



HAL
open science

Composites "Oxydes nanostructurés-analogue du bleu de Prusse" : nouveau matériau pour le stockage de l'information

Merwen Aouadi

► To cite this version:

Merwen Aouadi. Composites "Oxydes nanostructurés-analogue du bleu de Prusse" : nouveau matériau pour le stockage de l'information. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112378 . tel-00829109

HAL Id: tel-00829109

<https://theses.hal.science/tel-00829109>

Submitted on 2 Jun 2013

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE Chimie de Paris Sud ED 470 Laboratoire de Chimie Inorganique - ICMMO

DISCIPLINE Chimie des Matériaux

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/12/2012

par

Merwen AOUADI

Composites « Oxydes nanostructurés-analogue du bleu de Prusse » : nouveau matériau pour le stockage de l'information

Directeur de thèse :

Anne BLEUZEN

Université Paris-Sud, Orsay

Co-directeur de thèse :

Giulia FORNASIERI

Université Paris-Sud, Orsay

Composition du jury :

Président du jury :

Pascale MASSIANI

Université Pierre et Marie Curie, Paris

Rapporteurs :

Rodrigue LESCOUEZEC

Université Pierre et Marie Curie, Paris

Bénédicte LEBEAU

Université de Haute-Alsace,

Mulhouse

Examineurs :

Marianne IMPEROR

Université Paris-Sud, Orsay

Remerciement

En premier lieu, je tiens à remercier le Dr Lescouzec et le Dr Lebeau pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que le Dr Massiani et le Dr Imperor pour avoir jugé ce travail.

Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, à l'Université Paris XI. A ce titre, je remercie Pr Talal Mallah, directeur de l'équipe, de m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie très chaleureusement les personnes qui ont permis de rendre possible ce travail. Je remercie très chaleureusement Anne Bleuzen, ma directrice de thèse, pour m'avoir fait découvrir la recherche et avoir accepté d'encadrer ce travail de thèse. Elle m'a laissé une grande liberté tout en étant présente. Merci pour les conseils, les idées souvent précises, ses encouragements et pour sa bonne humeur contagieuse.

Je remercie également Guilia Fornasieri, ma co-encadrante, pour m'avoir appris l'art de faire des monolithes mésoporeux. Ainsi qu'à Emilie Delahaye qui a volontiers joué le rôle de grande sœur !

Merci également à toutes les personnes de l'ICMMO avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler : Dominique Durand pour la diffraction des rayons X au petit angle, Romuald Saint-Martin pour la diffraction des rayons X sur poudre et la BET.

Eric Rivière pour m'avoir enseigné l'art des mesures photomagnétiques (et expliquer comment mesurer une variation d'aimantation avec trois millièmes de composé) et avoir déplanté un certain nombre de fois le SQUID !!

Je remercie également les nombreux collaborateurs extérieurs qui ont largement contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit et m'ont souvent accueilli dans leur équipe afin de me faire découvrir de nombreuses techniques :

- Pour la microscopie électronique en transmission, Patricia Baumier pour ses expériences de microtomie et ses clichés de microscopie électronique en transmission.

Un grand merci également aux stagiaires qui ont travaillé à mes côtés et aiguillé momentanément le laboratoire 056 B: Aude, Cyril, Patrick et Virgile (mon remplaçant).

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des membres du laboratoire grâce à qui ses années de thèses ont été des plus agréables. Tout d'abord parmi les permanents, Yu pour m'avoir tenu compagnie un certain nombre de week-end au SQUID et tous les autres pour leur gentillesse. Je remercie également les thésards et post-doc notamment ceux qui m'ont supporté dans le bureau : Nathalie, Gildas, Sanae et Baptiste (pour m'avoir montré comment perdre du temps sur internet)....

Je remercie ma famille pour m'avoir hébergé et supporter pendant ces trois ans.

Les analogues du bleu de Prusse sont intéressants pour le stockage de l'information car ils présentent des propriétés de photo-commutation. Afin d'intégrer et d'exploiter ces propriétés photomagnétiques dans d'éventuelles applications, il est nécessaire de faire une étape de mise en forme. Cette dernière consiste à contrôler la taille, la forme ainsi que l'arrangement tridimensionnel des nanoparticules.

Une stratégie consiste à faire précipiter les analogues du bleu de Prusse photomagnétiques dans un oxyde de silice nanostructuré. Cette méthode met en jeu plusieurs étapes. Ainsi, il a fallu obtenir un monolithe ayant une unique organisation et non un mélange de phases. Il a été possible d'optimiser la méthode pour obtenir un monolithe hexagonal ayant des ions cobalt. Cette méthode a pu être étendue à différentes organisations : lamellaire, cubique, hexagonale, vermiculaire. Un traitement thermique permet d'éliminer le copolymère afin de former le nanoréacteur. L'étude des monolithes après le traitement thermique montre que l'organisation est conservée. Les ions cobalt subissent une thermo hydrolyse.

Une méthode d'imprégnation permet d'obtenir différents nanocomposites SiO_2/ABP et de contrôler la stœchiométrie des particules d'ABP confinées.

L'étude des propriétés magnétiques montrent que les propriétés de commutation sont conservées sur des nanoparticules de 5 nm. L'effet de la mise en forme sur les propriétés magnétiques a été mis en évidence.

Mot clés : photomagnétisme, nanocomposites, silicate, analogue du bleu de Prusse, cation alcalin, spectroscopie d'absorption des rayons X, procédés sol-gel, oxyde nanostructuré, monolithe mésoporeux ordonné.

The Prussian blue analogues (PBA) have attracted growing interest owing to the tunability of their magnetic properties by external stimuli that make them good candidates for future optical memories or switching devices.

This study needs a processing step to elaborate a nanocomposite material with full control on the stoichiometry, the size, the shape and the organisation of PBA particles.

Our strategies consist to precipitate photomagnetic Prussian blue analogue in the nanoporous. Our main idea is to use mesoporous silica monoliths as template for the precipitation of the PBA in order to control the size and the shape of the nanoparticles.

A silica monolith containing cobalt ions in the hexagonal structuration have been obtained. This method has been extended to another structuration (wormlike, cubic and lamellar).

A thermal treatment at 500°C in air have been optimised to remove the copolymer and to obtain the nanoreacteur. During the thermal treatment the cobalt ions change the symmetry. A thermo-hydrolysis of the cobalt drives to the formation of monomer tetrahedron of cobalt.

The precipitation of Prussian Blue Analogues is realized by impregnation with a solution of potassium hexacyanoferrate (III). The parameters of the impregnation have to be finely controlled in order to obtain nanocrystals of Co-Fe without alkali cations and nanocrystals of CoFe with two cations rubidium. A photomagnetic nanocrystals have been obtained.

Mot clés : photomagnetic, nanocomposites, mesoporous silica, Prussian blue analogue, alkalin cation, X-ray Spectroscopy, sol-gel chemistry, nanostructure oxide.

