. Labajos and V. Rives; "*Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides*" ; *Applied Clay Science*;
- [HIL08CR] M. Hildebrand; "*Diatoms, Biomineralization Processes, and Genomics*" ; *Chemical Reviews*; **2008**, 108, 4855-4874.

- [HOR07JCIS] V. Hornok and I. Dékány ; "*Synthesis and stabilization of Prussian blue nanoparticles and application for sensors*" ; *Journal of Colloid and Interface Science, Matijevic Festschrift*; **2007**, 309, 176-182.
- [HUN81] R. J. Hunter; "*Zeta Potential in Colloids Science, Principles and Applications*"; Academic press inc.; **1981**.
- [HUO96CM] Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky; "*Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials*" ; *Chemistry of Materials*; **1996**, 8, 1147-1160.
- [ING86JACeS] R. P. Ingel and D. Lewis III; "*Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>*" ; *Journal of the American Ceramic Society*; **1986**, 69, 325-332.
- [JAB73JPC] S. A. Jabarin and R. S. Stein; "*Light scattering and microscopic investigations of mesophase transition of cholesteryl myristate. I. Morphology of the cholesteric phase*" ; *J. Phys. Chem.*; **1973**, 77, 399-408.
- [JEO06P] K.-U. Jeong, B. S. Knapp, J. J. Ge, M. J. Graham, Y. Tu, S. Leng, H. Xiong, F. W. Harris and S. Z. D. Cheng ; "*Structures and phase transformations of odd-numbered asymmetric main-chain liquid crystalline polyesters*" ; *Polymer*; **2006**, 47, 3351-3362.
- [JES08AM] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Ménager, R. Schweins, J. Oberdisse and F. Boué ; "*Anisotropic Reinforcement of Nanocomposites Tuned by Magnetic Orientation of the Filler Network*" ; *Advanced Materials*; **2008**, 20, 2533-2540.
- [JOL94] J. P. Jolivet; "*De la solution à l'oxyde*"; InterEditions et CNRS Editions; **1994**.
- [KAM00PCCP] A. Kamper, A. Auroux and M. Baerns ; "*A molecular mechanics study of the adsorption of ethane and propane on a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001) surface.*" ; *Physical Chemistry Chemical Physics*; **2000**, 2, 1069-1075.
- [KAT99CL] K. Katagiri, K. Ariga and J.-i. Kikuchi ; "*Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Vesicle "Cerasome"; Derived from Artificial Lipid with Alkoxysilyl Head*" ; *Chemistry Letters*; **1999**, 28, 661-662.
- [KIT91MRB] S. Kittaka, N. Uchida, H. Miyahara and Y. Yokota ; "*Crystal structure of vanadium pentoxide hydrate 1. Electron diffraction study of the a-b structure*" ; *Materials Research Bulletin*; **1991**, 26, 391-398.
- [KRE92N] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck ; "*Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*" ; *Nature*; **1992**, 359, 710-712.

- [KUM07I] C. Kumar and P. Manohar; "*Conductivity and dielectric properties of sol-gel derived porous zirconia*" ; *Ionics*; **2007**, *13*, 333-335.
- [KUU05JNCS] C.-W. Kuo, Y.-H. Lee, K.-Z. Fung and M.-C. Wang; "*Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process*" ; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **2005**, *351*, 304-311.
- [KWO77M] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefgen and L. W. Gulrich ; "*Synthesis, Anisotropic Solutions, and Fibers of Poly(1,4-benzamide)*" ; *Macromolecules*; **1977**, *10*, 1390-1396.
- [LAG06EPJ] A. Laguecir, S. Ulrich, J. Labille, N. Fatin-Rouge, S. Stoll and J. Buffle ; "*Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly(acrylic acid): Simulation and experiment*" ; *European Polymer Journal*; **2006**, *42*, 1135-1144.
- [LAK06JECeS] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, C. Wang, M. Zinkevich and F. Aldinger; "*Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2006**, *26*, 233-246.
- [LAM00AM] S. Lamarque-Forget, O. Pelletier, I. Dozov, P. Davidson, P. Martinot-Lagarde and J. Livage ; "*Electrooptic Effects in the Nematic and Isotropic Phases of Aqueous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suspensions*" ; *Advanced Materials*; **2000**, *12*, 1267-1270.
- [LAN42AP] L. D. Landau and B. G. Levich; *Physiochim*; **1942**, *17*, 42-54.
- [LAN16JACS] I. Langmuir; "*The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I. Solids.*"; *Journal of the American Chemical Society*; **1916**, *38*, 2221-2295.
- [LAS09MMM] A. Lashtabeg, J. Drennan, R. Knibbe, J. L. Bradley and G. Q. Lu ; "*Synthesis and characterisation of macroporous Ytria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates*" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2009**, *117*, 395-401.
- [LEE02S] S.-W. Lee, C. Mao, C. E. Flynn and A. M. Belcher ; "*Ordering of Quantum Dots Using Genetically Engineered Viruses*" ; *Science*; **2002**, *296*, 892-895.
- [LEE04NL] S.-W. Lee and A. M. Belcher; "*Virus-Based Fabrication of Micro- and Nanofibers Using Electrospinning*" ; *Nano Letters*; **2004**, *4*, 387-390.
- [LEH89ZPC] O. Lehmann ; "*Über fließende Krystalle (on flowing crystals)*" ; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*; **1889**, *4*, 462-472.
- [LEK95PA] H. N. W. Lekkerkerker, J. K. G. Dhont, H. Verduin, C. Smits and J. S. van Duijneveldt ; "*Interactions, phase transitions and metastable states in concentrated colloidal dispersions*" ; *Physica A: Statistical and*

- Theoretical Physics, Proceedings of the Third European Days of Thermodynamics on Inhomogeneous Phases and Pattern Formation; 1995, 213, 18-29.*
- [LEM02PRL] B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, P. Panine, I. Dozov and J. P. Jolivet ; "*Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) Nanorods*" ; *Physical Review Letters*; **2002**, 88, 125507.
- [LEM06] S. Lemonnier; "*Synthèse par voie douce d'oxydes polymétalliques incluant des actinides : réactivité et structure de la solution au solide.*"; Thèse del'Univerité Paris VI Pierre et Marie Curie, **2006**.
- [LEM06P] S. Lemonnier, S. Grandjean, A.-C. Robisson and J.-P. Jolivet; "*Sol-gel Chemistry applied to the synthesis of Am-bearing cubic stabilized zirconia: reactivity and structure from solution to solid state*"; *Proceedings of the 9th IEM on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Nîmes, 2006*.
- [LEM09] S. Lemonnier, S. Grandjean, A.-C. Robisson and J.-P. Jolivet; "*Synthesis of zirconia sol stabilized by trivalent cations (yttrium and neodymium or americium): A precursor for Am-bearing cubic stabilized zirconia*" ; *soumis à Journal of Material Chemistry*; **2009**.
- [LI07MSEB] Q. Li, T. Xia, X. D. Liu, X. F. Ma, J. Meng and X. Q. Cao ; "*Fast densification and electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia nanoceramics*" ; *Materials Science and Engineering: B*; **2007**, 138, 78-83.
- [LIM08MSEA] R. S. Lima and B. R. Marple; "*Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*" ; *Materials Science and Engineering: A*; **2008**, 485, 182-193.
- [LIN05MSEA] A. Lin and M. A. Meyers; "*Growth and structure in abalone shell*" ; *Materials Science and Engineering A*; **2005**, 390, 27-41.
- [LIV91CM] J. Livage; "*Vanadium pentoxide gels*"; *Chem. Mater.*; **1991**, 3, 578-593.
- [LIV98CCR] J. Livage; "*Synthesis of polyoxovanadates via "chimie douce"*" ; *Coordination Chemistry Reviews*; **1998**, 178-180, 999-1018.
- [LIV91PA] F. Livolant; "*Ordered phases of DNA in vivo and in vitro*" ; *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*; **1991**, 176, 117-137.
- [LON96JACS] J. R. Long, L. S. McCarty and R. H. Holm; "*A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of  $[Re_6Q_8]^{2+}$  ( $Q = S, Se$ ) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction*" ; *Journal of the American Chemical Society*; **1996**, 118, 4603-4616.
- [LOP95ML] T. Lopez, P. Bosch, F. Tzompantzi, E. Sanchez and L. Razo; "*Sol-gel*

- prepared vanadium supported on alumina, silica, titania and magnesia"* ; *Materials Letters*; **1995**, 22, 259-263.
- [LUC03MCLC] G. R. Luckhurst, B. A. Timimi, T. Miyamoto and A. Sugimura ; "*The alignment of the smectic A phase of 4-octyl-4'-cyanobiphenyl induced by a time resolved deuterium NMR study*" ; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*; **2003**, 402, 103 - 116.
- [MA08JMS] J. Ma, X. Zhang, C. Yan, Z. Tong and H. Inoue; "*Synthesis and characterization of a polyaniline/HTiNbO5 lamellar hybrid nanocomposite*" ; *Journal of Materials Science*; **2008**, 43, 5534-5539.
- [MAE83CS] Y. Maeda and S. Hachisu; "*Schiller layers in [beta]-ferric oxyhydroxide sol as an order-disorder phase separating system*" ; *Colloids and Surfaces*; **1983**, 6, 1-16.
- [MAH03JECeS] H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand and C. Coddet ; "*The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2003**, 23, 1637-1648.
- [MAL05NT] A. Malinauskas, J. Malinauskiene and A. Ramanavicius; "*Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects*" ; *Nanotechnology*; **2005**, 16, R51-R62.
- [MAT04JMC] V. Matura, Y. Guari, J. Larionova, C. Guerin, A. Caneschi, C. Sangregorio, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi and R. J. P. Corriu ; "*Synthesis of magnetic silica-based nanocomposites containing Fe3O4 nanoparticles.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2004**, 14, 3026-3033.
- [MAU07JPS] F. Mauvy, P. Lenormand, C. Lalanne, F. Ansart, J. M. Bassat and J. C. Grenier ; "*Electrochemical characterization of YSZ thick films deposited by dip-coating process*" ; *Journal of Power Sources*; **2007**, 171, 783-788.
- [MAC06JCIS] M. J. McGuire, J. Addai-Mensah and K. E. Bremmell ; "*Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles*" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2006**, 299, 547-555.
- [MES06US] P. E. Meskin, V. K. Ivanov, A. E. Barantchikov, B. R. Churagulov and Y. D. Tretyakov ; "*Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO2, TiO2, NiFe2O4 and Ni0.5Zn0.5Fe2O4 powders*" ; *Ultrasonics Sonochemistry*; **2006**, 13, 47-53.
- [MOH07JACeS] P. Mohan, B. Yuan, T. Patterson, V. H. Desai and Y. H. Sohn ; "*Degradation of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings by Vanadium Pentoxide, Phosphorous Pentoxide, and Sodium Sulfate*" ; *Journal of the American Ceramic Society*; **2007**, 90, 3601-3607.

- [MOR01JACS] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. W. Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonne and J.-L. Sauvajol ; "*Self-Organized Hybrid Silica with Long-Range Ordered Lamellar Structure*" ; *Journal of the American Chemical Society*; **2001**, 123, 7957-7958.
- [MOR05NJC] J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, G. Arrachart, M. Wong Chi Man and C. Bied ; "*Nanostructuring organo-silicas: combination of intermolecular interactions and molecular recognition properties to generate self-assembled hybrids with phenylene or adenine - thymine bridging units*" ; *New Journal of Chemistry*; **2005**, 29, 653-658.
- [MOR99TB] D. E. Morse; "*Silicon biotechnology: harnessing biological silica production to construct new materials*" ; *Trends in Biotechnology*; **1999**, 17, 230-232.
- [MOU07JMC] R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reye and R. Corriu ; "*Direct synthesis of ordered and highly functionalized organosilicas containing carboxylic acid groups.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2007**, 17, 616-618.
- [MOU08JMC] R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reye and R. J. P. Corriu ; "*Bifunctional ordered mesoporous materials: direct synthesis and study of the distribution of two distinct functional groups in the pore channels.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2008**, 18, 4193-4203.
- [MUR06ACA] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi and E. L. Sham ; "*Sol-gel synthesis of V2O5-SiO2 catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane*" ; *Applied Catalysis A: General*; **2006**, 312, 134-143.
- [NAB91EJSSIC] M. Nabavi, C. Sanchez and J. Livage; "*Sol-gel synthesis of vanadium oxide from alkoxides*" ; *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*; **1991**, t. 28, 1173-1192.
- [NAK04CC] T. Nakato, N. Miyamoto and A. Harada ; "*Stable liquid crystalline phases of colloiddally dispersed exfoliated layered niobates*" ; *chemical communication*; **2004**, 7-79.
- [NAP89] D. Napper, H; "*Polymeric stabilization of colloidal dispersions*"; third edition; Academic Press, Inc.; **1989**, third printing.
- [NIK03CM] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed; "*Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method*" ; *Chem. Mater.*; **2003**, 15, 1957-1962.
- [NIT96NM] R. Nitsche, M. Rodewald, G. Skandan, H. Fuess and H. Hahn ; "*Hrtem study of nanocrystalline zirconia powders*" ; *Nanostructured Materials*; **1996**, 7, 535-546.
- [OHN02M] K. Ohno, K.-m. Koh, Y. Tsujii and T. Fukuda; "*Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization*" ;

- Macromolecules*; **2002**, 35, 8989-8993.
- [OKU96JMS] T. Okubo, T. Takahashi, M. Sadakata and H. Nagamoto ;"Crack-free porous YSZ membrane via controlled synthesis of zirconia sol" ; *Journal of Membrane Science*; **1996**, 118, 151-157.
- [OLK83IC] M. M. Olken, R. N. Biagioni and A. B. Ellis;"Excited-state properties of lamellar solids derived from hydrogen uranyl phosphate" ; *Inorg. Chem.*; **1983**, 22, 4128-4134.
- [OLS02JCIS] M. Olsson, A.-M. Jakobsson and Y. Albinsson;"Surface Charge Densities of Two Actinide (IV) Oxides: UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2002**, 256, 256-261.
- [OVE03PRE] S. M. Oversteegen and H. N. W. Lekkerkerker ;"Testing the Derjaguin approximation for colloidal mixtures of spheres and disks" ; *Physical Review E*; **2003**, 68, 021404.
- [OVE04JPC] S. M. Oversteegen, J. G. E. J. Wijnhoven, C. Vonk and H. N. W. Lekkerkerker ;"Crystallization Kinetics and Morphology in Phase Separating and Sedimenting Mixtures of Colloidal Spheres and Rods" ; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2004**, 108, 18158-18163.
- [PAN01L] G. Pang, E. Sominska, H. Colfen, Y. Mastai, S. Avivi, Y. Koltypin and A. Gedanken ;"Preparing a Stable Colloidal Solution of Hydrous YSZ by Sonication" ; *Langmuir*; **2001**, 17, 3223-3226.
- [PAN01JPC] G. Pang, S. Chen, Y. Zhu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Zaban and A. Gedanken ;"Preparation and Characterization of Monodispersed YSZ Nanocrystals" ; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 4647-4652.
- [PAR00JACS] S.-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char and T. Hyeon ;"Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres" ; *Journal of the American Chemical Society*; **2000**, 122, 8581-8582.
- [PAR02JPS] N.-G. Park, K. S. Ryu, Y. J. Park, M. G. Kang, D.-K. Kim, S.-G. Kang, K. M. Kim and S.-H. Chang ;"Synthesis and electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> intercalated with binary polymers" ; *Journal of Power Sources*; **2002**, 103, 273-279.
- [PAR08MMM] S. S. Park, B. An and C.-S. Ha ;"High-quality, oriented and mesostructured organosilica monolith as a potential UV sensor" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2008**, 111, 367-378.
- [PAT08JMC] A. J. Patil and S. Mann ;"Self-assembly of bio-inorganic nanohybrids using organoclay building blocks." ; *Journal of Materials Chemistry*; **2008**, 18, 4605-4615.
- [PAT03CC] S. V. Patwardhan, N. Mukherjee, M. Steinitz-Kannan and S. J. Clarson

- ;"Bioinspired synthesis of new silica structures." ; *Chemical Communications*; **2003**, 1122-1123.
- [PAV08PPS] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides ;"A review on polymer-layered silicate nanocomposites" ; *Progress in Polymer Science*; **2008**, 33, 1119-1198.
- [PAR01AC] V. I. Pârvulescu, H. Bonnemann, V. Pârvulescu, U. Endruschat, A. Rufinska, C. W. Lehmann, B. Tesche and G. Poncelet ;"Preparation and characterisation of mesoporous zirconium oxide" ; *Applied Catalysis A: General*; **2001**, 214, 273-287.
- [PED04] F. Peditto; "*Photopolymerized micro- and nano composites: interface chemistry and its role on interfacial adhesion*"; Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2004**.
- [PEL99JPCB] O. Pelletier, P. Sotta and P. Davidson ;"Deuterium Nuclear Magnetic Resonance Study of the Nematic Phase of Vanadium Pentoxide Aqueous Suspensions" ; *J. Phys. Chem. B*; **1999**, 103, 5427-5433.
- [PEL99EL] O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux and J. Livage;"The effect of attractive interactions on the nematic order of gels" ; *Europhys. Lett*; **1999**, 48, 53-59.
- [PEL00EPJE] O. Pelletier, C. Bourgaux, O. Diat, P. Davidson and J. Livage ;"A small-angle X-ray scattering study of the isotropic and nematic phases of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suspensions" ; *The European Physical Journal E - Soft Matter*; **2000**, 2, 191-198.
- [PEL00L] O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, C. Coulon, S. Regnault and J. Livage ;"A Detailed Study of the Synthesis of Aqueous Vanadium Pentoxide Nematic Gels" ; *Langmuir*; **2000**, 16, 5295-5303.
- [PEL04CM] D. Pelloquin, J. Hadermann, M. Giot, V. Caignaert, C. Michel, M. Hervieu and B. Raveau ;"Novel, Oxygen-Deficient n = 3 RP-Member Sr<sub>3</sub>NdFe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>B<sub>4</sub>; and Its Topotactic Derivatives" ; *Chem. Mater.*; **2004**, 16, 1715-1724.
- [PEY98JPD] E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yanez and M. Garcia;"Preliminary studies on luminescent terbium-doped thin films prepared by the sol - gel process" ; *Journal of Physics D: Applied Physics*; **1998**, 31, L7-L10.
- [PET00JCIS] A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo and J. B. Rosenholm;"Electrosteric Stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2000**, 228, 73-81.
- [PHI94L] A. P. Philipse, A.-M. Nechifor and C. Patmamanoharan;"Isotropic and Birefringent Dispersions of Surface Modified Silica Rods with a

- Boehmite-Needle Core* ; *Langmuir*; **1994**, *10*, 4451-4458.
- [PIE04JC] C. L. Pieck, M. A. Bañares and J. L. G. Fierro ; "*Propane oxidative dehydrogenation on VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts*" ; *Journal of Catalysis*; **2004**, *224*, 1-7.
- [PIE92] A. C. Pierre; "*Introduction aux procédés sol-gel*"; Editions SEPTIMA; FORCERAM; **1992**.
- [PLA97JCIS] R. C. Plaza, J. D. G. Durán, A. Quirantes, M. J. Ariza and A. V. Delgado ; "*Surface Chemical Analysis and Electrokinetic Properties of Spherical Hematite Particles Coated with Yttrium Compounds*" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1997**, *194*, 398-407.
- [POP07JCIS] I. Popa, B. P. Cahill, P. Maroni, G. Papastavrou and M. Borkovec; "*Thin adsorbed films of a strong cationic polyelectrolyte on silica substrates*" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **2007**, *309*, 28-35.
- [POU07NM] E. Pouget, E. Dujardin, A. Cavalier, A. Moreac, C. Valery, V. Marchi-Artzner, T. Weiss, A. Renault, M. Paternostre and F. Artzner ; "*Hierarchical architectures by synergy between dynamical template self-assembly and biomineralization*" ; **2007**, *6*, 434-439.
- [PRE05MSEC] B. Prélot and T. Zemb ; "*Calcium phosphate precipitation in catanionic templates*" ; *Materials Science and Engineering: C*; **2005**, *25*, 553-559.
- [PYU97JPS] S.-I. Pyun and J.-S. Bae; "*Electrochemical lithium intercalation into vanadium pentoxide xerogel film electrode*" ; *Journal of Power Sources, Proceedings of the Eighth International Meeting on Lithium Batteries*; **1997**, *68*, 669-673.
- [RAI01PNE] P. E. Raison and R. G. Haire ; "*Zirconia-based materials for transmutation of americium and curium: cubic stabilized zirconia and zirconium oxide pyrochlores*" ; *Progress in Nuclear Energy*; **2001**, *38*, 251-254.
- [RAI03JNM] P. E. Raison and R. G. Haire; "*Structural investigation of the pseudo-ternary system AmO<sub>2</sub>-Cm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> as potential materials for transmutation*" ; *Journal of Nuclear Materials, Proceedings of the 2nd Seminar on European Research on Materials for Transmutation*; **2003**, *320*, 31-35.
- [RAM08OM] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S and C. Falcony ; "*Photoluminescent emission of Pr<sup>3+</sup> ions in different zirconia crystalline forms*" ; *Optical Materials*; **2008**, *30*, 1840-1847.
- [RAU03L] D. Rautaray, S. R. Sainkar and M. Sastry; "*Ca<sup>2+</sup>-Keggin Anion Colloidal Particles as Templates for the Growth of Star-Shaped Calcite Crystal Assemblies*" ; *Langmuir*; **2003**, *19*, 10095-10099.

- [REB79MRB] H. Rebbah, G. Desgardin and B. Raveau; "*Les oxydes ATiMO<sub>5</sub> : Echangeurs cationiques*" ; *Materials Research Bulletin*; **1979**, *14*, 1125-1131.
- [RED04JOC] E. P. Reddy and R. S. Varma; "*Preparation, characterization, and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts*" ; *Journal of Catalysis*; **2004**, *221*, 93-101.
- [REI83MC] F. R. Reinitzer ; "*Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*" ; *Monatshefte für Chemie*; **1883**, *3*.
- [REI00JAC] R. Reisfeld, M. Zelner and A. Patra ; "*Fluorescence study of zirconia films doped by Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> and their comparison with silica films*" ; *Journal of Alloys and Compounds*; **2000**, *300-301*, 147-151.
- [ROB04P] A.-C. Robisson, S. Lemonnier and S. Grandjean; "*Sol gel chemistry applied to the synthesis of actinide-based compounds for the fabrication of advanced fuels*"; **2004**.
- [ROB07P] A.-C. Robisson, J. Dauby, C. Dumont-Shintu, E. Machon and S. Grandjean ; "*Actinide Co-Conversion by Internal Gelation*" ; *Materials Research Society , Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*; **2007**, *986*, 0986-0009-03.
- [ROD90] J. Rodriguez-Carvajal; "*FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*"; *Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV<sup>th</sup> congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France*, **1990**, 127.
- [ROD08MMM] C. Rodríguez-Abreu, J. Esquena, K. Aramaki and M. A. López-Quintela ; "*Mesoporous silica from reverse lyotropic liquid crystals: a novel approach*" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2008**, *In Press*, *Accepted Manuscript*.
- [ROT95] R. S. Roth; "*Phase Diagrams for Ceramists*"; American Ceramic Society; **1964, 1995**, *Vol I (1964) to Vol XI (1995)*.
- [ROU96SSI] J. Rouxel and M. Tournoux; "*Chimie douce with solid precursors, past and present*" ; *Solid State Ionics*; **1996**, *84*, 141-149.
- [SAN92JNCS] C. Sanchez and M. In ; "*Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels*" ; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **1992**, *147-148*, 1-12.
- [SAN05JMC] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall; "*Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2005**, *15*, 3559-3592.
- [SAN51S] R. T. Sanderson ; *Science*; **1951**, *114*, 670.

- [SAN98CSA] D. Santhiya, G. Nandini, S. Subramanian, K. A. Natarajan and S. G. Malghan; "*Effect of polymer molecular weight on the absorption of polyacrylic acid at the alumina-water interface*" ; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; **1998**, 133, 157-163.
- [SAS75BCSJ] K. K. Sasaki and T. Shinoda ; "*Studies of Phase Transitions in Cholesteryl Myristate by Means of Simultaneous Measurements of Polarizing Microscopy and Thermal Analyses*" ; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*; **1975**, 48, 3506-3511.
- [SAV01JAC] B. Savoini, J. E. Muñoz-Santiuste, R. González, G. K. Cruz, C. Bonardi and R. A. Carvalho ; "*Upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped YSZ single crystals*" ; *Journal of Alloys and Compounds*; **2001**, 323-324, 748-752.
- [SCH05AM] T. A. Schaedler, W. Francillon, A. S. Gandhi, C. P. Grey, S. Sampath and C. G. Levi ; "*Phase evolution in the YO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system around the pyrochlore region*" ; *Acta Materialia*; **2005**, 53, 2957-2968.
- [SHA04JCG] C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu and X. Yang ; "*A novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibres via an electrospinning technique*" ; *Journal of Crystal Growth*; **2004**, 267, 380-384.
- [SHO00JECeS] F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. Mäntylä and J. B. Rosenholm; "*Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO<sub>2</sub> powder*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **2000**, 20, 277-283.
- [SIN00PR] S. Singh; "*Phase transitions in liquid crystals*" ; *Physics Reports*; **2000**, 324, 107-269.
- [SIR07BA] J.-L. Sirjean and M. Thomas; "*Optical Article Coated With An Underlayer And With A Temperature-Resistant Multi-Layer Anti-Reflection Coating, And Manufacturing Method (Article D'optique Revetu D'une Sous-Couche Et D'un Revetement Anti-Reflets Multicouches Resistant A La Temperature, Et Procédé De Fabrication)*"; Essilor International; brevet américain WO/2008/001011, **2007**.
- [SMI99N] B. L. Smith, T. E. Schaffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse and P. K. Hansma ; "*Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites*" ; **1999**, 399, 761-763.
- [SOH96JC] J. R. Sohn, S. G. Cho, Y. I. Pae and S. Hayashi ; "*Characterization of Vanadium Oxide-Zirconia Catalyst*" ; *Journal of Catalysis*; **1996**, 159, 170-177.

- [SOR97CM] Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits and S. Ruschin ; "*Zirconia and Zirconia-ORMOSIL Planar Waveguides Prepared at Room Temperature*" ; *Chem. Mater.*; **1997**, 9, 670-676.
- [SPO04JMC] M. E. Spotnitz, D. Ryan and H. A. Stone ; "*Dip coating for the alignment of carbon nanotubes on curved surfaces.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2004**, 14, 1299-1302.
- [STA97HMT] J. Stasiak; "*Thermochromic liquid crystals and true colour image processing in heat transfer and fluid-flow research*" ; *Heat and Mass Transfer*; **1997**, 33, 27-39.
- [STE01MMM] A. Stein ; "*Sphere templating methods for periodic porous solids*" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2001**, 44-45, 227-239.
- [SUN99JECeS] J. Sun, L. Gao and J. Guo; "*Influence of the Initial pH on the adsorption behaviour of dispersant on nano zirconia powder*" ; *Journal of the European Ceramic Society*; **1999**, 19, 1725-1730.
- [TAN95S] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia; "*A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves*" ; *Science*; **1995**, 267, 865-867.
- [TAN03NM] Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov and B. Ozturk; "*Nanostructured artificial nacre*" ; *Nature Materials*; **2003**, 2, 413-418.
- [TAR85JSSC] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, C. H. Chen, P. J. Carroll, M. Walsh and L. Rupp ; "*First example of monodispersed (Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>)I<sub>∞</sub> clusters*" ; *Journal of Solid State Chemistry*; **1985**, 58, 290-300.
- [THO00VS] M. Thomas and H. H. Richardson ; "*Two-dimensional FT-IR correlation analysis of the phase transitions in a liquid crystal, 4'-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB)*" ; *Vibrational Spectroscopy*; **2000**, 24, 137-146.
- [TOL97S] S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky and B. F. Chmelka ; "*Magnetic Field Alignment of Ordered Silicate-Surfactant Composites and Mesoporous Silica*" ; *Science*; **1997**, 278, 264-268.
- [TRA92M] M. A. Tracy and R. Pecora ; "*Synthesis, characterization, and dynamics of a rod/sphere composite liquid*" ; *Macromolecules*; **1992**, 25, 337-349.
- [TRA93M] M. A. Tracy, J. L. Garcia and R. Pecora ; "*An investigation of the microstructure of a rod/sphere composite liquid*" ; *Macromolecules*; **1993**, 26, 1862-1868.
- [URL99OM] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier and J. Mugnier ; "*Study of erbium doped ZrO<sub>2</sub> waveguides elaborated by a sol-gel process*" ; *Optical Materials*; **1999**, 12, 19-25.
- [VAC97JMS] R. Vacassy, C. Guizard, V. Thoraval and L. Cot ; "*Synthesis and*

*characterization of microporous zirconia powders: Application in nanofilters and nanofiltration characteristics" ; Journal of Membrane Science; 1997, 132, 109-118.*

- [VAL01MRB] C. Valentín, J. V. Folgado and J. Alarcón; "Low-temperature metastabilization of tetragonal V+4-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions" ; *Materials Research Bulletin*; **2001**, 36, 1615-1627.
- [VAN00N] F. M. van der Kooij, K. Kassapidou and H. N. W. Lekkerkerker ; "Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles" ; *Nature*; **2000**, 406, 868-871.
- [VER48] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek; "Theory of Stability of Lyophobic Colloids"; Elsevier; **1948**.
- [VIG02L] B. Vigolo, C. Zakri, F. Nallet, J. Livage and C. Coulon; "Detailed Study of Diluted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suspensions" ; *Langmuir*; **2002**, 18, 9121-9132.
- [VIS03SM] P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H. Y. Kim and D. R. Lee ; "Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning" ; *Scripta Materialia*; **2003**, 49, 577-581.
- [VLI99JCP] G. A. Vliegthart and H. N. W. Lekkerkerker ; "Phase behavior of colloidal rod-sphere mixtures" ; *The Journal of Chemical Physics*; **1999**, 111, 4153-4157.
- [WAD64AC] A. Wadsley ; "Alkali titanoniobates. The crystal structures of KTiNbO<sub>5</sub> and KTi<sub>3</sub>NbO<sub>9</sub>" ; *Acta Crystallographica*; **1964**, 17, 623-628.
- [WAN99JCIS] J. Wang and L. Gao ; "Adsorption of Polyethylenimine on Nanosized Zirconia Particles in Aqueous Suspensions" ; *Journal of Colloid and Interface Science*; **1999**, 216, 436-439.
- [WAN07CI] Y. H. Wang, X. Q. Liu and G. Y. Meng ; "Dispersion and stability of 8 mol.% yttria stabilized zirconia suspensions for dip-coating filtration membranes" ; *Ceramics International*; **2007**, 33, 1025-1031.
- [WAN08JMC] Q. Wang, G.-D. Li, S. Xu, J.-X. Li and J.-S. Chen ; "Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde." ; *Journal of Materials Chemistry*; **2008**, 18, 1146-1152.
- [WEI99JACeS] W.-C. J. Wei, S.-C. Wang and F.-Y. Ho; "Electrokinetic Properties of Colloidal Zirconia Powders in Aqueous Suspension" ; *Journal of the American Ceramic Society*; **1999**, 82, 3385-3392.
- [WIL63N] R. Williams ; "Liquid Crystals in an Electric Field" ; *Nature*; **1963**, 199, 273-274.
- [WIL63JCP] R. Williams; "Domains in Liquid Crystals" ; *The Journal of Chemical*