Sommaire

Chapitre I : Bibliographie

I.A. Les analogues du bleu de Prusse	3
I.A.1. Synthèse et structure des ABP.....	3
I.A.2. Propriétés magnétiques des ABP.....	6
I.A.3. Propriétés de commutation des ABP.....	7
I.A.3.a Effet photomagnétique.....	7
I.A.3.b Propriétés photomagnétiques des ABP CoFe.....	8
I.B. Mise en forme des ABP	10
I.B.1. Contrôle des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel.....	11
I.B.2 Confinement de la croissance.....	12
I.B.2.a Confinement en milieu liquide.....	12
I.B.2.b Confinement de la croissance dans une matrice solide.....	13
I.B.2.b.i Xérogel.....	13
I.B.2.b.ii Silice nanostructurée.....	14
I.B.3 Discussion.....	15
I.C. Elaboration de silice mésoporeuse par le procédé sol-gel	15
I.C.1 Procédé sol-gel.....	16
I.C.2 Procédé sol-gel et mise en forme macroscopique.....	17
I.C.3 Procédés sol-gel et mise en forme microscopique.....	18
I.C.4 Obtention d'un monolithe mésoporeux.....	19
I.D. Objectif de la thèse :	20
Références	21

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

II.A. Optimisation de la synthèse	25
II.A.1 Synthèse et caractérisation du monolithe de départ.....	25
II.A.1.a Synthèse.....	25
II.A.1.b Caractérisation.....	27
II.A.2 Effet du "vieillissement du sol".....	30
II.A.2.a Effet de la température et du temps de vieillissement du sol.....	30
II.A.2.b Bilan.....	32
II.A.3 Effet de l'épaisseur du monolithe.....	33

Sommaire

II.A.4 Effet du "vieillissement du gel".....	35
II.A.4.a Influence de la température de vieillissement du gel.....	36
II.A.4.b Influence du temps de vieillissement du gel.....	38
II.A.5 Effet du taux d'humidité.....	41
II.A.6 Bilan.....	44
II.B. Extension de la synthèse optimisée.....	45
II.B.1 Influence du rapport P_{123}/Si	46
II.B.2 Influence du rapport Co^{2+}/Si	49
II.B.3 Extension à d'autres cations métalliques.....	52
II.C. Bilan.....	53
Références.....	54

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

III.A. Formation des nanoréacteurs pour l'élaboration des ABP.....	57
III.A.1. Mise au point du traitement thermique.....	58
III.A.1.a Comportement thermique du monolithe mono-réf.....	58
III.A.1.b Traitement thermique.....	59
III.A.2. Caractérisation du monolithe mésoporeux après traitement thermique.....	60
III.A.2.a Aspect du monolithe.....	60
III.A.2.b Spectres Infrarouge des monolithes avant et après le traitement thermique.....	61
III.A.2.c Effet du traitement thermique sur la structuration.....	63
III.A.3. Evolution des ions cobalt au cours du traitement thermique.....	65
III.A.3.a Etude par spectroscopie UV-visible.....	66
III.A.3.b Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	66
III.A.4. Traitement thermique de monolithes contenant différents teneurs en ions cobalt(II)..	69
III.A.4.a Etude par Spectroscopie UV-visible.....	70
III.A.4.b Etude spectroscopie d'absorption des rayons X.....	70
III.A.4.c Etude de la structuration.....	74
III.A.4.d Comportement thermique.....	76
III.A.5. Traitement thermique des monolithes avec différents rapports P_{123}/Si.....	78
III.A.6. Réactivité des ions cobalt.....	82
III.B. Elaboration d'analogues du bleu de Prusse dans les nano-réacteurs.....	83
III.B.1. Imprégnation des monolithes.....	84
III.B.1.a Optimisation de la quantité d'acide.....	84

Sommaire

III.B.1.b En présence de cations alcalins.....	90
III.B.1.b.i En présence de nitrate de potassium.....	90
III.B.1.b.ii En présence de nitrate de rubidium.....	92
III.B.1.b.iii En présence de nitrate de césium.....	95
III.B.1.c Bilan.....	97
III.B.2. Etude des nanocomposites contenant des ABP majoritairement formés de paires Co^{II}Fe^{III} et Co^{III}Fe^{II}.....	99
III.B.2.a Etude par Spectroscopie UV-visible.....	99
III.B.2.b Etude par diffraction des rayons X.....	101
III.B.2.c Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	102
III.B.2.d Etude par microscopie électronique à transmission.....	104
III.B.3. Extension de la stratégie à l'élaboration d'autres analogues du bleu de Prusse...106	106
III.B.3.a Métal de la brique cyanure variable.....	106
III.B.3.b Cation métallique hydraté variable.....	108
III.B.3.b.i Monolithe au nickel.....	108
III.B.3.b.ii Monolithe au fer.....	110
III.B.3.c Bilan.....	111
III.C. Conclusion.....	111
Références.....	113
Chapitre IV: Etude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des nanocomposites	
IV.A. Etude d'un composé paramagnétique.....	116
IV.A.1. Etude de l'analogue CoCo du bleu de Prusse.....	116
IV.A.2. Etude de l'ABP CoCo dilué dans la silice.....	118
IV.A.3. Etude du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoCo.....	120
IV.B. Etude d'un composé ferrimagnétique.....	122
IV.B.1. Etude de l'analogue CoFe du bleu de Prusse.....	122
IV.B.2. Etude de l'ABP CoFe dilué dans une matrice de silice.....	123
IV.B.3. Etude du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoFe.....	125
IV.C. Méthode permettant le confinement complet des nanoparticules et étude des propriétés magnétiques des nanocomposites.....	127
IV.C.1. Méthode d'imprégnation.....	128
IV.C.2. Propriétés magnétiques du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoFe.....	130
IV.C.3. Reproductibilité des mesures.....	132

Sommaire

IV.C.4. Etude des propriétés magnétique de l'ABP NiFe et du nanocomposite SiO ₂ /ABP NiFe	133
IV.C.4.a Etude de l'ABP NiFe	133
IV.C.4.b Etude du nanocomposite mono-NiFe-hex.	133
IV.D.Etude d'un composé photomagnétique	134
IV.D.1. Etude de l'analogue RbCoFe.	134
IV.D.2. Etude du nanocomposite photomagnétique	136
IV.E.Conclusion	138
Référence	140
Conclusion	141
Annexes	145
Publications	150

Introduction

Introduction

Les progrès fulgurants de l'informatique poussent au développement de dispositifs toujours plus petits et plus puissants impliquant la conception de matériaux plus complexes à l'échelle nanométrique. Afin de miniaturiser les composants, des efforts considérables portent sur l'élaboration d'objets de tailles nanométriques, fonctionnels et sur l'assemblage de ces objets. Dans ce contexte, les matériaux moléculaires dont les propriétés magnétiques peuvent être modifiées par des stimulus extérieurs (telles que la pression, la température et l'irradiation) représentent une alternative intéressante. Parmi ces matériaux la famille des analogues du bleu de Prusse (ABP), est l'une des plus étudiée.

Les propriétés physiques des matériaux dépendent de leur taille, de leur forme et de leur organisation spatiale. Afin d'utiliser ces ABP pour le stockage de l'information, il est nécessaire de les mettre en forme et d'étudier l'effet de la mise en forme sur les propriétés de commutation.

La chimie des oxydes nanostructurés élaborés par voie sol-gel offre une exceptionnelle richesse de mises en forme. L'utilisation de matrices de silice mésostructurée pour la mise en forme des ABP devrait permettre d'exploiter l'exceptionnelle richesse de mise en forme inhérente à la chimie sol-gel.

L'objectif de ce travail est de mettre au point une stratégie pour élaborer des nanocomposites photomagnétiques SiO_2/ABP et d'étudier les effets de la mise en forme sur les propriétés.