- Physics*; **1963**, 39, 384-388;
- [WU96CM] C.-G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo and M. G. Kanatzidis; "*Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V2O5 Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites Is Facilitated by Molecular Oxygen*" ; *Chem. Mater.*; **1996**, 8, 1992-2004.
- [YAM06JMC] Y. Yamauchi, M. Sawada, A. Sugiyama, T. Osaka, Y. Sakka and K. Kuroda ; "*Magnetically induced orientation of mesochannels in 2D-hexagonal mesoporous silica films.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2006**, 16, 3693-3700.
- [YAN98S] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides and G. D. Stucky ; "*Hierarchically Ordered Oxides*" ; *Science*; **1998**, 282, 2244-2246.
- [YAO92MRB] T. Yao, Y. Oka and N. Yamamoto ; "*Layered structures of vanadium pentoxide gels*" ; *Materials Research Bulletin*; **1992**, 27, 669-675.
- [YAO03JMC] J. Yao, W. Tjandra, Y. Z. Chen, K. C. Tam, J. Ma and B. Soh ; "*Hydroxyapatite nanostructure material derived using cationic surfactant as a template.*" ; *Journal of Materials Chemistry*; **2003**, 13, 3053-3057.
- [YAS94AC] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi and M. Yoshimura ; "*Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> solid solutions*" ; *Acta Crystallographica Section B*; **1994**, 50, 663-672.
- [YAS96SSI] M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura ; "*Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application*" ; *Solid State Ionics, Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics*; **1996**, 86-88, 1131-1149.
- [ZAM03JNCS] E. C. Zampronio, D. N. Greggio and H. P. Oliveira ; "*Preparation, characterization and properties of PVC/V2O5 hybrid organic-inorganic material*" ; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **2003**, 332, 249-254.
- [ZAS86MCLC] J. A. N. Zasadzinski, M. J. Sammon, R. B. Meyer, M. Cahoon and D. L. D. Caspar ; "*Freeze-Fracture Imaging of Ordered Phases of Tobacco Mosaic Virus in Water*" ; *Molecular Crystals and Liquid Crystals*; **1986**, 138, 211 - 229.
- [ZHA00APL] Y. W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G. B. Li, S. J. Tian, J. T. Jia, C. S. Liao and C. H. Yan ; "*Electrical conductivity enhancement in nanocrystalline (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub> (RE = Sc, Y) thin films*" ; *Applied Physics*

*Letters*; **2000**, 77, 3409-3411.

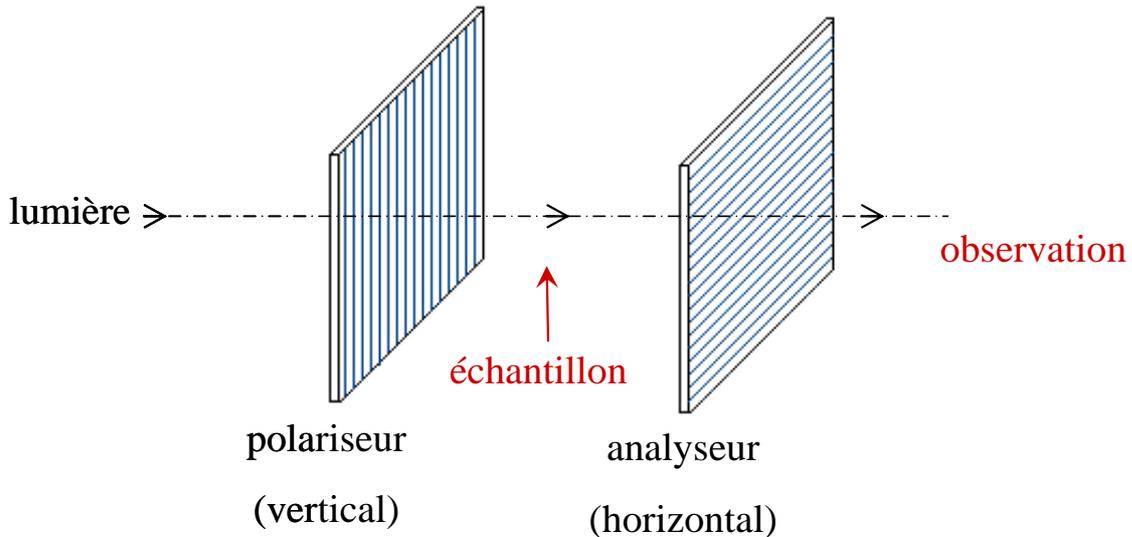
- [ZHA01CM] Y. W. Zhang, Y. Yang, S. Jin, S. J. Tian, G. B. Li, J. T. Jia, C. S. Liao and C. H. Yan ; "*Sol-Gel Fabrication and Electrical Property of Nanocrystalline (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub> (RE = Sc, Y) Thin Films*" ; *Chem. Mater.*; **2001**, 13, 372-378.
- [ZHA04MRB] Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, F.-H. Liao, C.-S. Liao and C.-H. Yan; "*Citrate gel synthesis and characterization of (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(REO<sub>1.5</sub>)<sub>0.15</sub> (RE = Y, Sc) solid solutions*" ; *Materials Research Bulletin*; **2004**, 39, 1763-1777.
- [ZHA08MMM] J. Zhang, M. Fujiwara, Q. Xu, Y. Zhu, M. Iwasa and D. Jiang ; "*Synthesis of mesoporous calcium phosphate using hybrid templates*" ; *Microporous and Mesoporous Materials*; **2008**, 111, 411-416.
- [ZHA06JACS] N. Zhao, D. Pan, W. Nie and X. Ji ; "*Two-Phase Synthesis of Shape-Controlled Colloidal Zirconia Nanocrystals and Their Characterization*" ; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, 128, 10118-10124.
- [ZHO08CM] Y. Zhou and T. Shimizu; "*Lipid Nanotubes: A Unique Template To Create Diverse One-Dimensional Nanostructures*" ; *Chemistry of Materials*; **2008**, 20, 625-633.
- [ZHU05SSI] Q. Zhu and B. Fan ; "*Low temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cells*" ; *Solid State Ionics*; **2005**, 176, 889-894.
- [ZIF68P] M. Zifferero; *Sol gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels. Proceedings of a panel, Vienne, 6-10 mai 1968*; **1968**, 9-20.
- [ZOC25ZAAC] H. Zocher ; "*Über freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine neue Art anisotrop flüssiger Medien.)*" ; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; **1925**, 147, 91-110.
- [ZOC29KB] H. Zocher and K. Jacobsohn; "*Über Taktosole*" ; *Fortschrittsberichte Über Kolloide und Polymere*; **1929**, 28, 167-206.

# **Annexes**

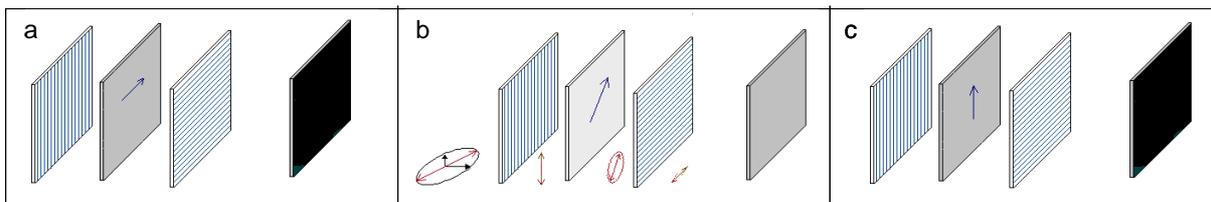


## Annexe A : Principe d'observation d'un échantillon biréfringent entre polariseur et analyseur

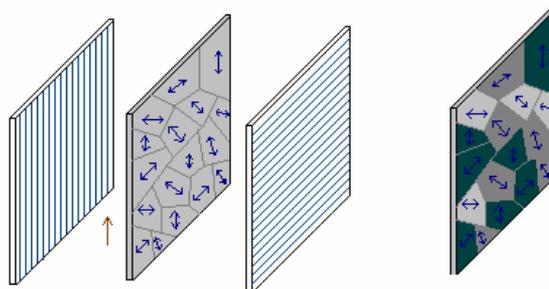
L'échantillon est placé entre le polariseur et l'analyseur, en configuration croisée, c'est-à-dire présentant un angle de  $90^\circ$  entre leurs axes de polarisation.



Si l'échantillon biréfringent est placé avec son axe directeur perpendiculaire soit au polariseur (a) soit à l'analyseur (c), la lumière polarisée linéairement en sortie du polariseur est arrêtée, soit par l'échantillon, soit par l'analyseur et l'échantillon apparaît sombre. Par contre, s'il est placé dans une autre position quelconque, il apparaît plus ou moins brillant, avec un maximum de brillance à  $45^\circ$  (c). Un échantillon isotrope placé entre polariseur et analyseur croisés apparaît sombre.



Pour un échantillon présentant des domaines d'orientation ou d'épaisseur différentes, des zones de brillance variable sont observées (« texture » typique d'une organisation d'un cristal liquide)



Lorsqu'un échantillon biréfringent possédant des domaines d'orientation différentes et placé entre un polariseur et un analyseur croisé subit une rotation de  $45^\circ$ , des changements de brillance sont observés. Les zones apparaissant initialement claires deviennent sombres et inversement. Celles ayant une brillance intermédiaire au départ présentent aussi des nuances en passant par un maximum ou un minimum de brillance entre 0 et  $45^\circ$ .

	Position initiale du directeur par rapport au polariseur	Rotation de l'échantillon		
		$0^\circ$	$+45^\circ$	$+90^\circ$
	$0^\circ$ (parallèle)	sombre	clair	sombre
	De $0^\circ$ à $45^\circ$	intermédiaire	intermédiaire	intermédiaire
	$45^\circ$	clair	sombre	clair

Dans certains montages, le polariseur et l'échantillon sont fixes, et c'est l'analyseur qui est tourné. Dans les microscopes par exemple, il est souvent possible de tourner l'analyseur sur une amplitude de  $90^\circ$  de  $-45^\circ$  à  $+45^\circ$  (mais l'observation est identique de  $0^\circ$  à  $-45^\circ$  et de  $0^\circ$  à  $+45^\circ$ ).

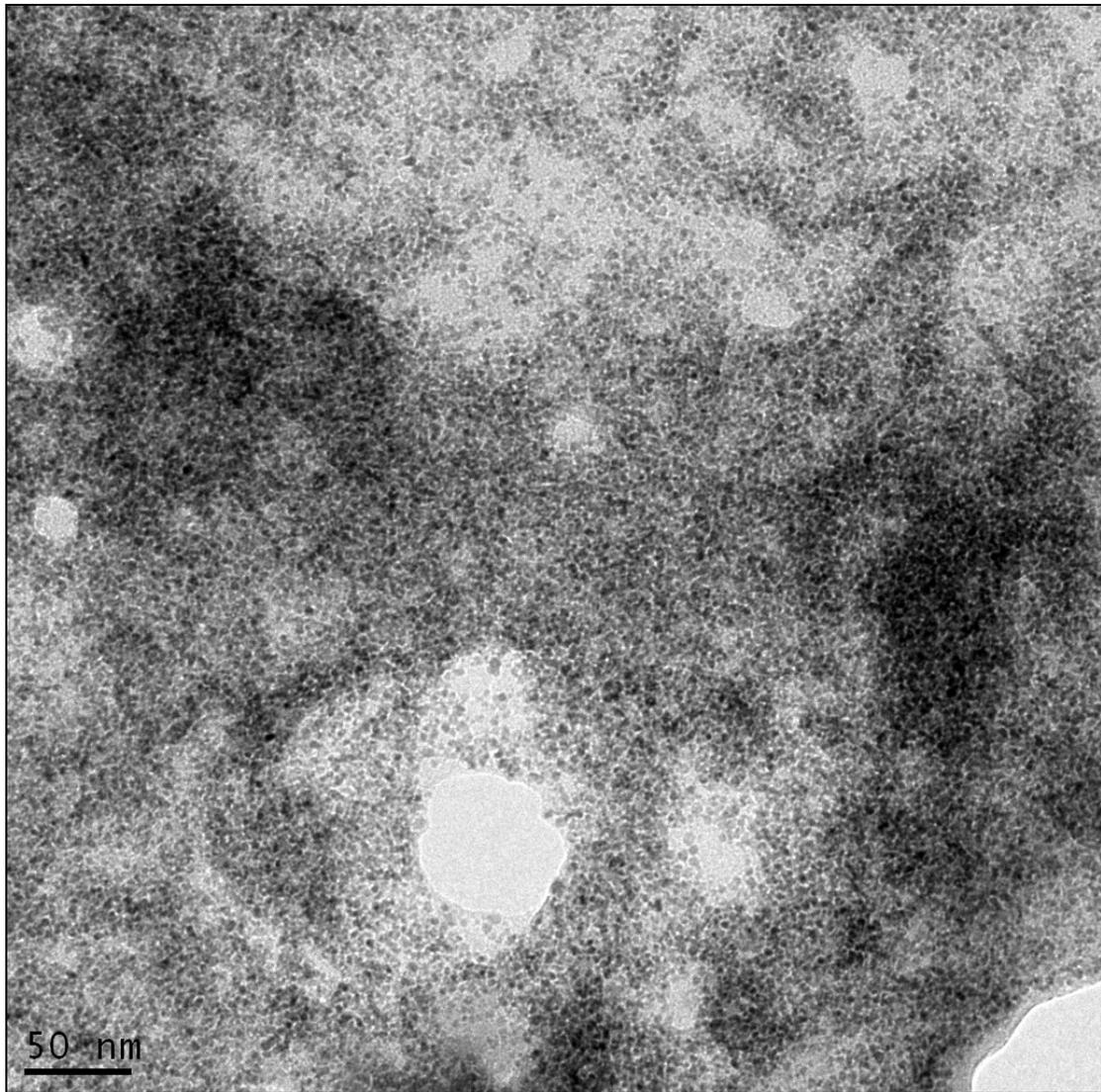
Position initiale du directeur par rapport au polariseur	Rotation de l'analyseur			
	$0^\circ$ (parallèle)	sombre	clair	très clair
	$45^\circ$	intermédiaire	plus clair	intermédiaire
$90^\circ$ (perpendiculaire)	sombre	sombre	sombre	

Les domaines dont le directeur est initialement entre  $0$  et  $45^\circ$  ou entre  $45^\circ$  et  $90^\circ$  présentent des fluctuations de brillance lorsque l'analyseur est tourné de  $45^\circ$ , en passant soit par un minimum, soit par un maximum de brillance.

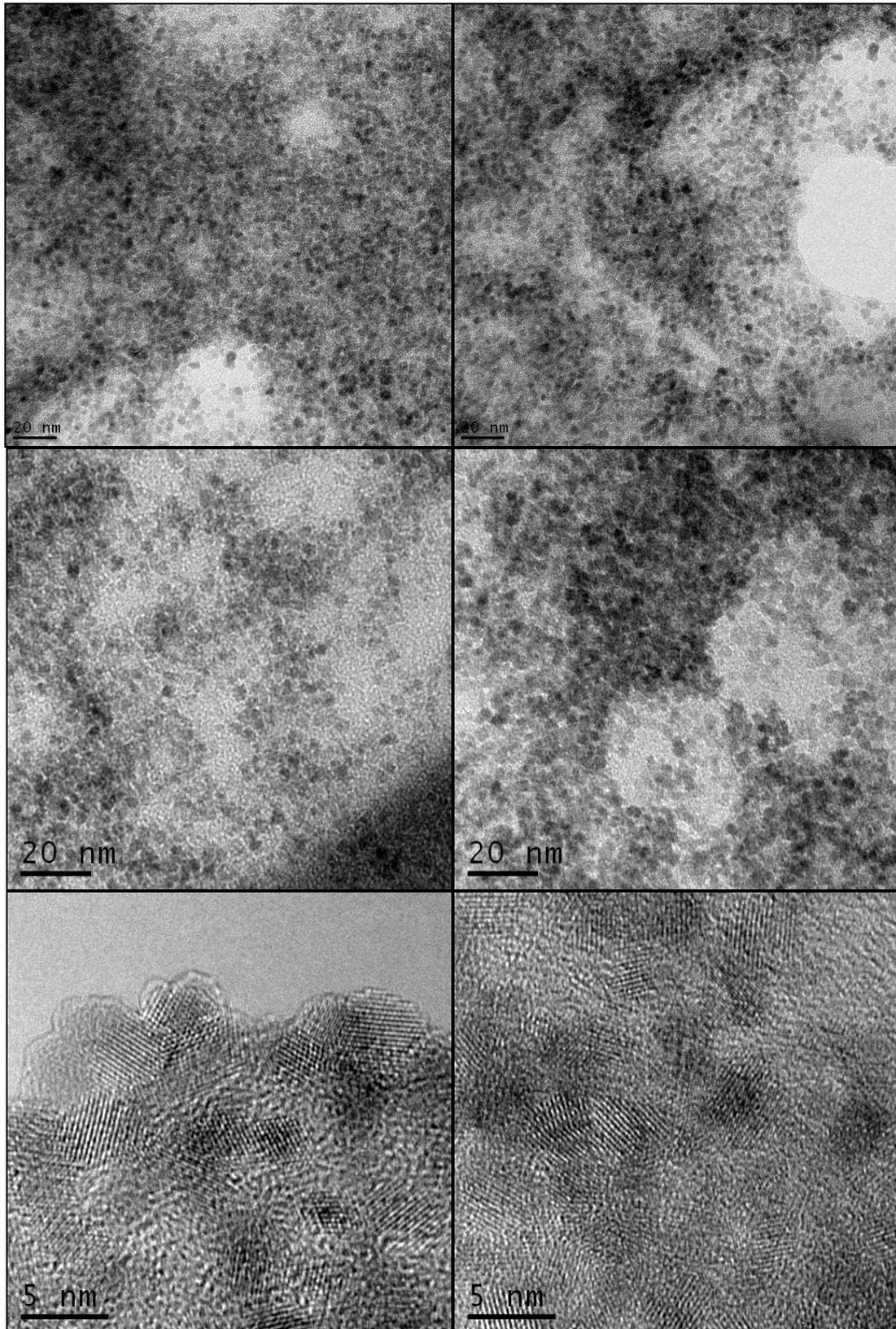
---

**Annexe B : Micrographies MET des nanoparticules de zircone  
yttriée**

---



*Figure 104 : Micrographie de la suspension de zircone yttriée séchée à température ambiante à plus petite échelle.*



*Figure 105 : Micrographies de la suspension de zircone yttriée séchée à température ambiante à différents endroits et différentes échelles.*

---

**Annexe C: Etude de l'ajout de polyélectrolytes sur des suspensions de zircone – données numériques**

---

Annexes

	Polymère ajouté			pH	pot zêta (viscosité de l'eau) [mV]	conductivité [mS/cm]	viscosité estimée du milieu [cP]	pot zêta corrigé de viscosité [mV]	Polymère adsorbé			Polymère libre	
	m polym / m zircon [g/g]	mol fct acides / m zircon [mol/g]	Concentration totale polym [g/L]						m polym ads / m zircon [g/g]	mol fct acides ads / m zircon [mol/g]	C polym ads [mol fct/L] (x)	C [g/L]	C [mol fct acides/L] (C)
PAA	0,000	0,0000	0,00	4,87	53,9	0,0522	0,88	53,9	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,012	0,0002	0,04	4,78	49,4	0,0535	0,88	49,4	0,012	0,0002	0,00049	0,00	0,0000
	0,117	0,0016	0,36	4,31	43,5	0,0799	0,88	43,5	0,081	0,0011	0,00338	0,11	0,0015
	0,234	0,0032	0,71	4	-6,3	0,109	0,88	-6,3	0,111	0,0015	0,00466	0,37	0,0051
	0,586	0,0081	1,78	3,96	-26,6	0,148	0,88	-26,6	0,278	0,0038	0,01163	0,94	0,0129
	1,171	0,0161	3,56	3,35	-23,6	0,234	0,89	-23,6	0,329	0,0045	0,01376	2,56	0,0353
	2,340	0,0322	7,11	3,2	-29	0,363	0,91	-29,7	0,414	0,0057	0,01733	5,86	0,0806
	4,681	0,0645	14,24	3,09	-16,6	0,564	0,95	-17,7	0,470	0,0065	0,01968	12,81	0,1764

PSSMA11	0,000	0,0000	0,00	4,5	39,4	0,116	0,87	39,4	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,001	0,0000	0,00	4,47	47	0,0601	0,87	47	0,001	0,0000	0,00002	0,00	0,0000
	0,007	0,0001	0,03	4,28	48,7	0,0548	0,87	48,7	0,007	0,0001	0,00022	0,00	0,0000
	0,074	0,0007	0,27	3,54	39,3	0,145	0,87	39,3	0,045	0,0004	0,00136	0,09	0,0009
	0,164	0,0016	0,61	3,61	-3,05	0,128	0,87	-3,05	0,071	0,0007	0,00217	0,28	0,0028
	0,368	0,0037	1,36	2,68	-26,7	1,39	0,88	-26,7	0,164	0,0016	0,00499	0,62	0,0062
	0,736	0,0073	2,73	2,28	-27,3	6,24	0,88	-27,3	0,219	0,0022	0,00664	1,57	0,0157
	1,640	0,0164	6,08	1,8	-34,6	5,32	0,91	-35,5	0,180	0,0018	0,00548	4,44	0,0443
	3,083	0,0308	11,44	1,51	-35,7	10,7	0,95	-38,4	0,173	0,0017	0,00526	8,85	0,0884

PSSMA31	0,000	0,0000	0,00	5,22	51,7	0,095	0,89	51,7	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,011	0,0001	0,03	4,25	52,9	0,105	0,89	52,9	0,011	0,0001	0,00024	0,00	0,0000
	0,104	0,0008	0,32	3,96	41,9	0,146	0,89	41,9	0,042	0,0003	0,00095	0,19	0,0014
	0,209	0,0016	0,63	3,6	-8,8	0,186	0,89	-8,8	0,085	0,0006	0,00194	0,37	0,0028
	0,499	0,0037	1,52	2,9	-35,9	0,437	0,90	-36,5	0,141	0,0011	0,00321	1,09	0,0081
	1,043	0,0078	3,17	2,49	-60	1,15	0,92	-62	0,229	0,0017	0,00520	2,47	0,0185
	1,717	0,0128	6,08	1,81	-71,3	4,79	0,95	-76,1	0,199	0,0015	0,00452	4,62	0,0345
	3,437	0,0257	12,16	1,49	-57,7	10,1	1,02	-66,1	0,209	0,0016	0,00474	9,82	0,0734

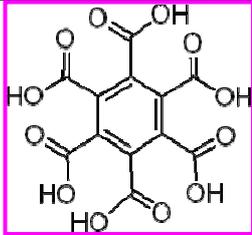
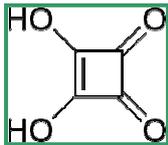
Annexes

	Polymère ajouté			pH	pot zêta (viscosité de l'eau) [mV]	conductivité [mS/cm]	viscosité estimée du milieu [cP]	pot zêta corrige de viscosité [mV]	Polymère adsorbé			Polymère libre	
	m polym/ m zircone [g/g]	mol fct acides / m zircone [mol/g]	Concentration totale polym [g/L]						m polym ads / m zircone [g/g]	mol fct acides ads / m zircone [mol/g]	C polym ads [mol fct/L] (x)	C [g/L]	C [mol fct acides/L] (C)
PSS	0,000	0,0000	0,00	4,5	49,3	0,0569	0,86	49,3	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,001	0,0000	0,00	3,8	53	0,055	0,86	53	0,001	0,0000	0,00002	0,00	0,0000
	0,010	0,0001	0,03	3,8	47	0,0673	0,86	47	0,010	0,0001	0,00016	0,00	0,0000
	0,100	0,0005	0,30	3,6	21	0,183	0,86	21	0,078	0,0004	0,00126	0,07	0,0004
	0,200	0,0011	0,61	3,5	-27,2	0,099	0,87	-27,2	0,122	0,0007	0,00198	0,24	0,0013
	0,500	0,0027	1,52	2,5	-62,9	0,909	0,93	-43,6	0,126	0,0007	0,00205	1,14	0,0061
	1,000	0,0054	3,04	2,57	-79,5	1,83	1,00	-89,5	0,214	0,0011	0,00348	2,39	0,0128
	2,364	0,0126	7,21	1,97	-88,9	3,31	1,23	-123	0,252	0,0013	0,00410	6,42	0,0344
	4,680	0,0250	14,28	1,59	-69,6	9,58	1,63	-128	0,295	0,0016	0,00480	13,33	0,0713
PVS	0,000	0,0000	0,00	4,96	46	0,0697	0,87	46	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,010	0,0001	0,03	4,74	44,3	0,0776	0,87	44,3	0,010	0,0001	0,00028	0,00	0,0000
	0,100	0,0009	0,30	4,18	27,2	0,149	0,87	27,2	0,031	0,0003	0,00087	0,21	0,0019
	0,200	0,0018	0,61	3,38	0	0,318	0,87	0	0,069	0,0006	0,00193	0,40	0,0037
	0,501	0,0046	1,52	2,29	-42,2	2,22	0,88	-42,2	0,132	0,0012	0,00369	1,12	0,0103
	1,001	0,0092	3,04	1,81	-48,7	5,9	0,88	-48,7	0,123	0,0011	0,00345	2,66	0,0246
	2,001	0,0185	6,07	1,48	-49,5	13,3	0,90	-49,5	0,131	0,0012	0,00366	5,68	0,0524
	4,004	0,0370	12,14	1,18	-49,8	27,8	0,93	-49,8	0,162	0,0015	0,00454	11,66	0,1076
PAA	0,000	0,0000	0,00	4,87	53,9	0,0522	0,88	53,9	0,000	0,0000	0,00000	0,00	0,0000
	0,012	0,0002	0,04	4,78	49,4	0,0535	0,88	49,4	0,012	0,0002	0,00049	0,00	0,0000
	0,117	0,0016	0,36	4,31	43,5	0,0799	0,88	43,5	0,081	0,0011	0,00338	0,11	0,0015
	0,234	0,0032	0,71	4	-6,3	0,109	0,88	-6,3	0,111	0,0015	0,00466	0,37	0,0051
	0,586	0,0081	1,78	3,96	-26,6	0,148	0,88	-26,6	0,278	0,0038	0,01163	0,94	0,0129
	1,171	0,0161	3,56	3,35	-23,6	0,234	0,89	-23,6	0,329	0,0045	0,01376	2,56	0,0353
	2,340	0,0322	7,11	3,2	-29	0,363	0,91	-29,7	0,414	0,0057	0,01733	5,86	0,0806
	4,681	0,0645	14,24	3,09	-16,6	0,564	0,95	-17,7	0,470	0,0065	0,01968	12,81	0,1764

## Annexe D : Autres acides stabilisants étudiés

### Molécules acides

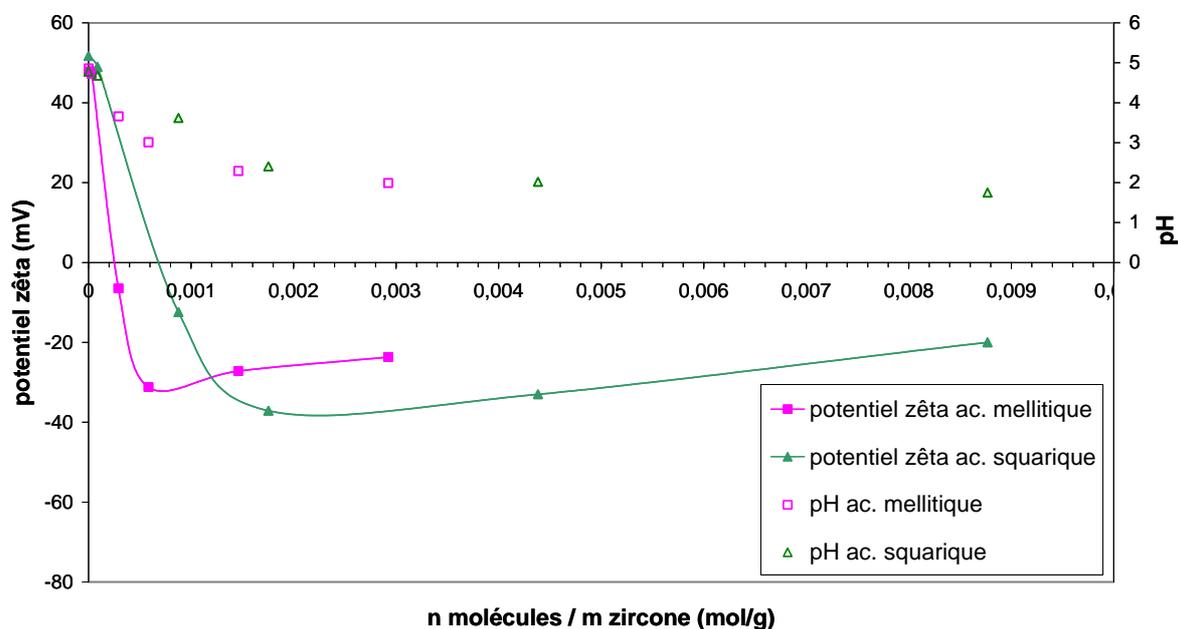
Formules chimiques et pKa :

Acide mellitique	Acide squarique
	
M = 342,17 g/mol	M = 114,06 g/mol
pKas : 2,08 - 2,46 - 3,24 - 4,44 - 5,50 - 6,59	pKas : 1,5 - 3,4

Effet de l'ajout d'acide à des suspensions de zircone yttrée de 3 g/L

Comparaison en moles de molécules acides :

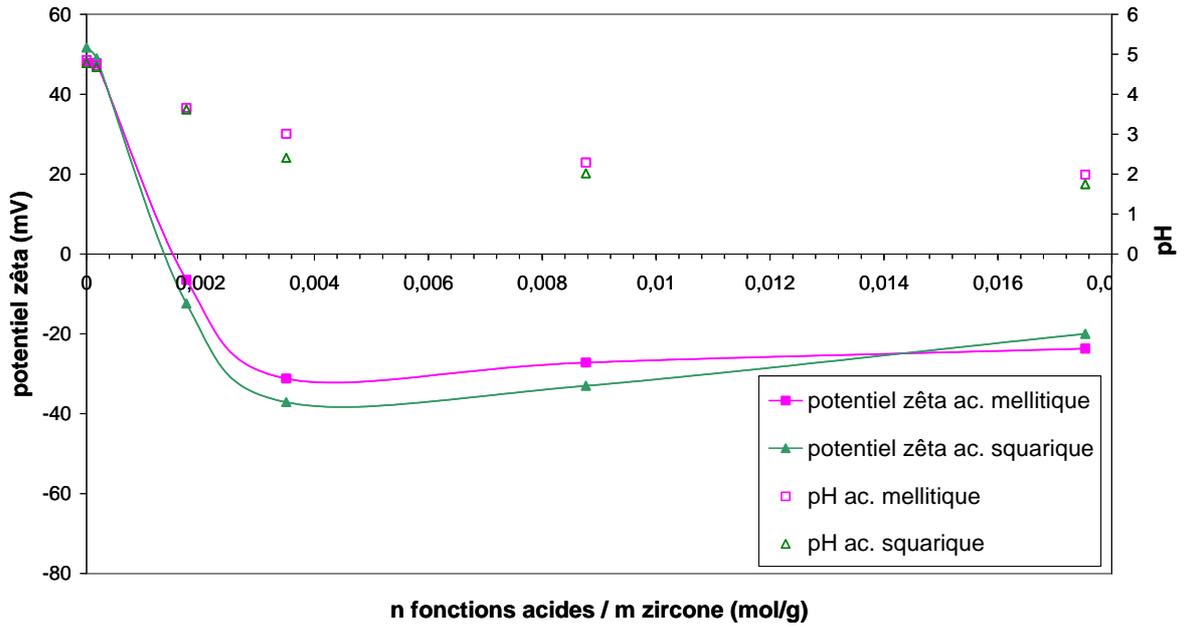
Evolution du potentiel zêta avec l'ajout de molécules acides



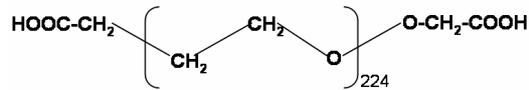
Comparaison en moles de fonctions acides :

En considérant six fonctions pour l'acide mellitique et deux fonctions pour l'acide squarique, la représentation en moles de fonctions acides a la même allure que celle en masse ajoutée (allant de 0 à 1 g/g), car la masse molaire d'une fonction acide est similaire dans les deux cas (57,03 g/mol).