Chapitre I : Bibliographie

Chapitre I : Bibliographie

I. Bibliographie.....	2
I.A. Les analogues du bleu de Prusse.....	3
I.A.1. Synthèse et structure des ABP.....	3
I.A.2. Propriétés magnétiques des ABP.....	6
I.A.3. Propriétés de commutation des ABP.....	6
I.A.3.a Effet photomagnétique.....	7
I.A.3.b Propriétés photomagnétiques des ABP CoFe.....	8
I.B. Mise en forme des ABP	10
I.B.1 Contrôle des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel	10
I.B.2 Confinement de la croissance	11
I.B.2.a Confinement en milieu liquide	11
I.B.2.b Confinement de la croissance dans une matrice solide	12
I.B.2.b.i Xérogel.....	13
I.B.2.b.ii Silice nanostructurée	13
I.B.3 Discussion.....	15
I.C. Elaboration de silice mésoporeuse par le procédé sol-gel.....	15
I.C.1 Procédé sol-gel.....	15
I.C.2 Procédé sol-gel et mise en forme macroscopique.....	16
I.C.3 Procédés sol-gel et mise en forme microscopique	17
I.C.4 Obtention d'un monolithe mésoporeux	19
I.D. Objectif de la thèse :	20
Références.....	21

Les analogues du bleu de Prusse peuvent voir leurs propriétés magnétiques modifiées sous l'effet d'un stimulus extérieur comme la lumière. Cette propriété fait des ABP de bons candidats pour le stockage haute densité de l'information. Nous présentons dans un premier paragraphe, la chimie, la structure et les propriétés magnétiques et photomagnétiques des analogues du bleu de Prusse. Afin d'utiliser ces analogues du bleu de Prusse pour le stockage de l'information, il est nécessaire de les mettre en forme. Nous décrivons brièvement les principales méthodes reportées dans la littérature pour contrôler la taille, la forme ou l'organisation de particules d'ABP. Dans un dernier paragraphe, nous présentons la mise en forme que nous avons choisie. Le procédé sol-gel permet d'élaborer des oxydes par voie de chimie douce et offre une exceptionnelle richesse de mises en forme à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

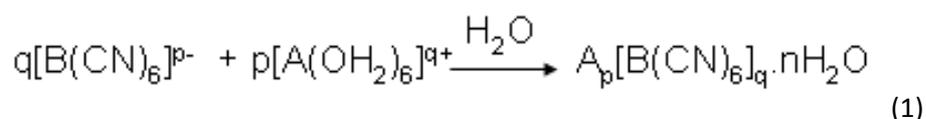
I.A. Les analogues du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse synthétisé pour la première fois en 1704 par un marchand berlinois à partir de sang de bœuf en milieu basique^[1] présente une couleur bleue caractéristique. Longtemps utilisé comme colorant, il est actuellement synthétisé à partir de ferricyanure de potassium et d'un sel ferrique.

Dans cette partie, nous présentons brièvement la synthèse des analogues du bleu de Prusse, leur structure cristallographique, et leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques.

I.A.1. Synthèse et structure des ABP

Les analogues du bleu de Prusse (ABP) sont des solides tridimensionnels. Ils sont, en général, synthétisés en solution aqueuse^[2] par réaction entre une base de Lewis un hexacyanométallate de formule chimique $[B(CN)_6]^{p-}$ et un acide de Lewis, un cation métallique hydraté $[A(OH_2)_6]^{q+}$. L'équation de la réaction de formation des ABP en solution aqueuse est la suivante :



Les ligands cyanure ont la particularité d'être des ligands ambidentes, susceptibles de se lier à deux métaux. C'est cette particularité qui permet d'obtenir un polymère inorganique constitué

Chapitre I : Bibliographie

d'enchaînements B-CN-A parfaitement définis. Ce polymère inorganique cristallise dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées^[3], groupe d'espace Fm3m. Une maille élémentaire est représentée Figure I-1.

Les atomes A occupent les positions de Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) tandis que les entités B occupent les positions 4a (0,0,0). Le taux d'occupation du site 4b dépend de la stœchiométrie q/p.

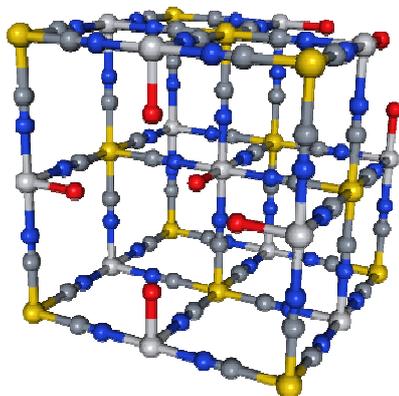


Figure I-1 : Schéma de la structure d'une maille élémentaire d'un analogue du bleu de Prusse.

Lorsque $p=q=1$, toutes les positions 4a et 4b sont occupées. Ce cas de figure correspond à des solides construits, en théorie, à partir des couples A^{4+}/B^{2+} ou A^{3+}/B^{3+} .

Pour toutes les autres stœchiométries ($p/q > 1$) la structure de l'analogue est lacunaire en entités $[B(CN)_6]^{p-}$. Au voisinage des sites vacants en entités $[B(CN)_6]^{p-}$, les ions A^{q+} complètent leurs sphères de coordination par une ou plusieurs molécules d'eau. Ainsi, la sphère de coordination de ces atomes A^{q+} comporte, à la fois, des atomes d'azote des ligands cyanure et des atomes d'oxygène des molécules d'eau. Le réseau contient également des molécules d'eau zéolitiques autour des positions de Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) c'est-à-dire au centre des octants de la maille. Ces molécules d'eau ne sont pas coordonnées aux ions A^{q+} .

Le bleu de Prusse de formule chimique $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ ^[4] correspond à la stœchiométrie $p/q = \frac{3}{4}$. Dans ce cas, l'ion fer(III) est entouré en moyenne de 4,5 ligands NC et 1,5 ligands OH_2 .

Dans la première série des métaux de transition, une stœchiométrie fréquente est $p/q = \frac{3}{2}$ où l'ion A est au degré d'oxydation +II et l'ion B au degré d'oxydation +III. La formule chimique pour une maille élémentaire de ces composés est $A^{II}_4[B^{III}(CN)_6]_{\frac{8}{3}\square_{\frac{4}{3}}} \cdot nH_2O$ avec $\frac{4}{3}$ de lacunes (\square) en entités $[B^{III}(CN)_6]$ (Figure I-2a). Par conséquent la composition moyenne de la première sphère de coordination de l'atome A est $A(NC)_4(OH_2)_2$.

Lorsque la synthèse des ABP est réalisée en présence de cations alcalins, ceux-ci peuvent s'insérer dans la structure. Ils se répartissent dans les positions 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). L'insertion des cations alcalins entraîne l'insertion d'entités $[B^{III}(CN)_6]$ supplémentaires pour compenser la charge. La formule chimique générale, pour une maille élémentaire, est alors

$C_x^I A_{4-x}^{II} [B^{III}(CN)_6]_{(8+x)/3} \square_{(4-x)/3} \cdot nH_2O$ pour $p=3$ et $q=2$. Dans cette formule C est un cation alcalin (Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+)^[2].

Avec un maximum de quatre cations par maille, la formule chimique générale des composés devient $C_x^I A_{4-x}^{II} [B^{III}(CN)_6]_4 \cdot nH_2O$ (Figure I-2c). Cette structure ne contient pas de molécules d'eau coordonnées à l'ion A^{2+} mais des molécules d'eau zéolitiques. L'atome A est entouré de six atomes d'azote des ligands cyanure.

Dans le cas, où deux cations sont insérés dans la maille, une structure intermédiaire est obtenue, elle est représentée Figure I-2b.