Evolution du potentiel zêta avec l'ajout de molécules acides



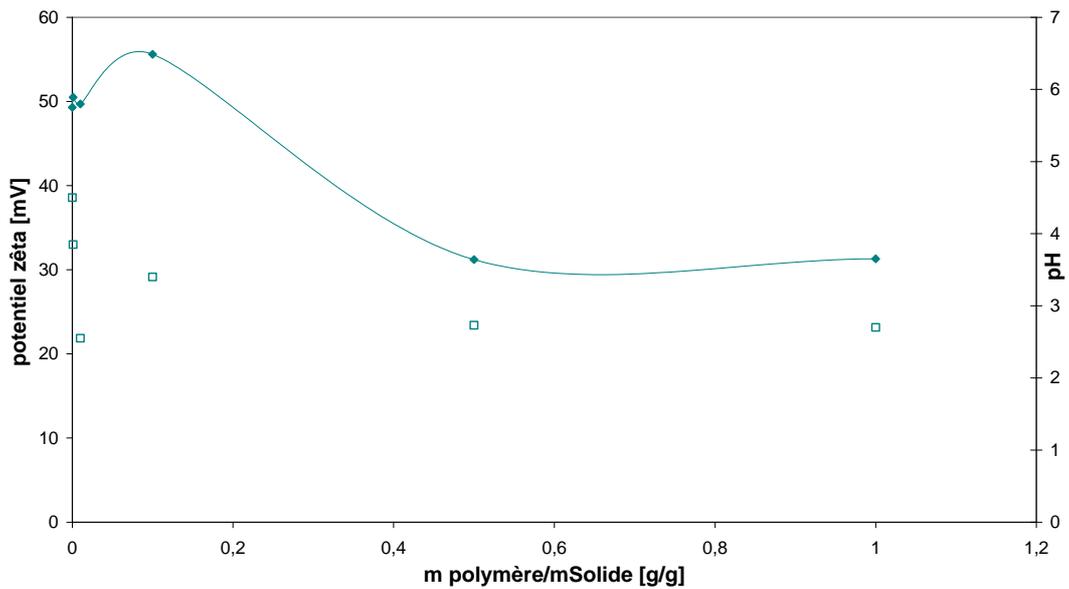
Polymère hydrophile PEO<sub>224</sub>(COOH)<sub>2</sub>



M<sub>n</sub> 250 - M<sub>w</sub> 9990

Effet de l'ajout de polymère à des suspensions de zircone yttrée de 3 g/L

Evolution du potentiel zêta et du pH avec l'ajout de PEO(COOH)<sub>2</sub>



---

## Annexe E : Protocoles de préparation des matières premières au solide mixte final

---

### Préparation des sols de $V_2O_5$ par échange d'ions

#### *Principe*

Une solution aqueuse de  $NaVO_3$  de concentration comprise entre 0,1 et 1 M ( $pH \approx 9$ ) est éluée à l'eau dans une colonne garnie d'une résine échangeuse de cations préalablement saturée en  $H^+$ . Les solutions obtenues, recueillies en sortie de colonne par fractions, sont au départ jaunes ( $pH \approx 2-3$ ) et évoluent spontanément vers le rouge pour former les sols colloïdaux de rubans de  $V_2O_5$  au bout de quelques heures à plusieurs semaines selon la concentration initiale de vanadium. Pour chaque fraction, les concentrations de vanadium et de sodium résiduel sont déterminées par ICP-AES, et plusieurs fractions peuvent alors être rassemblées si nécessaire.

*Remarque : les solutions de metavanadate de sodium de concentration inférieure à 0,1 mol/L ne polymérisent pas ; à l'opposé, pour des concentrations supérieures à 1 mol/L, il y a polymérisation sur la colonne.*

#### *Préparation de la résine échangeuse d'ions*

- Environ 30 g de résine DOWEX 50WX2-100 sont placés dans une colonne.
- La résine est rincée à l'eau puis environ 100 mL d'une solution HCl 0,1 mol/L est éluée pour charger la résine sous forme  $H^+$  jusqu'à ce que le pH de sortie soit de l'ordre de 1 (suivi papier pH).
- Les protons non fixés à la résine sont éliminés par rinçage à l'eau ultra pure jusqu'à neutralité du pH de sortie.

#### *Réalisation de l'échange*

- Une solution de  $NaVO_3$  de 50 mL à 0,1 mol/L est préparée par dissolution de 609,7 mg de  $NaVO_3$  dans de l'eau pure (fiOLE jaugée de 50 mL). Il est nécessaire de chauffer très légèrement pour faciliter la dissolution.
- Cette solution est introduite goutte-à-goutte en haut de la colonne contenant la résine sous forme  $H^+$  jusqu'à épuisement puis la colonne est éluée à l'eau ultra pure.
- Des fractions de 10 mL environ sont récupérées dès la première goutte acide (jaune) en sortie de colonne. Dans chaque fraction, un prélèvement est réalisé pour effectuer un dosage ICP de la concentration exacte de vanadium et de la concentration résiduelle de sodium. Le pH est mesuré.



Figure 106 : Fractions de synthèse de  $V_2O_5$  par échange d'ions à partir d'une solution de  $NaVO_3$  0,5 mol/L, de gauche à droite, fractions 1 à 10.

- Une certaine quantité de vanadium reste fixée sur la résine (couleur jaune ou rouge selon la concentration), elle est éliminée par élution de solution HCl 0,1 mol/L puis rinçage à l'eau.

## Synthèse hydrothermale de nanoparticules de zircone yttrée

### *Préparation du sol initial*

- Une solution de 50 mL des sels de nitrate d'yttrium et de zirconyle de concentrations respectives  $[Zr^{(IV)}] = 0,1$  mol/L et  $[Y^{3+}] = 0,05$  mol/L est préparée par dissolution de 1,8686 g de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  et de 0,9575 g de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  dans de l'eau (fiolle jaugée).
- 0,5005 g d'acétylacétone sont alors ajoutés à la solution précédente ( $[acac] = [Zr^{(IV)}]$ ).
- Une solution d'ammoniaque est utilisée pour augmenter le pH de cette solution, initialement de l'ordre de 1 jusqu'à une valeur proche mais inférieure à 7. L'ajout est fait goutte-à-goutte avec suivi du pH en continu par sonde pH-métrique. Environ 4,7 mL de solution à 2,7 mol/L sont nécessaires. Lors de l'ajout de chaque goutte d'ammoniaque, il est observé une précipitation de solide qui se redissout avec l'agitation. Si le pH dépasse la valeur de 7, la solution se trouble instantanément. Il est alors nécessaire de rajouter de l'acide nitrique concentré (jusqu'à un pH inférieur à 6,5) pour retrouver une solution limpide.
- Un prélèvement est réalisé pour mesurer les concentrations exactes d'yttrium et de zirconium par ICP-AES.

Un sol qui gélifie lentement de manière homogène après quelques semaines est ainsi obtenu.

### *Synthèse hydrothermale*

- 50 mL du sol précédent sont alors introduits dans le récipient en téflon d'un autoclave (« bombe Paar ») qui est mécaniquement fermé et mis à 160 °C pendant trois jours.
- Après refroidissement à température ambiante, la « bombe Paar » est ouverte délicatement. Un « flanc » au milieu d'un surnageant limpide est observé.
- Le surnageant est pipeté délicatement, et dilué en vue d'une analyse ICP.

### *Dialyse et dispersion*

- Les particules de zircone yttrée formées, rassemblées au sein du « flan » sont récupérées et introduites dans une membrane de dialyse préalablement rincée à l'eau pure et hydratée pendant 20 min.
- Les particules retenues dans la membrane sont alors dialysées contre 100 mL d'eau ultrapure, renouvelée toutes les 24 h et ce 5 fois, de façon à éliminer au maximum les ions nitrate, ammonium et les résidus des molécules organiques présents.
- La suspension de zircone yttrée ainsi purifiée est récupérée dans un flacon et dispersée par 30 à 45 min d'ultrasons. Sa concentration est évaluée par analyse ICP-AES.

### **Préparation d'une suspension {zircone + PVS}**

Pour préparer 10 mL de suspension de zircone de concentration totale  $[\text{Zr}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  (environ 3 g/L de zircone yttrée) stabilisée par **500 mg de PVS** par gramme de zircone, sont ajoutés sous agitation magnétique dans l'ordre suivant :

- 1,156 mL d'une suspension mère de zircone yttrée (synthèse précédente) à 0,216 mol/L de Zr ou 26,29 g/L de zircone yttrée de formule  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$  (masse molaire 121,54 g/mol).
- 8,253 mL d'eau ultra pure
- 0,591 mL de solution mère de PVS à 25,70 g/L

La suspension est laissée sous agitation magnétique pendant 24 h avant utilisation.

## Préparation des échantillons mixtes zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### *Exemple d'un échantillon mixte fluide biréfringent sous cisaillement (n° 4 et 5)*

#### n°4

Sur 1 mL d'une suspension {zircone+PVS} telle que  $[Zr] = 2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L (environ 3 g/L de zircone yttrée) stabilisée par 500 mg de PVS par gramme de zircone (préparation précédente), sont ajoutés rapidement sous agitation magnétique 175  $\mu$ L d'un sol aqueux de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de concentration  $[V_2O_5] = 2,86 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

La suspension mixte ainsi obtenue est biréfringente sous cisaillement et possède les caractéristiques suivantes (échantillon n°4) :

$$[Zr] = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - [V_2O_5] = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - Zr / V_2O_5 = 5$$

#### n°5

Sur 2 mL d'une suspension {zircone+PVS} telle que  $[Zr] = 0,1$  mol/L (environ 12 g/L de zircone yttrée) stabilisée par 500 mg de PVS par gramme de zircone, sont ajoutés rapidement sous agitation magnétique 1,6 mL d'un sol aqueux de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de concentration  $[V_2O_5] = 2,86 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

La suspension mixte ainsi obtenue est biréfringente sous cisaillement et possède les caractéristiques suivantes (échantillon n°5) :

$$[Zr] = 5,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - [V_2O_5] = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - Zr / V_2O_5 = 4,4$$

### *Exemple d'un échantillon mixte gel biréfringent (n°11)*

Sur 1 mL d'un sol aqueux de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de concentration  $[V_2O_5] = 4,72 \cdot 10^{-2}$  mol/L sont ajoutés goutte-à-goutte sous agitation magnétique 300  $\mu$ L d'une suspension {zircone+PVS} telle que  $[Zr] = 1,91 \cdot 10^{-1}$  mol/L (environ 23 g/L de zircone) et PVS/zircone = 500 mg/g.

La suspension mixte ainsi obtenue est homogène biréfringente et gélifie au bout d'une quinzaine de minute pour former un gel homogène biréfringent qui possède les caractéristiques suivantes (échantillon n°11) :

$$[Zr] = 4,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - [V_2O_5] = 3,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - Zr / V_2O_5 = 1,2$$

### *Condensation de solide hybride*

Pour préparer les solides hybrides zircone/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, des échantillons mixtes fraîchement préparés (comme décrits précédemment) sont évaporés à l'étuve à 50°C. Eventuellement, le récipient peut être placé entre deux aimants plats permanents de 1,4 T. Le temps d'évaporation peut varier de un jour à une semaine selon la quantité d'eau à évaporer. Un solide plus ou moins fin autosupporté sous forme de paillettes friables est alors récupéré.

## Annexe F : Données numériques des proportions des échantillons mixtes préparés

N° échantillon	Rapport Zr/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Concentration V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mol/L]	Concentration finale Zr [mol/L]	Observations
1	5,0	$9,66 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-3}$	fluide biréfringent sous cisaillement
2	3,5	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	
3	10,0	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	
4	5,0	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	
5	4,4	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-2}$	
6	2,3	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$	gel biréfringent homogène
7	2,6	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$5,47 \cdot 10^{-2}$	prise en masse au repos, floculation si agité, floccs biréfringents
8	10,0	$6,96 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-2}$	fluide biréfringent sous cisaillement
9	8,8	$8,16 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-2}$	
10	10,0	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-2}$	prise en masse au repos, floculation si agité (floccs biréfringents)
11	1,2	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$4,42 \cdot 10^{-2}$	solution biréfringente homogène, gélifie après 5 à 15 min au repos
12	1,9	$5,06 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^{-2}$	
13	2,2	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	gel biréfringent homogène

## Annexe G : Mesure de potentiel zêta

### Le potentiel zêta

La dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension sont régies par un équilibre entre les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. La mesure de potentiel zêta permet une estimation de la stabilité des suspensions. Le potentiel zêta d'une particule est défini lorsque celle-ci est mise en solution, il varie selon l'environnement de la particule (force ionique du solvant, présence d'ions déterminant le potentiel ou s'adsorbant spécifiquement, etc).

Lorsque les particules présentent une surface chargée, la distribution des ions du milieu n'est pas homogène au sein de la solution, la concentration des contre-ions augmentant à proximité de la surface. On distingue alors deux couches hydrodynamiques (Figure 107). La première, appelée « couche de Stern », contient le solvant et les ions fortement liés à la surface, c'est-à-dire qui se déplacent simultanément à la particule. La seconde est la « couche diffuse » dans laquelle la distribution de contre-ions résulte d'un équilibre entre l'attraction vers la surface chargée et le mouvement brownien. L'épaisseur de la couche de Stern et de la couche diffuse est représentative de la portée de la répulsion électrostatique, elle est définie par la longueur de Debye  $1/\kappa$ . Une augmentation de la force ionique du milieu a pour conséquence une compression de la double couche électrique et donc une diminution de la portée de la répulsion électrostatique.