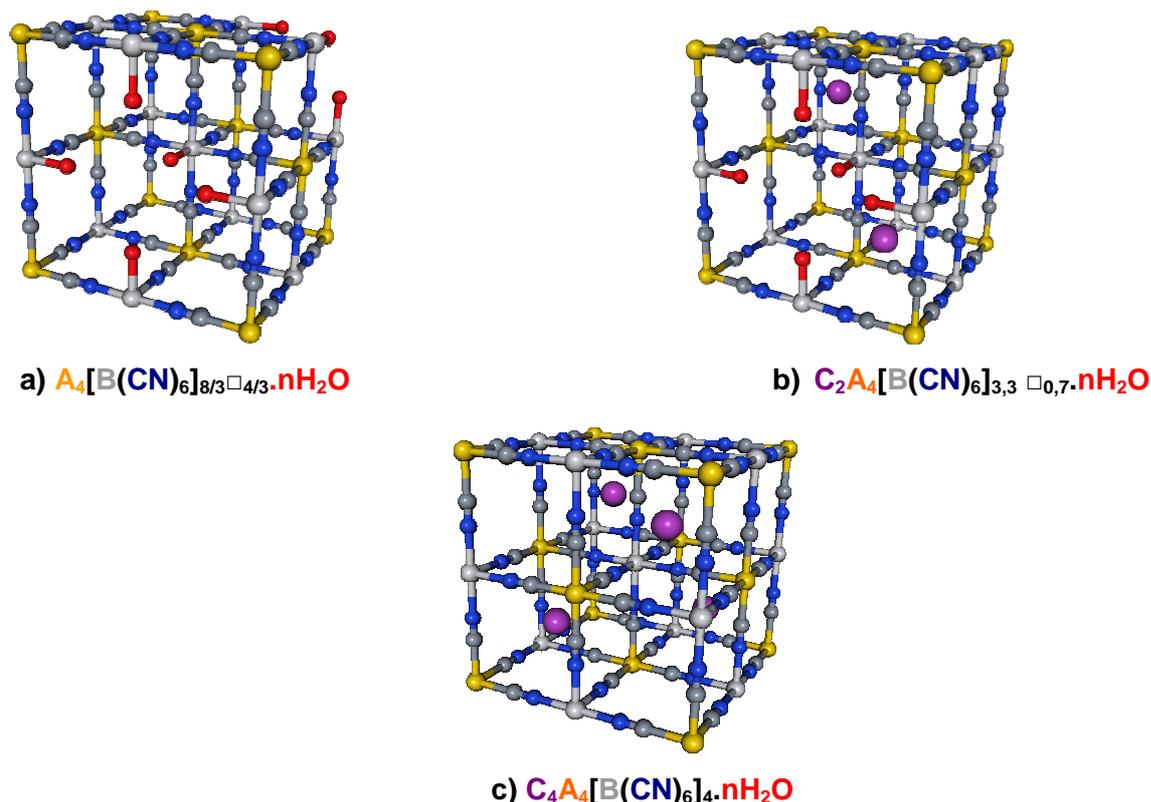


Figure I-2 : Schéma de la structure d'une maille élémentaire d'un analogue du bleu de Prusse avec $p=3$ et $q=2$ pour a) $x=0$, b) $x=2$ et c) $x=4$.

Pour les analogues du bleu de Prusse ayant une structure cubique, les valeurs des paramètres de maille sont comprises entre 9,9 et 10,9 Å.^[5-6] La longueur de la liaison CN reste proche de 1,14 Å et le paramètre de maille reflète les variations des distances A-N et B-C.

En se limitant à la première série des métaux de transition, il est possible d'obtenir, à partir des couples A/B, un grand nombre de composés. En ajoutant à cela la possibilité d'insérer des cations alcalins dans la structure, la chimie des analogues du bleu de Prusse offre une grande variété de compositions chimiques et donc de propriétés.

I.A.2. Propriétés magnétiques des ABP

La flexibilité de la chimie des ABP permet d'élaborer un grand nombre d'ABP présentant des propriétés magnétiques variables. Les propriétés magnétiques des ABP ont fait l'objet de nombreuses études et elles ont été rationalisées grâce au modèle orbitalaire de l'interaction d'échange de Kahn et Briat^[7]. M Verdaguer *et al.*^[8] ont montré qu'en choisissant judicieusement la nature des ions A et B, c'est-à-dire en choisissant judicieusement les orbitales magnétiques, il est possible d'ajuster le nombre et la nature, ferromagnétique ou antiferromagnétique, des chemins d'échange entre les électrons célibataires des centres A et B.

La constante de couplage magnétique J entre les moments magnétiques portés par les centres A et B peut être décrite comme la somme des interactions d'échange et la température de curie T_c est proportionnelle à J d'après l'équation de Néel (équation 2).

$$k.T_c = \frac{Z \cdot |J| \cdot (C_A \cdot C_B)^{1/2}}{N_A \cdot g^2 \cdot \beta^2} \quad (2)$$

Dans cette expression k est la constante de Boltzmann, C_A et C_B les constantes de Curie des ions A et B, N_A la constante d'Avogadro, g le facteur de Landé et β le magnéton de Bohr.

Ainsi, l'évolution de la température de Curie des ABP de formule chimique A^{II}₄(Cr^{III}(CN)₆)_{8/3} en fonction de la nature de A reportée Figure I-3 s'explique au moyen du modèle de Kahn et Briat^[7]. C'est également ainsi qu'un ABP VCr présentant un maximum de chemins d'échange de même nature (antiferromagnétique) et donc la température de Curie la plus élevée a été prédit et synthétisé (376 K)^[9].

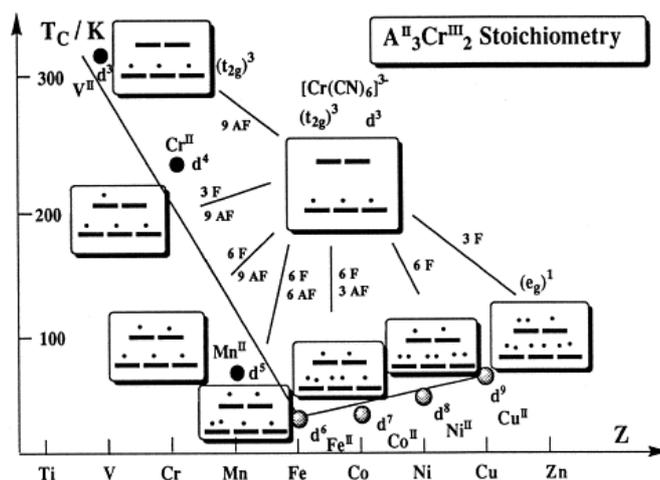


Figure I-3 : Variation de la température de Curie dans la série d'ABP {[A^{II}₄(Cr^{III}(CN)₆)_{8/3}} en fonction de la nature du cation métallique A d'après Verdaguer *et al.*^[8].

I.A.3. Propriétés de commutation des ABP

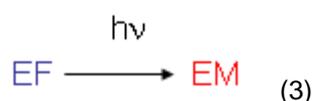
Certains ABP voient leurs propriétés modifiées sous l'action d'un stimulus extérieur (pression, température, excitation lumineuse). Le premier effet de commutation dans un ABP a été mis en

évidence en 1996 par l'équipe de K. Hashimoto^[10a]. Cette équipe a montré l'existence d'un phénomène d'aimantation photo-induite dans un analogue CoFe du bleu de Prusse de composition chimique $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6].6,9H_2O$. Cette découverte a relancé l'engouement pour les analogues du bleu de Prusse. Depuis, des propriétés de commutation ont été mises en évidence dans d'autres ABP: Mn-Fe^[11], Fe-Cr^[12], Co-Os^[13] et de fortes analogies entre les propriétés de commutation des ABP et celles des composés à transition de spin connus depuis plus longtemps ont été mises en évidence.

La commutation sous l'effet de la lumière est particulièrement intéressante pour le stockage de l'information.

I.A.3.a Effet photomagnétique

L'effet photomagnétique correspond à une transformation des propriétés magnétiques sous l'effet de l'irradiation. Avant irradiation, le composé est dans l'état fondamental (EF). Après irradiation, il est piégé dans un état métastable excité présentant des propriétés magnétiques différentes de celles de l'état fondamental (équation 3).



L'effet photomagnétique s'explique au moyen d'un modèle à deux états schématisés sur la Figure I-4.

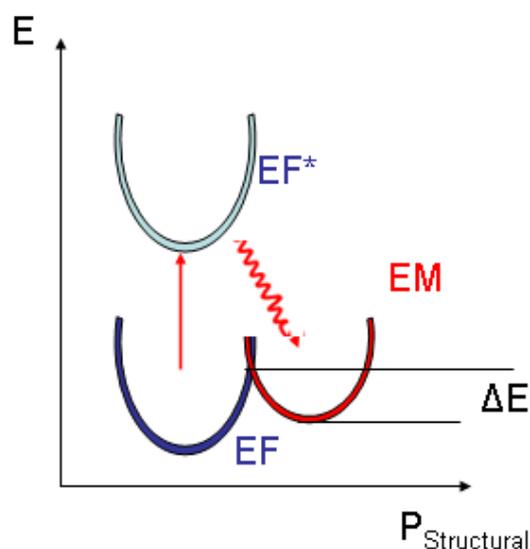


Figure I-4 : Schéma des états impliqués dans le mécanisme de commutation

Sous l'effet de la lumière le système est excité vers un état ($EF^\#$) de même multiplicité de spin qui relaxe plus ou moins directement vers l'état métastable (EM) qui présente une multiplicité de spin différente. Ce dernier est piégé avec une longue durée de vie grâce la barrière énergétique noté ΔE .

Chapitre I : Bibliographie

Cette barrière dépend de l'écart vertical et horizontal entre les puits d'énergie potentielle de l'état métastable et de l'état fondamental. L'écart vertical correspond à l'écart en énergie entre les deux puits d'énergie potentielle. L'écart horizontal correspond à une modification structurale entre les deux états comme une élongation de liaison par exemple.

I.A.3.b Propriétés photomagnétiques des ABP CoFe

Dans les analogues CoFe du bleu de Prusse photomagnétiques, l'état fondamental correspond à l'état $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-Fe}^{\text{II}[10]}$ et l'état métastable excité est l'état $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}$. La Figure I-5 présente la configuration électronique des deux états.

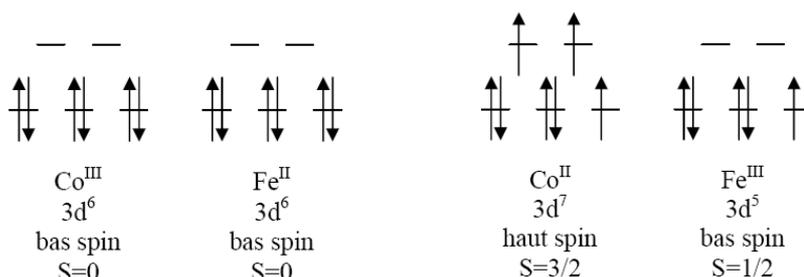


Figure I-5 : Schéma de la levée de dégénérescence et du peuplement des orbitales d des deux centres métalliques dans les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

L'ion fer est toujours Bas-Spin car il est entouré de 6 ligands CN à champs fort. L'ion cobalt est soit Bas Spin soit Haut Spin.

L'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-Fe}^{\text{II}}$ est diamagnétique ($S=0$). Dans cet état la distance cobalt - azote est de 1,91 Å. Un composé majoritairement formé de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ présente une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées avec un paramètre de maille de 9,96 Å^[14].

L'état métastable $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}$ est ferrimagnétique en dessous de 21 K. Dans cet état deux électrons peuplent les orbitales antiliantes e_g^* de l'ion Co^{II} . La longueur de la liaison cobalt - azote, est 2,03 Å. Un composé majoritairement formé de paires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ présente une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées avec un paramètre de maille de 10,28 Å^[15].

Les propriétés photomagnétiques des ABP CoFe dépendent de la nature et de la quantité de cations alcalins insérés dans la structure (Figure I-6).

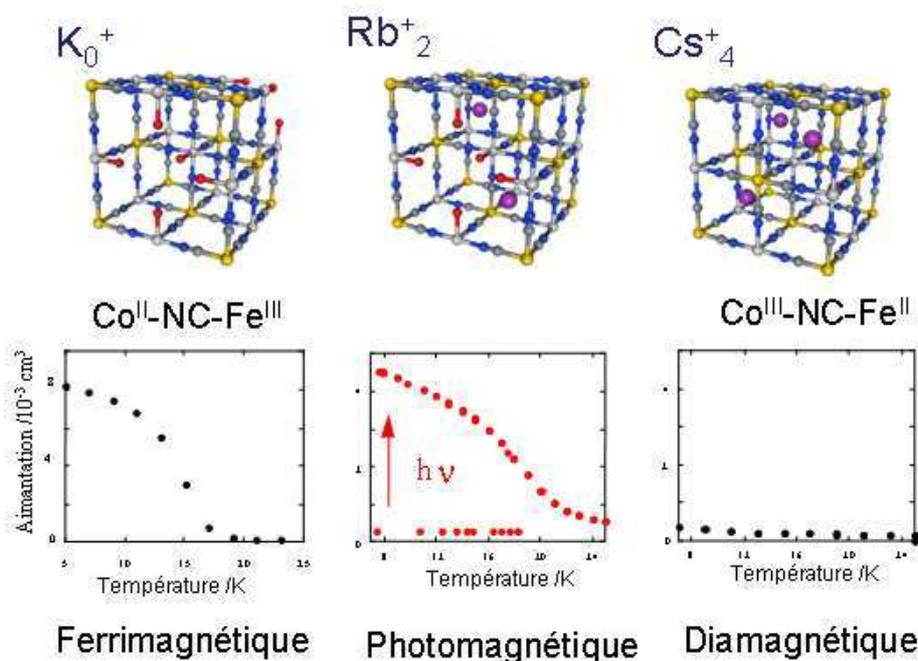


Figure I-6 : Propriétés des ABP CoFe en fonction de la quantité de cation alcalin par maille^[14].

L'analogue CoFe sans cation alcalin ne présente pas d'effet photomagnétique. Il est ferrimagnétique en dessous de $T_c=16$ K. Il est constitué d'ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ et Fe^{III} . Les ions cobalt et fer présentent le même degrés d'oxydation que ceux des précurseurs $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

L'analogue CoFe contenant quatre cations césium par maille de formule chimique $\text{Cs}_4\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est diamagnétique et ses propriétés magnétiques ne changent pas sous l'effet de la lumière. Ce composé est constitué de paires $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$. Le degré d'oxydation des deux métaux ne correspond pas au degré d'oxydation des précurseurs. Il s'est produit un transfert électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ de l'ion cobalt vers l'ion fer au cours de la synthèse. La formation des paires diamagnétiques est due à la modification du potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ lors de la formation du solide^[16]. En effet, l'augmentation du nombre de ligands cyanure, dans la sphère de coordination des ions cobalt, abaisse le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Dans ce composé l'ion cobalt est entouré de six ligands NC et le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ est bien inférieur à celui du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ est l'état stable et l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ est très haut en énergie.

L'analogue CoFe contenant deux cations rubidium par maille est photomagnétique. Avant irradiation le composé est diamagnétique. Après irradiation il est ferrimagnétique en dessous de 21 K et l'état métastable excité relaxe vers l'état fondamental lorsque le composé est chauffé au dessus de 110 K^[17].