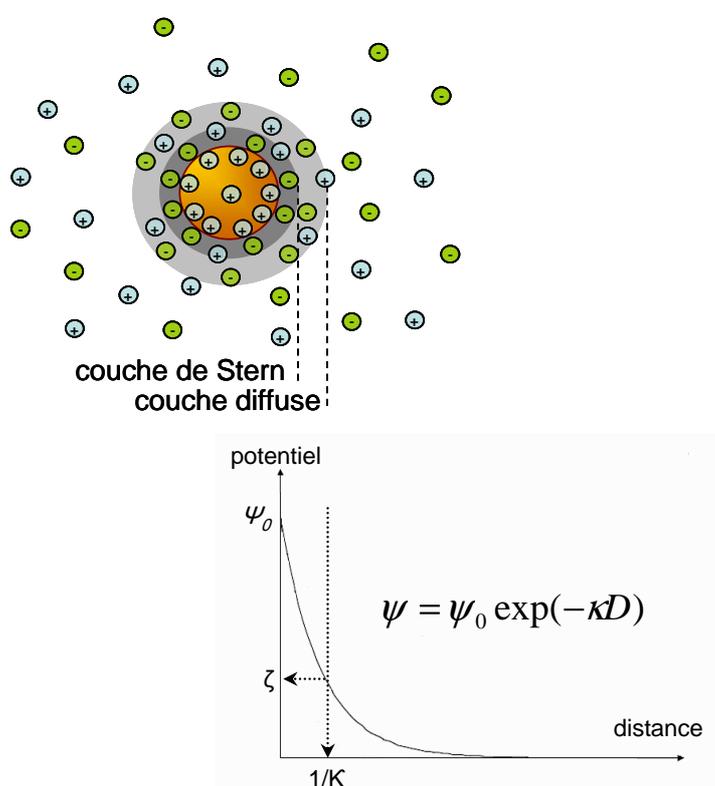


Figure 107 : Représentation schématique de la double couche électronique d'une particule chargée, décroissance exponentielle du potentiel avec la distance à la particule et définition du potentiel zêta et de la longueur caractéristique de Debye  $1/\kappa$ .

Pour effectuer une mesure de potentiel zêta, les particules chargées sont soumises à un champ électrique qui entraîne leur déplacement au sein de la suspension. Le potentiel ainsi mesuré est celui des particules qui se déplacent dans le milieu avec leurs différentes couches d'hydratation et d'adsorption d'ions. La mesure est donc faite au niveau du **plan de cisaillement** qui délimite le « bulk » du fluide lié aux particules et se déplaçant conjointement à celles-ci. Sa position n'est pas toujours définie clairement mais elle est proche de la limite de la double couche électrique définie précédemment. On comprend donc que pour une charge nette de surface donnée, le potentiel zêta dépend des conditions du milieu et notamment de la force ionique. La stabilité d'une suspension est généralement corrélée à un potentiel zêta **supérieur à +30 mV ou inférieur à -30 mV**.

## La mobilité électrophorétique

Le potentiel zêta n'étant pas une grandeur directement mesurable, c'est en fait la mobilité électrophorétique qui est mesurée, puis reliée au potentiel zêta à l'aide de l'équation de Henry :

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa)}{3\eta} \quad \text{Eq. 29}$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du solvant,  $\kappa$  la longueur réciproque de Debye,  $a$  le rayon d'une particule,  $\eta$  la viscosité du milieu dans lequel se déplacent les particules, et  $f(\kappa a)$  la fonction de Henry dont l'expression est complexe et dépend des conditions<sup>1</sup>.

Dans l'approximation de Smoluchowski, valable pour des particules non conductrices assez grosses ( $> 200$  nm) dans un milieu polaire ( $C_{\text{électrolyte}} > 10^{-3}$  mol/L), la valeur de  $f(\kappa a)$  est estimée à 1,5. C'est l'approximation utilisée par défaut dans les suspensions aqueuses.

Dans le cas de petites particules dispersées dans un milieu faiblement diélectrique (en solvant organique par exemple), on utilise l'approximation de Huckel ( $\kappa a \rightarrow 0$ ) en considérant  $f(\kappa a) = 1$ .

Dans le cas de cylindres non conducteurs alignés dans le sens du champ électrique, l'expression de  $f(\kappa a)$  est constante égale à 1,5.

## Appareillage

Les mesures de potentiel zêta sont effectuées à l'aide du Zetasizer NanoZS de Malvern Instruments (Figure 108) relié à un ordinateur. Cet appareil permet également la mesure de taille de particules de par diffraction dynamique de la lumière (DLS, dynamic light scattering) et la détermination de masses moléculaires de polymères par diffraction statique de la lumière (SLS, static light scattering). Ces deux dernières techniques ne sont pas présentées ici.

<sup>1</sup> R. J. Hunter; "Zeta Potential in Colloids Science, Principles and Applications"; Academic press inc.; 1981

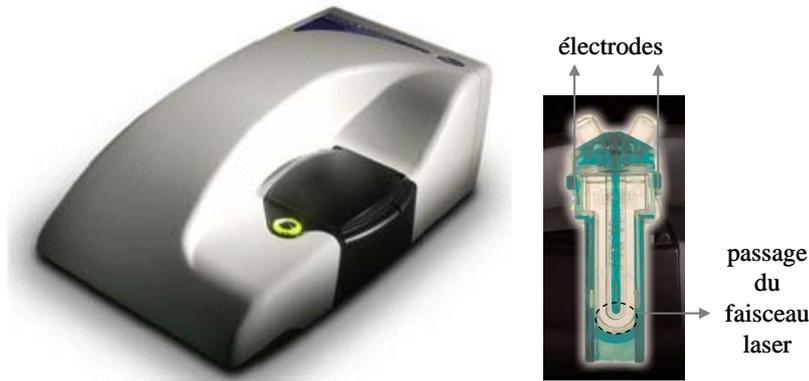


Figure 108 : Photographies du zétamètre Zetasizer NanoZS et d'une cuve utilisée pour la mesure de potentiel zêta.

Le rayonnement laser employé se situe dans le rouge à 633 nm. La cellule dans laquelle est placé l'échantillon se présente sous la forme d'une cuve en U, dont chaque extrémité comporte une électrode de cuivre recouverte d'or, permettant l'application d'un champ électrique alternatif. La mesure est faite au milieu de la partie courbée de la cuve, endroit de passage du faisceau laser.

## Principe de la mesure

La mesure de la mobilité électrophorétique est faite par vélocimétrie laser Doppler. Il s'agit donc d'une méthode **électrocinétique** qui repose sur l'effet Doppler : lorsqu'une onde électromagnétique rencontre une particule en mouvement, le rayon diffracté par la particule présente un décalage en fréquence (et en phase) par rapport au rayon incident, qui dépend de la vitesse de la particule.

Lors de la mesure du potentiel zêta, l'échantillon est soumis à un champ électrique alternatif qui induit le mouvement des particules, et un dispositif optique permet de mesurer le décalage de fréquence du rayonnement laser diffracté par les particules en mouvement à un angle de  $17^\circ$  par rapport au même rayonnement n'ayant pas traversé l'échantillon. Le schéma de principe du dispositif est présenté en Figure 109.

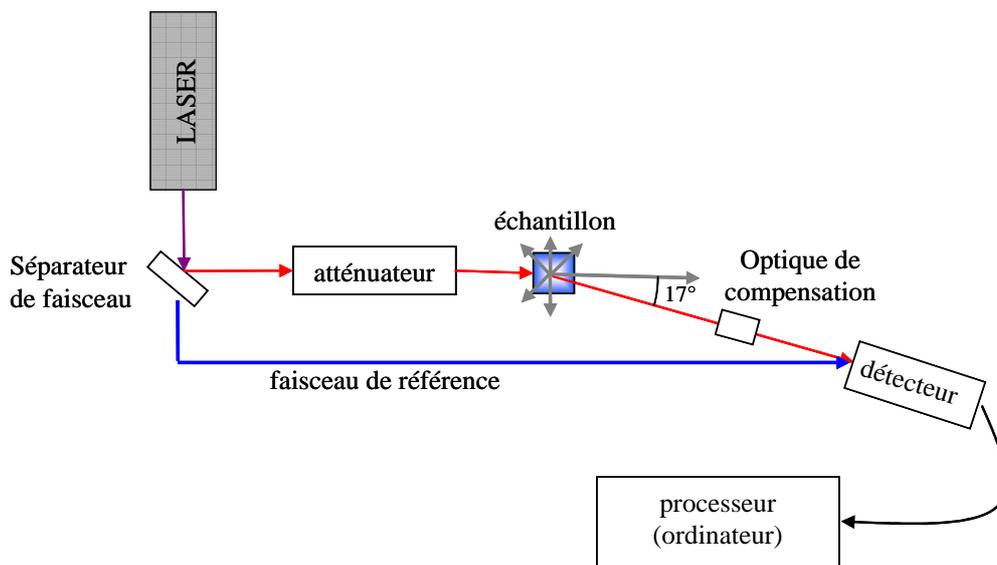


Figure 109 : Schéma simplifié du dispositif de mesure du potentiel zêta au sein de l'appareil

Ce système comporte un atténuateur automatique, ce qui permet une plage de concentration importante. Néanmoins, le faisceau laser traversant l'échantillon, ce dernier doit rester optiquement clair. Dans le cas d'échantillons trop concentrés (turbides) il est possible de faire une dilution, le potentiel zêta ne dépendant pas de la concentration, ni de la taille. Cependant le potentiel zêta étant fortement influencé par les conditions du milieu il est important de ne pas modifier celles-ci, par exemple en utilisant comme diluant le propre surnageant des échantillons (filtration ou sédimentation).

La variation de fréquence est mesurée via un système optique de type interféromètre, qui combine la lumière diffractée par les particules avec le faisceau de référence pour créer des variations d'intensité. L'interférence produit alors un faisceau modulé mesurable plus facilement et plus précisément.

Lors de l'application du champ électrique, différentes forces contribuent au mouvement des particules (Figure 110). L'électrophorèse (F1), effet direct du champ électrique, induit un déplacement vers l'électrode de charge opposée à la particule. L'électro-osmose (F2) est provoquée par le mouvement du fluide autour des particules dans le sens contraire à celles-ci du fait de la présence d'ions de charge opposée, elle agit donc dans le sens contraire à l'électrophorèse. Enfin, une force de frottement (F3) due à la viscosité du milieu ralentit le déplacement des particules, de même que la force de relaxation (F4) due à la rupture des charges autour des particules.

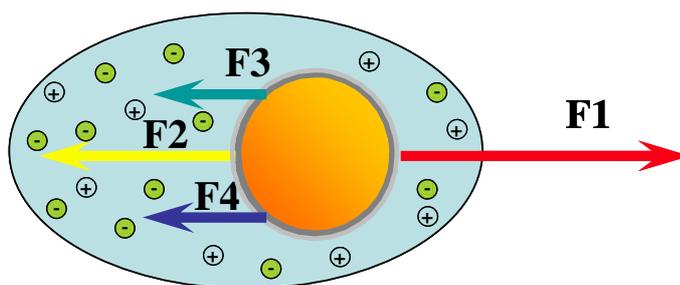


Figure 110 : Schéma présentant les forces exercées sur une particule lors de l'application du champ électrique : l'électrophorèse (F1), l'électro-osmose (F2), la force de frottement du milieu (F3) et la force de relaxation due à la rupture des charges (F4).

L'effet électro-osmotique perturbe la mesure directe de la mobilité électrophorétique en modifiant la vitesse de déplacement des particules. Afin de supprimer cet effet lors de la mesure, la technique utilisée, brevetée par Malvern, combine l'analyse de la **phase** de la lumière diffusée (PALS, phase analysis light scattering) avec un mode appelé M3 (Mixed Mode Measurement). Cette technique consiste en deux mesures de la mobilité électrophorétique (Figure 111) : l'une effectuée sous variation rapide du champ électrique (mode FFR, fast field reversal) et la seconde sous variation lente (mode SFR, slow field reversal). La mesure de mobilité mesurée en mode FFR est une valeur moyenne précise, l'effet électro-osmotique étant négligeable sous variation rapide du champ électrique. La mesure en mode SFR, quant à elle, permet d'obtenir une bonne résolution en terme de distribution de la mobilité électrophorétique mais les valeurs de mobilité en elles-mêmes sont faussées par l'effet électroosmotique. La combinaison des deux résultats permet de déterminer une valeur moyenne et une distribution de valeurs avec une bonne résolution de la mobilité électrophorétique.

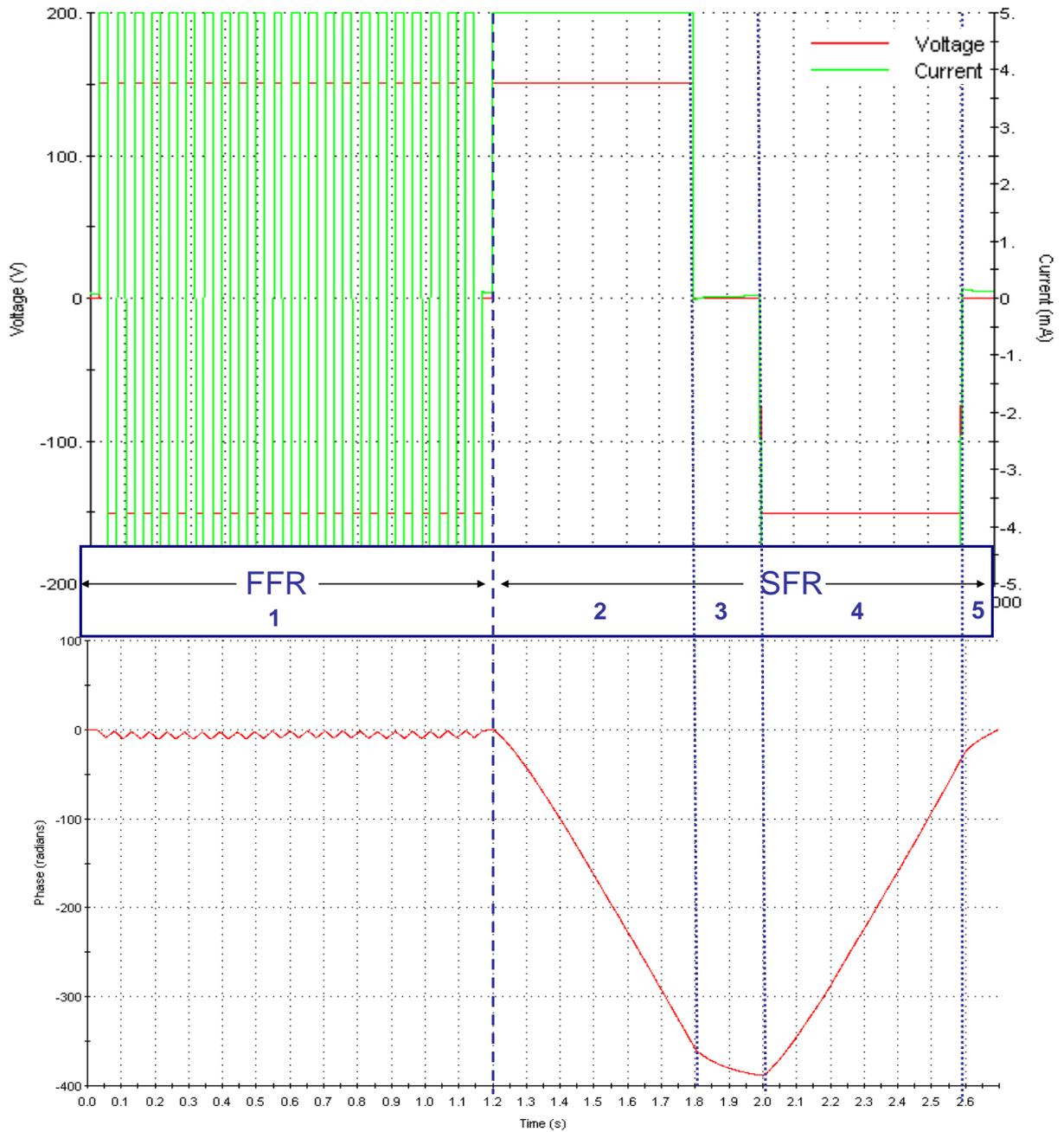


Figure 111 : Graphes représentant les variations du champ électrique (haut, rouge), du courant (haut, vert) et du déphasage mesuré (bas), lors une mesure classique. Le signe du déphasage est lié au sens de déplacement des particules, il correspond ici à un potentiel zêta négatif. La partie 1 correspond au mode FFR pour lequel le champ électrique varie rapidement et une valeur moyenne de mobilité électrophorétique est obtenue. Les parties 2, 3, 4 et 5 correspondent au mode SFR. En partie 2, un champ positif est appliqué qui induit un déplacement des particules dans un sens donné ; l'application du champ est stoppée en partie 3 d'où un ralentissement des particules ; la partie 4 correspond à l'application d'un champ négatif, les particules se déplacent alors en sens inverse, enfin en partie 5 le champ est stoppé et les particules ralentisse jusqu'à l'arrêt.