Les ions cobalts sont entourés en moyenne de cinq ligands NC et d'un ligand OH_2 . Ce composé avant irradiation est essentiellement constitué de paires diamagnétiques^[14,18] comme l'ABP $\text{Cs}_4\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Cependant comme les deux états $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ sont très proches en

énergie, la lumière induit un transfert de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ et l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ est piégé avec une longue durée de vie^[19].

L'exploitation des propriétés photomagnétiques pour le stockage de l'information nécessite de mettre en forme les composés à l'échelle nanométrique. Une étude a montré qu'en remplaçant 90 % des ions Co^{II} par des ions Zn^{II} diamagnétiques inertes de manière à isoler les paires CoFe photomagnétiques, le composé reste photomagnétique. Les propriétés photomagnétiques persistent bien à l'échelle nanométrique. Cette constatation indique que le phénomène de commutation est intrinsèquement moléculaire^[20]. Il doit être alors possible de mettre en forme ces ABP tout en conservant leurs propriétés photomagnétiques.

I.B. Mise en forme des ABP

Les ABP présentent des propriétés originales de commutation. Pour exploiter ces propriétés dans d'éventuelles applications, il est nécessaire de mettre en forme les ABP à l'échelle nanométrique et d'étudier l'effet de la mise en forme sur leurs propriétés. Une partie importante de la littérature concerne l'élaboration de films par des techniques Langmuir-Blodgett^[21], par électrochimie^[22] ou par dépôt en phase liquide^[23]. Les films obtenus sont en général formés de particules d'ABP dont il est en général difficile de contrôler la taille et la forme. De plus l'application d'un potentiel par électrochimie peut poser problème pour le contrôle des degrés d'oxydation des métaux. Nous nous sommes tournés vers des méthodes permettant de contrôler la taille, la forme et l'organisation des particules. Les principales méthodes présentées dans la littérature permettant d'élaborer des nanoparticules d'ABP consistent soit à contrôler les différents paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ou bien à confiner la croissance des ABP dans des matrices en milieu liquide ou en milieu solide.

I.B.1. Contrôle des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel

Un contrôle de la taille des particules peut être obtenu en contrôlant les paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel. Deux exemples sont présentés ci-dessous.

La co-précipitation en solution aqueuse des précurseurs d'ABP, en présence d'ion césium^[24-25] a permis d'élaborer des nanoparticules de l'ordre 6,7 nm de diamètre en moyenne. Dans le but d'isoler ces particules, elles ont été fonctionnalisées par différents molécules ou polymères comme le PVP (polyvinylpyrrolidone) et le CTA (cetyl trimethyl ammonium).

L'étude des propriétés magnétiques a montré un effet de taille et un effet de la fonctionnalisation. Les courbes d'aimantation Field Cool (FC) et Zero Field Cool (ZFC) de nanoparticule dispersées

dans différents polymères comme le PVP et le CTA (Figure I-7) montrent qu'en fonction de la méthode utilisée pour redisperser les particules, la température du maximum de la courbe d'aimantation ZFC change. Ces variations ont été attribuées à la combinaison des effets de taille et des effets d'interaction interparticules.

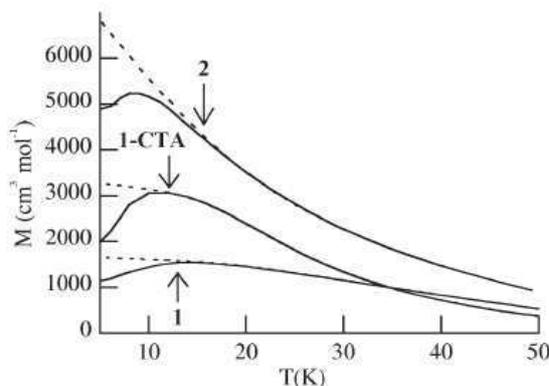


Figure I-7 : Courbes d'aimantation FC/ZFC pour des nanoparticules NiCr dispersées dans différents types de polymères^[24].

Une autre équipe a fait réagir les précurseurs d'ABP dans un sol de silice. Les conditions du milieu réactionnelles conduisent à la formation de particules de 8 à 10 nm. Comme la précipitation des ABP est plus rapide que la condensation de la silice, il est peu probable que le polymère inorganique ait joué un rôle pour contrôler la croissance des particules. Le gel de silice se forme vraisemblablement autour des nanoparticules permettant de les isoler^[26]. Une étude des propriétés magnétiques de ces nanoparticules semble indiquer un comportement superparamagnétique.

I.B.2. Confinement de la croissance

D'autres méthodes souvent rencontrées dans la littérature consistent à faire réagir les deux précurseurs de l'ABP dans une cavité. Cette cavité permet de limiter la croissance des particules d'ABP.

I.B.2.a Confinement en milieu liquide

Des solutions de micelles inverses ou de polymères sont en général utilisées par les auteurs pour confiner la croissance des ABP en milieu liquide.

Les premiers travaux concernant le contrôle de la taille des particules de BP en utilisant des micelles inverses ont été décrits par Mann *et al.*^[27] La méthode consiste à former des micelles contenant les précurseurs de l'ABP en solution aqueuse dans une solution d'hydrocarbure et l'AOT (**Diocetyl sodium sulfosuccinate**) est utilisé comme tensioactif. Ces micelles sont ensuite réunies, permettant aux précurseurs de réagir et de former l'ABP confiné dans une micelle. Cette approche a permis d'obtenir des nano-objets cristallins de tailles contrôlées avec une faible dispersion.

Plusieurs tailles ont ainsi été obtenues selon la concentration des précurseurs. En plus du bleu de Prusse, d'autres analogues ont été synthétisés en utilisant des méthodes comparables par différentes équipes: des ABP CoFe^[28], CrCr^[29] et NiCr^[30].

Ces micelles assurent également l'isolement des particules dans des milieux divers autres que l'eau. L'introduction de ligands au sein des micelles permet de précipiter les nanoparticules. En utilisant comme polymère le para-nitrobenzylpyridine, il a été possible de redisperser par exemple des nanoparticules d'ABP NiCr de 3 nm dans un solvant organique (heptane). Le cliché de microscopie électronique à transmission des nanoparticules d'ABP NiCr ainsi que la distribution en tailles sont présentés Figure I-8.

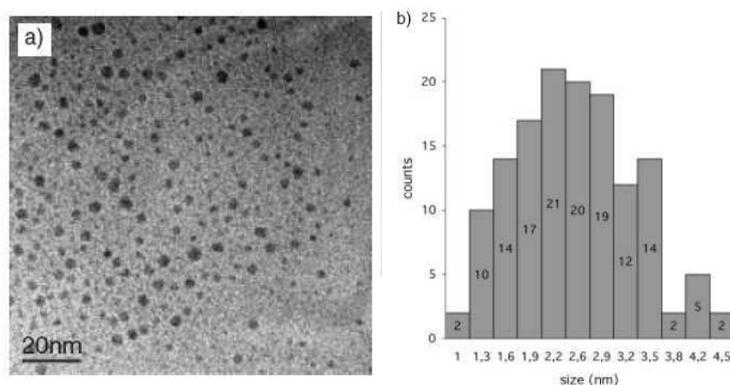


Figure I-8 : a) Image de microscopie électronique à transmission et b) distribution en tailles des particules^[30]

Une autre méthode permettant de contrôler la taille de particules d'ABP consiste à confiner la précipitation des ABP dans des polymères. Les polymères présentent des cavités permettant de limiter la croissance des particules en solution.