## Annexe H : La réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X permet d'obtenir des informations sur le profil de densité électronique d'une couche dans la direction normale à la surface. Ainsi il est possible de caractériser des couches minces déposées sur substrat dans une gamme d'épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, en termes d'épaisseur, de densité apparente, et de rugosité de l'interface substrat-couche mince et de la surface de la couche.

### Principe de la technique

La caractérisation de couches minces par réflectivité des rayons X s'appuie sur les phénomènes de réfraction et de réflexion des rayons X à l'interface entre deux matériaux de densités électroniques différentes, qui sont régis par les lois de Fresnel et de Snell Descartes. La mesure expérimentale consiste à diriger un faisceau incident de rayons X sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence  $\theta$  et à recueillir l'intensité réfléchie en aval à l'aide d'un détecteur (configuration  $\theta$ - $\theta$ , Figure 112).

Les interférences entre rayons X réfléchis aux interfaces donnent lieu à des modulations de l'intensité réfléchie en fonctions de l'angle. En particulier dans le cas d'une couche mince homogène déposée sur un substrat, des franges d'interférences sont observées, appelées franges de Kiessig.

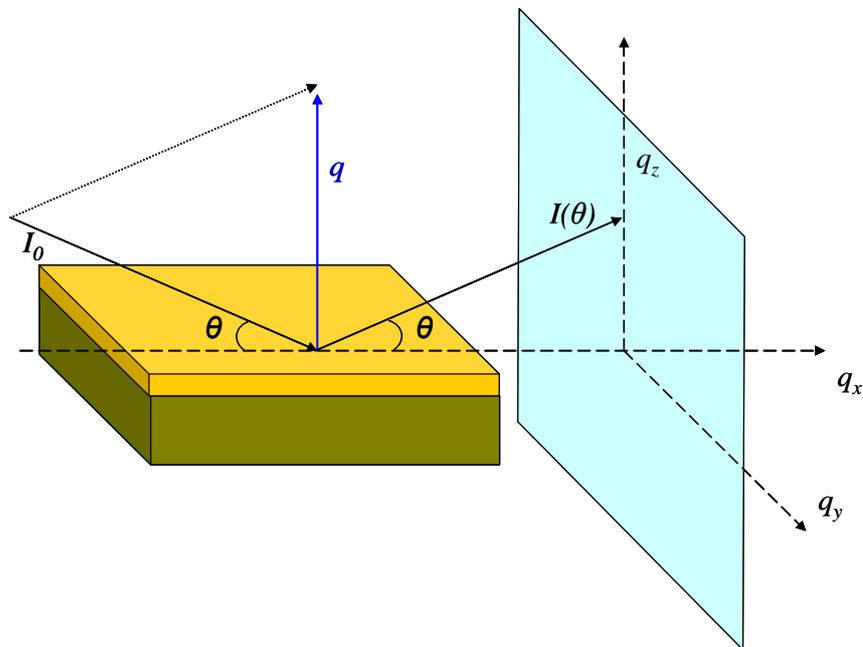


Figure 112 : Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert  $\vec{q}$

La réflectivité d'un matériau correspond au rapport de l'intensité réfléchie par un matériau considéré comme plan semi infini, notée  $I(\theta)$  sur l'intensité du faisceau incident  $I_0$  :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_o} \quad \text{Eq. 30}$$

La réflectivité peut être exprimée en fonction de l'angle  $\theta$  ou en fonction du module du vecteur d'onde de transfert noté  $\vec{q}_z$ .

Dans un processus élastique, le vecteur d'onde de transfert s'exprime directement en fonction de l'angle de réflexion  $\theta$  d'après la loi suivante :

$$q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Eq. 31}$$

## Appareillage

Les expériences de réflectométrie de rayons X ont été menées sur un diffractomètre D8 Advance BRUKER, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 113.

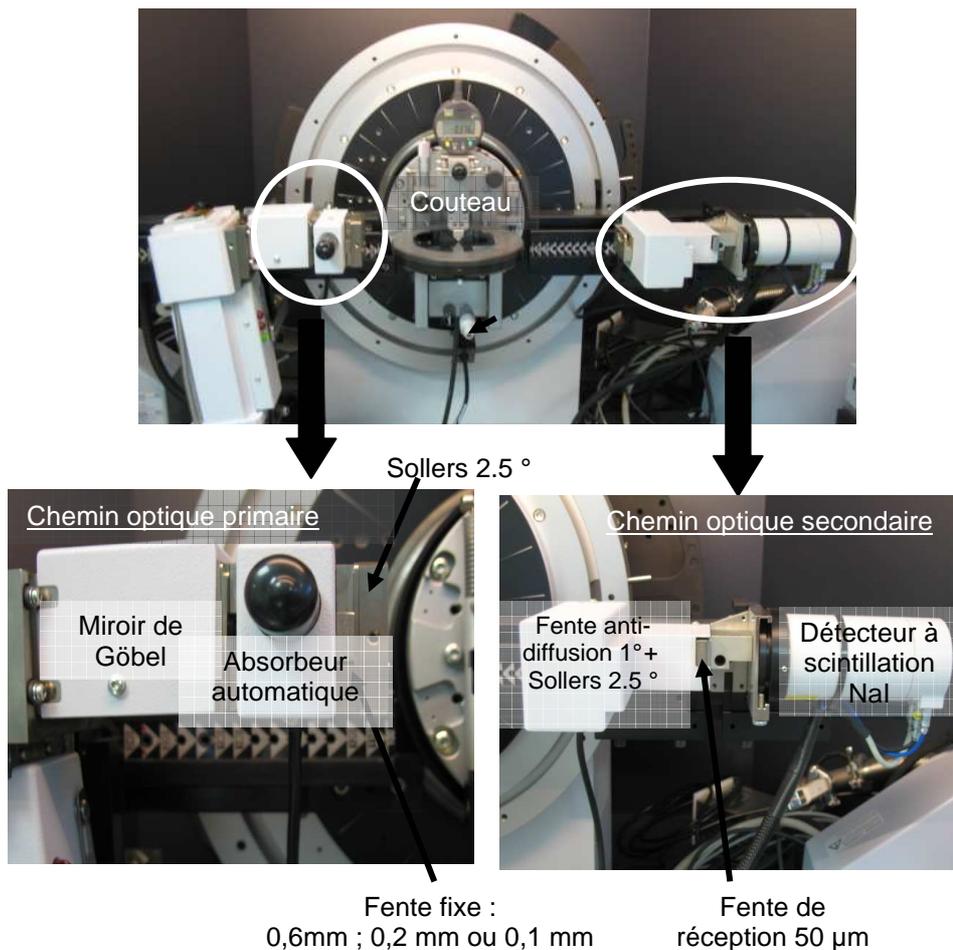


Figure 113 : Montage expérimental de réflectivité des rayons X

Le diffractomètre est équipé d'un miroir de Göbel placé à la sortie de la source de rayons X. Le miroir de Göbel transforme le faisceau divergent en un faisceau parallèle permettant ainsi d'obtenir un faisceau très brillant et la suppression du rayonnement de freinage. Une fente fixe (0,6 mm ; 0,2 mm ou 0,1 mm), située après l'absorbeur automatique, permet de fixer la résolution et la taille du faisceau. Un couteau est positionné au dessus de l'échantillon afin de minimiser le phénomène de diffusion des photons X dans l'air. La fente de réception est fixée à 50  $\mu\text{m}$ . L'intensité est collectée à l'aide d'un détecteur ponctuel à scintillation NaI.

## Résolution expérimentale

La résolution expérimentale dépend des fentes utilisées. La fente de réception est fixée à 50  $\mu\text{m}$ . En revanche, après l'absorbeur trois fentes fixes ont été testées : 0,6, 0,2 et 0,1 mm. Les profils d'intensité du faisceau direct (sans échantillon) pour les trois fentes sont présentés en Figure 114 .

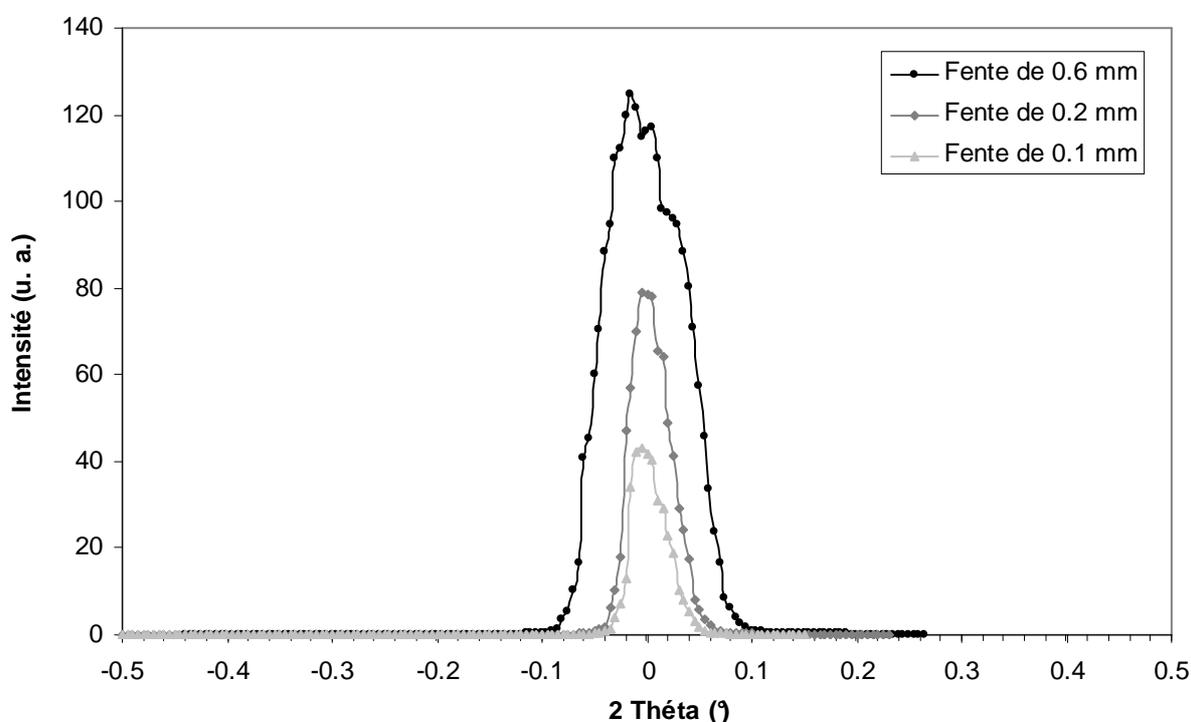


Figure 114 : Comparaison du profil de faisceau direct pour des fentes de 0,6 ; 0,2 ou 0,1 mm.

La résolution expérimentale  $R$  est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur  $\Delta_{2\theta}$  du pic du profil d'intensité du faisceau direct par la relation suivante :

$$R = \frac{4 \times \pi \times \sin\left(\frac{\Delta_{2\theta}}{2}\right)}{\lambda} \quad \text{Eq. 32}$$

Il existe donc une épaisseur de couche mince maximale qui peut être détectée par réflectométrie. Cette valeur maximale est déduite de la relation suivante :

$$\text{Epaisseur} \cdot \text{max} \cdot \text{estimée} = \frac{2 \times \pi}{R} \quad \text{Eq. 33}$$

Les valeurs des épaisseurs maximum détectables pour chaque fente sont données dans le Tableau 7.

Largeur de la fente (mm)	Epaisseur maximale détectée (nm)
0,6	90 nm
0,2	190 nm
0,1	220 nm

Tableau 7 : Valeurs des épaisseurs de couche maximum détectables selon la largeur de fente utilisée ;

L'épaisseur de la couche mince ne devra donc pas excéder 220 nm. Au-delà de cette valeur, les franges individuelles de Kiessig (voir plus loin) ne peuvent plus être résolues. De même, il existe une valeur minimale d'épaisseur de couche en dessous de laquelle les franges s'étendent et ne sont plus discernables dans le domaine angulaire de l'expérience. Cette épaisseur minimale dépend du contraste électronique entre couche et substrat et de la rugosité de la surface. Elle se situe en général entre 2 et 5 nm.

Enfin, un compromis est à trouver entre résolution et intensité. C'est pourquoi, les trois fentes fixes ont été utilisées au cours de ces analyses, le choix de la fente est fonction de l'épaisseur du dépôt.

## Caractérisation de couches minces

La théorie de la réflectivité met en œuvre des équations relativement complexes, dont le détail peut être trouvé dans l'ouvrage de référence de Daillant et Guibaud<sup>2</sup>. Une exploitation quantitative des courbes de réflectivité nécessite donc le passage par un formalisme matriciel assez lourd, qui ne peut être résolu de manière précise que par l'utilisation de logiciels de calcul informatiques. Ainsi, différents logiciels de simulation de courbes de réflectivité sont disponibles tels que IMD, Reffit, Motofit, Parratt32. Ces logiciels permettent de déterminer les caractéristiques de couches minces (densité électronique, épaisseur, porosité, rugosité) et même de couches multiples complexes.

Néanmoins, moyennant quelques approximations (angle d'incidence proche de zéro, absorption négligée, etc) il est possible d'estimer de manière graphique les principales caractéristiques des couches minces. Nous proposons ci-après quelques outils permettant une première analyse qualitative des courbes de réflectivité.

### *Substrat homogène*

Dans le cas d'un substrat homogène sur lequel aucune couche mince n'est déposée, la courbe de réflectivité présente l'allure typique de la Figure 115.

<sup>2</sup> J. Daillant and A. Guibaud; "X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications"; Springer; 1999.

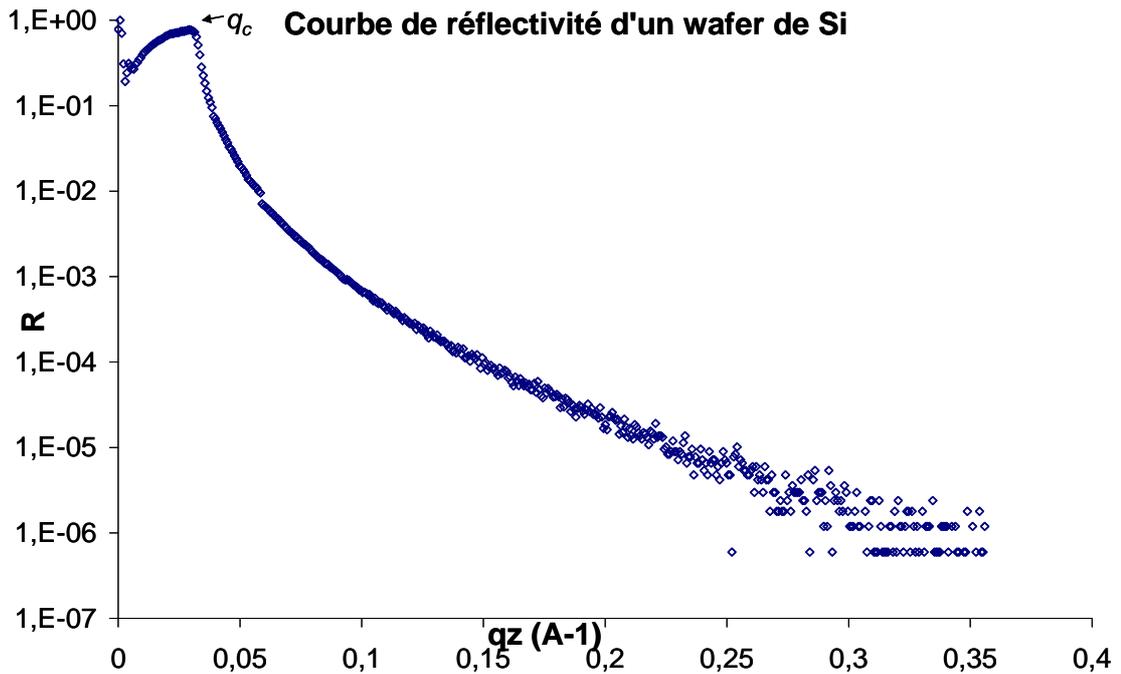


Figure 115 : Courbe expérimentale de réflectivité des rayons X d'un substrat de silicium parfaitement plan.