Différents polymères ont été utilisés :

-En utilisant la ferritine^[31] des nanoparticules de bleu de Prusse de 5 nm ont été obtenues et des nanoparticules de 8 nm de CoCr ont été obtenues en utilisant une membrane de nafion^[32]. D'autres matrices ont été utilisées comme des polymères biocompatibles^[33,34] comme par exemple le chitosane^[35]. Des études utilisant le PVP ont montré qu'il était possible de stabiliser des particules sphériques de bleu de Prusse dont la taille variait de 10 à 30 nm, selon les concentrations des précurseurs et des polymères^[36].

I.B.2.b Confinement de la croissance dans une matrice solide

La croissance de particules d'ABP a également été confiné dans des matrices solides. Ces méthodes consistent à utiliser la porosité d'un solide comme nanoréacteur pour contrôler la croissance des ABP. Ainsi la taille des nanoparticules dépend de la taille des pores de la matrice poreuse choisie. Les matrices élaborées par voie sol-gel sont les plus utilisées et la chimie du silicium est la plus répandue. La chimie sol-gel offre en effet une grande variété de mise en forme des films^[37], des poudres et des monolithes nanostructurés ou non. Nous présentons quelques méthodes utilisées pour confiner les ABP dans de tels matériaux.

Chapitre I : Bibliographie

I.B.2.b.i Xérogel

Comme l'élaboration de la silice met en jeu des réactions de polymérisation lentes vis-à-vis des réactions de précipitation des ABP, la précipitation confinée de l'ABP dans la porosité de la matrice de silice nécessite le contrôle simultané de ces deux processus de condensation.

Pour permettre de confiner la totalité des nanoparticules, une solution consiste à rendre inerte un des deux précurseurs vis-à-vis de l'autre. L'ion cobalt et le ferricyanure sont introduits dans un sol de silice basique pour former un xérogel de silice contenant des complexes ferricyanures et des ions cobalt hydroxylés. Ce précurseur est réactivé en ajoutant une solution acide. En présence d'ions rubidium dans une solution acide, un composite $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$ contenant deux cations rubidium par maille a été obtenu. Le cliché de microscopie électronique à transmission du nanocomposite est représenté Figure I-9 a. L'étude montre que le nanocomposite présente un effet photomagnétique (Figure I-9 b).

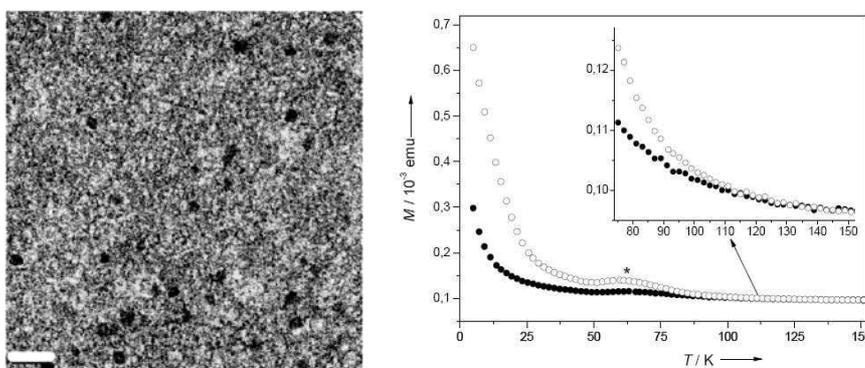


Figure I-9 : a) clichés de microscopie électronique à transmission et b) Courbe d'aimantation avant et après irradiation pour un xérogel RbCoFe@SiO_2 d'après Fornasieri et al^[38].

Cependant les nanoparticules élaborées par cette méthode présente une distribution en taille importante. Afin d'obtenir des nanoparticules présentent une distribution en taille plus étroite, il est possible d'utiliser des oxydes nanostructurés.

I.B.2.b.ii Silice nanostructurée

Une équipe de Montpellier^[39] a mis au point une méthode permettant de confiner les ABP dans des pores de poudre de silice mésoporeuse. Cette méthode consiste à élaborer dans un premier temps une poudre de silice mésoporeuse. Les précurseurs y sont introduits en plusieurs étapes. Pour éviter la formation de particules en surface, la porosité de la silice est fonctionnalisée par un ligand présentant un groupement pyridine permettant de complexer un métal dans la mésoporosité. Ensuite des étapes successives de trempage dans une solution de d'hexacyanométallate et de cation métallique sont effectuées afin de faire croître les particules d'ABP.

Un traitement à l'acide fluorhydrique a été réalisé afin d'éliminer la silice. Le cliché de microscopie électronique à transmission de la dispersion est indiqué Figure I-10.

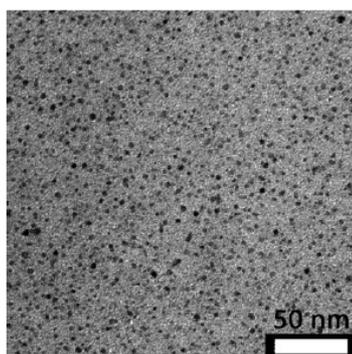


Figure I-10 : Cliché de microscopie électronique à transmission des particules après élimination de l'oxyde de silice.

Le cliché de microscopie électronique à transmission montre que les nanoparticules présentent une faible dispersion en taille. Leur diamètre est de l'ordre de 6 nm en accord avec le diamètre des pores.

Une autre méthode permettant d'élaborer des ABP dans la porosité de silice mésoporeuse consiste à introduire dans la matrice de silice les ions cobalt par échange d'ion entre le CTAB utilisé comme agent structurant et les ions cobalt. Après une étape de séchage, la silice contenant les ions cobalt est introduite dans une solution de ferricyanure. Cette méthode a permis d'obtenir des nanocomposites $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$. Les mesures d'aimantation Field Cool (FC) et Zero Field Cool (ZFC) de ce nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$ ainsi que celle de l'ABP obtenu sous forme de poudre ont été réalisées. Ces mesures sont présentées Figure I-11.

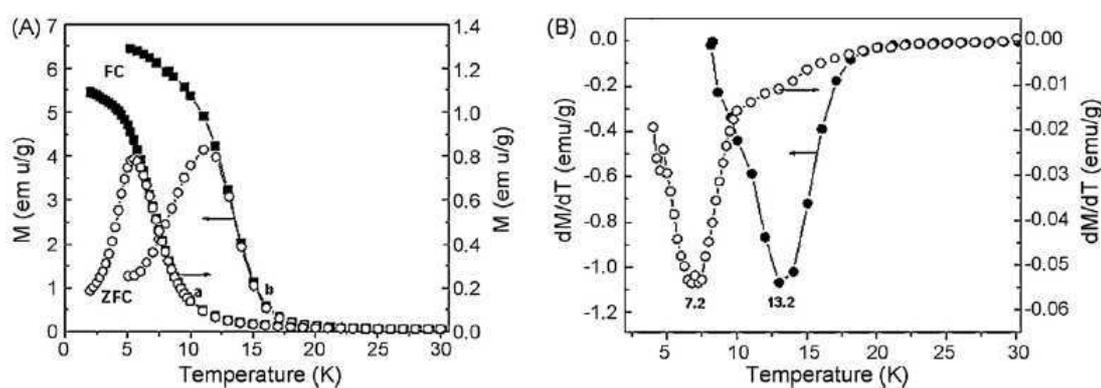


Figure I-11 : a) Courbes d'aimantation FC/ZFC pour le nanocomposite (-○-) $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$ et (-■-) l'ABP CoFe obtenu sous forme de poudre d'après Vo^[40].

Les courbes d'aimantations FC/ZFC et la dérivée de l'aimantation de l'ABP obtenu sous forme de poudre et le nanocomposite ne présentent pas la même allure. Le maximum de la courbe d'aimantation ZFC et le minimum de la dérivée de l'aimantation pour le nanocomposite sont atteints pour des températures plus basses que pour l'ABP obtenu sous forme de poudre.