Le décrochement correspond à l'angle critique de réflexion totale  $\theta_c$ , ou de façon équivalente le vecteur d'onde  $q_c$ , en dessous duquel les rayons X incidents sont totalement réfléchis. Au delà de ce point critique, la réflectivité décroît de manière exponentielle et tend vers une asymptote. Pour un substrat parfaitement plan tel que les wafers de silicium, la décroissance suit une loi en  $q^{-4}$ . Cependant, si le substrat est plus rugueux, ce qui est le cas des lames de verre de microscope, la décroissance est plus rapide.

*Remarque : la phase croissante de la réflectivité, avant l'apparition de la réflexion totale s'explique par des considérations expérimentales (augmentation de l'intensité réfléchie due à un meilleur éclairage de l'échantillon avec l'angle).*

La densité électronique du matériau  $\rho_e$  peut être déterminée à partir de l'angle critique de réflexion totale  $\theta_c$  (ou de manière équivalente le vecteur d'onde critique  $q_c$ ) par la formule suivante :

$$\rho_e = \frac{\pi \cdot \theta_c^2}{\lambda^2 \cdot r_0} \quad \text{Eq. 34}$$

Il faut noter que dans le cas d'un substrat sur lequel est déposée une couche trop épaisse pour donner lieu à des franges d'interférence, le même type de courbe de réflectivité est observé. L'angle critique permet alors au moins de déterminer la densité électronique du matériau déposé, et la décroissance de la courbe est une indication sur la rugosité de la surface.

Une estimation de la porosité des matériaux peut être faite en comparant les densités électroniques déterminées de manière graphique aux densités électroniques théoriques obtenues d'après la formule suivante :

$$\rho_e = N\mu \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec  $N$  le nombre d'Avogadro,  $\mu$  la masse volumique,  $Z_k$  le numéro atomique de l'atome  $k$ ,  $M_k$  sa masse molaire et  $n_k$  le nombre d'atomes  $k$ .

Quelques données théoriques de densités électroniques calculées d'après l'Eq. 35 sont mentionnées dans le Tableau 8.

	Densité électronique [e <sup>-</sup> /cm <sup>3</sup> . 10 <sup>23</sup> ]	q <sub>c</sub> vecteur critique (Å <sup>-1</sup> )
Si	6,99	0,0314
SiO <sub>2</sub> vitreux	6,60	0,0305
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,54	0,0366
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .1,8 H <sub>2</sub> O	8,75	0,0351
Zr <sub>0,83</sub> Y <sub>0,17</sub> O <sub>1,92</sub>	16,28	0,0479

Tableau 8 : Valeurs théoriques calculées de densités électroniques et de vecteurs d'onde critiques pour quelques matériaux.

L'indice de réfraction des rayons X du matériau est lié à sa densité électronique  $\rho_e$  :

$$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi} \quad \text{Eq. 36}$$

Avec  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2,8 \times 10^{-15} \text{ m}$  le rayon classique de l'électron.

### **Dépôt d'une couche mince**

Pour des épaisseurs de dépôt de l'ordre de 5 à 200 nm, le profil de réflectivité présente des franges d'interférence appelées **franges de Kiessig**, leur période et amplitude sont caractéristiques respectivement de l'épaisseur et de la rugosité de la couche mince (Figure 116).

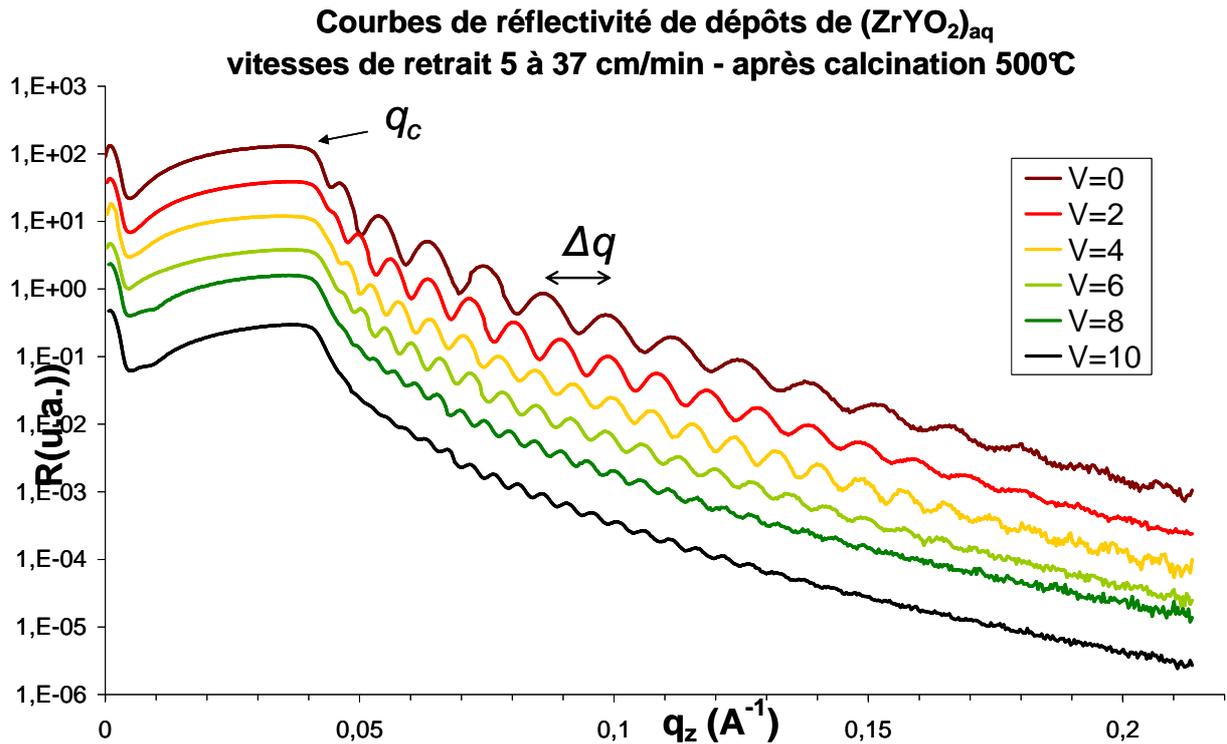


Figure 116 : Courbes expérimentales de réflectivité de couches minces de zircone yttrée sur lame de verre, préparées par dépôt d'un sol d'oxohydroxyde de zirconium et d'yttrium par dip-coating à différentes vitesses de retrait de 5 à 37 cm/min, suivi d'une calcination à 500°C. Ces courbes présentent des franges de Kiessig, dont la diminution de la période correspond à une augmentation de l'épaisseur des couches avec la vitesse de retrait, comme le prédit la loi de Landau-Levich.

L'épaisseur du dépôt  $e$  peut être estimée à partir de la période des oscillations  $\Delta q$ , mesurée directement sur la courbe en moyennant sur plusieurs franges, grâce à l'expression suivante :

$$\Delta q = \frac{2\pi}{e} \quad \text{Eq. 37}$$

Qualitativement, la rugosité entraîne une diminution de l'intensité réfléchie et de l'amplitude des oscillations.

Si la couche déposée possède une densité électronique plus faible que celle du substrat, il est possible d'observer sur la courbe de réflectivité successivement les deux angles critiques de réflexion totale, à savoir un premier décrochement correspondant à l'angle critique de la couche puis, les rayons X pénétrant dans la couche mince, un second décrochement correspondant à l'angle critique du substrat (Figure 117).

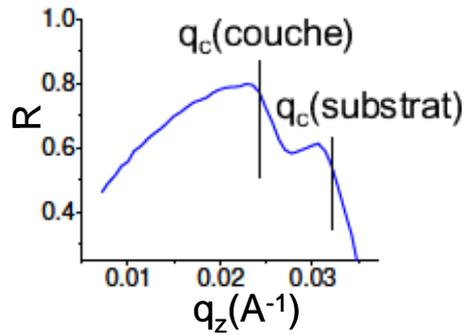


Figure 117 : Exemple théorique de courbe de réflectivité d'une couche mince de densité électronique plus faible que celle du substrat, pour laquelle l'angle de réflexion totale de la couche et celui du substrat sont observables

### Dépôt multicouche périodique

Dans le cas d'un dépôt périodique de couches minces, le profil de réflectivité présente une allure différente.

Par exemple, pour un dépôt de  $N$  « bicouches », comme représenté sur la Figure 118, on observe deux systèmes d'oscillation : des pics de Bragg dont la période est caractéristique de l'épaisseur  $T$  d'une « bicouche » ; et des franges de Kiessig qui sont cette fois liées à l'épaisseur totale du dépôt  $e$  par les relations suivantes :

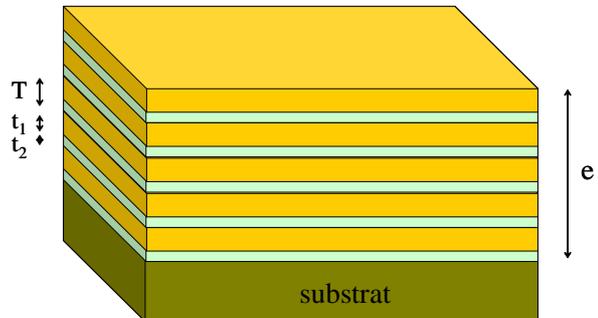


Figure 118 : Représentation schématique d'un dépôt périodique de couches minces et définition des grandeurs  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $T$  et  $e$ .

Un exemple expérimental de courbe de réflectivité d'un tel dépôt périodique est présenté en Figure 119.

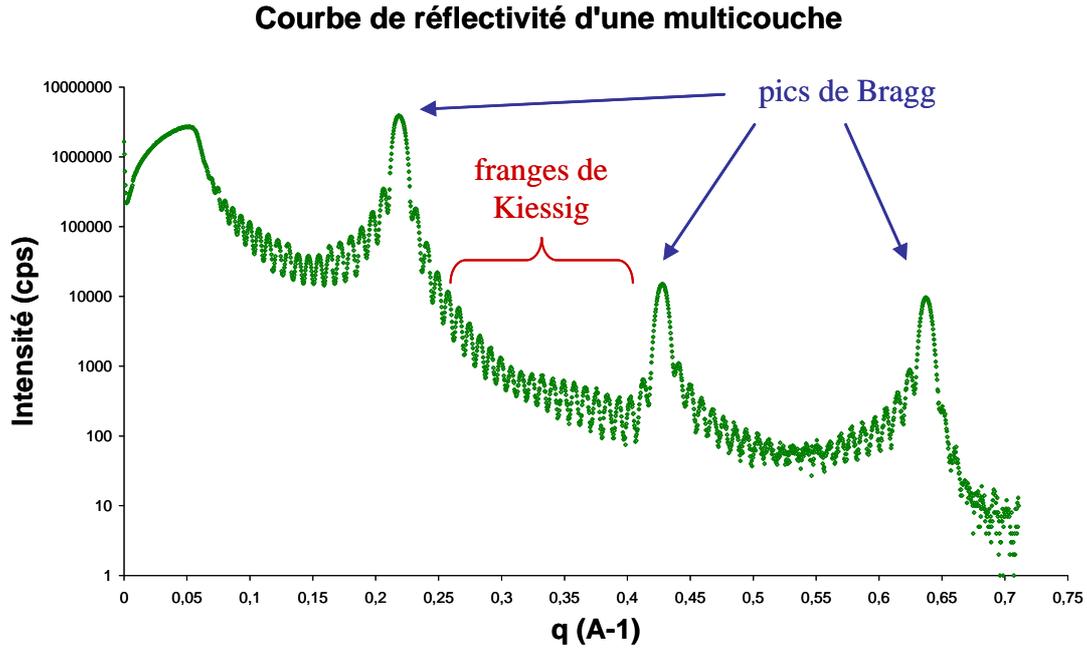


Figure 119 : Courbe de réflectivité d'un dépôt périodique de 25 « bi-couches » minces dont chacune présente une épaisseur de 15 Å sur substrat de silicium, préparé par une méthode de dépôt physique et utilisé comme témoin de référence.

Les pics de Bragg permettent d'estimer l'épaisseur  $T$  de la bi-couche ( $t_1+t_2$ ), d'après l'équation suivante :

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{T} \quad \text{Eq. 38}$$

L'épaisseur totale du dépôt  $e$  (l'épaisseur des  $N$  « bicouches ») peut être obtenue à partir des franges de Kiessig :

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{NT} = \frac{2\pi}{e} \quad \text{Eq. 39}$$

---

---

**Title**            Elaboration of hybrid materials by templating with mineral liquid crystals  
Stabilization of a mixed sol of YSZ nanoparticles and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ribbon-like colloids

---

## **Abstract**

The purpose of this PhD was to investigate innovative soft chemistry ways to prepare hybrid materials with ordered nanostructures. Concretely, research were conducted on the development of a hybrid material made of an yttria-stabilized zirconia (YSZ) matrix templated by a mineral liquid crystal, namely V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In aqueous solutions, vanadium oxide exhibits ribbon-like colloids of typical dimensions 1 nm x 25 nm x 500 nm, stabilized by a strong negative surface charge. Above a critical concentration, the anisotropic colloids assemble into a nematic liquid crystal, whose domains can be oriented within the same direction over a macroscopic range under a weak magnetic field. The idea is to use V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anisotropic colloids as a template for a hybrid material, taking advantage of their ordering behavior.

Preliminary experiments revealed a strong reactivity between molecular compounds of zirconium and vanadium oxide. Therefore, the studies were directed toward the preparation of a mixed colloidal sol containing YSZ nanoparticles and vanadium oxide ribbon-like colloids, as a precursor sol for the intended hybrid material. The YSZ nanoparticles are obtained through an outstanding hydrothermal synthesis leading to a stable suspension of nanocrystalline particles of ca. 5 nm, in pure water. Providing a mixed sol of YSZ and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a key challenge for it implies the co-stabilization of two types of colloids having different shape, size and surface properties. Besides, the existence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in its ribbon-like form requires acidic conditions and very low ionic strength.

The first part of this work was then dedicated to the study of electrosteric stabilization of zirconia suspension by addition of acidic polyelectrolytes. Different polymers with carboxylic and/or sulfonic acidic functions were investigated. Based on zeta potential measurements and adsorption isotherms, the influence of molecular weight and polymer charge were discussed.

Among the studied polymers, poly vinylsulfonic acid (PVS) led to stable suspensions which fulfill zeta potential and pH requirements assumed to allow contact with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> colloids. Stable mixed YSZ/PVS/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sols were then obtained, whose stability limits were discussed. The observations highlighted a probable competition between a depletion effect coming from the mixing of colloids of different size and shape, and the stabilization of a 3D gel network originating from the electrostatic repulsion between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ribbons.

The evaporation of such mixed sols led to hybrid solids whose birefringence revealed an anisotropy caused by the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ribbons. Various techniques were used to characterize the hybrid material, such as X-ray diffraction and electronic microscopy.

---

## **Key words**

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) – vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) – suspension – colloids – colloidal stability – mineral liquid crystals – nanoparticles – mesostructure – polyelectrolytes – acidic polymers