I.B.3. Discussion

L'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques propres aux nanoparticules nécessite que les particules soient suffisamment isolées. Les particules sont souvent en interaction ce qui complique l'étude de l'effet de la mise en forme (taille, forme, organisation) sur les propriétés.

Un moyen pour isoler les particules d'ABP est d'entourer les particules d'une matrice. Cependant le confinement des particules dans une micelle ou dans une matrice polymère en solution nécessitent l'utilisation de solvant autre que l'eau. Or les propriétés photomagnétiques des analogues du bleu de Prusse sont extrêmement sensibles à toute modification des conditions de synthèse. L'utilisation d'un oxyde de silice mésostructuré, permet de confiner les particules d'ABP sans ajouter de solvant autre que l'eau et la silice est chimiquement inerte. C'est la mise en forme que nous avons choisie.

I.C. **Elaboration de silice mésoporeuse par le procédé sol-gel**

Les silices mésoporeuses sont élaborées par voie sol-gel en présence d'un agent structurant.

Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'oxydes métalliques à partir de précurseurs moléculaires en solution dans des conditions de chimie douce. Il offre des possibilités exceptionnelles de mise en forme. A l'échelle macroscopique la transition sol-gel permet d'élaborer des films par dépôts, des fibres par extrusion et des blocs.

Une nanostructuration est obtenue en ajoutant au sol un agent structurant. Il s'agit d'une molécule ou d'un polymère amphiphile qui a la particularité de former des phases lyotropes^[41] qui induisent la nanostructuration de l'oxyde.

I.C.1. **Procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel^[39] permet d'élaborer des oxydes à partir de précurseurs moléculaires en solution aqueuse ou organique à température ambiante. Les différentes étapes impliquées dans le procédé sol-gel sont présentées Figure I-12.

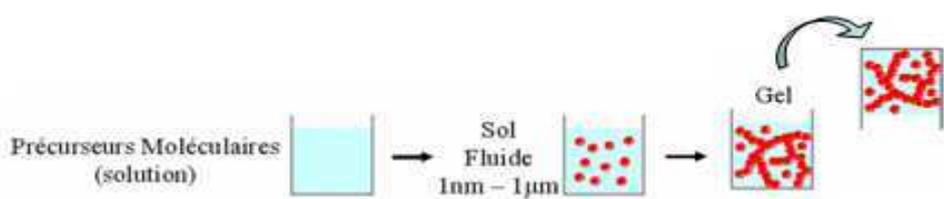


Figure I-12 : Etat du système au cours des différentes étapes mises en jeu dans le procédé sol-gel.

Le procédé sol-gel met en jeu les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation de l'oxyde. A partir d'alcoxydes de silicium, l'hydrolyse est une réaction de substitution des ligands OR par des ligands hydroxo (Figure I-13).

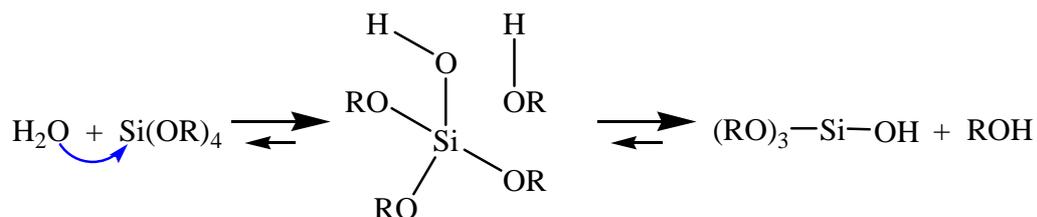


Figure I-13 : Réaction d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium.

Cette étape conduit à la formation des groupements silanols et rend les précurseurs réactifs vis-à-vis des réactions de condensation.

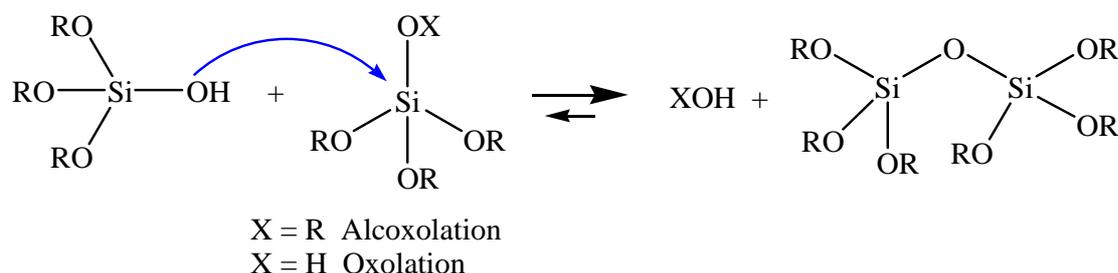


Figure I-14 : Réaction de condensation des précurseurs hydroxylés.

Les réactions de condensation (Figure I-14) sont des réactions de substitution nucléophile conduisant à la formation de ponts oxo entre les atomes de silicium pour former des oligomères ou des particules. Ces oligomères ou particules dans le solvant forment une suspension appelée le sol.

Les réactions de condensation se poursuivent et les oligomères ou particules croissent. Lorsque les particules ou oligomères atteignent une taille suffisamment importante, le seuil de percolation est atteint et le sol se transforme en gel. Ce dernier occupe le volume de la solution initiale. Le solvant est alors pris au piège dans le réseau polymérique de manière à obtenir un système bi-phasique solide/liquide : le gel. Au moment de la gélification, la viscosité du milieu devient infinie.

Une fois le gel formé, les réactions de condensation se poursuivent tant qu'il y a des groupements hydroxo réactifs. Les réactions de condensation contribuent à la densification et au durcissement du gel. Cette étape est appelée étape de vieillissement.

I.C.2. Procédé sol-gel et mise en forme macroscopique

Le procédé sol-gel permet une grande variété de mise en forme illustrées par la Figure I-15.

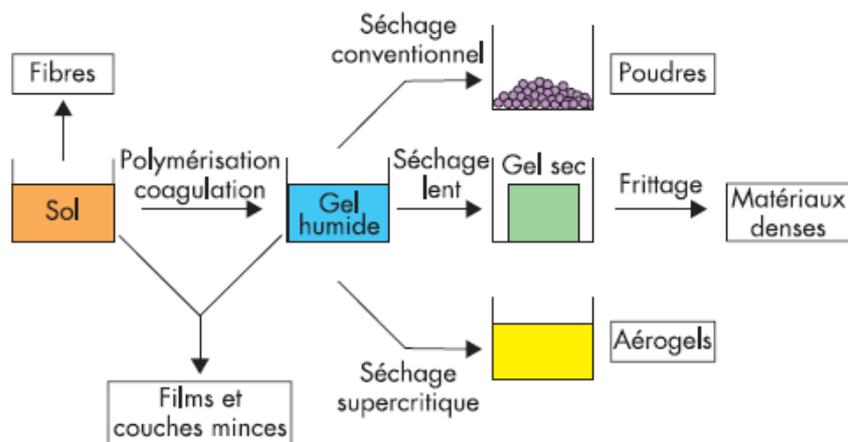


Figure I-15 : Mises en forme des matériaux via le procédé sol-gel.

Des fibres peuvent être formées à partir du sol par extrusion. Un dépôt du sol sur un support permet d'obtenir des films utilisables comme revêtements. L'étape de séchage est critique pour la mise en forme. Lorsque le séchage est suffisamment lent, la contraction du réseau inorganique est plus rapide que l'évaporation du solvant. Ces conditions permettent l'obtention de monolithes denses. Lorsque l'évaporation du solvant est rapide, le liquide présent dans les pores est remplacé par l'air et la création de cette nouvelle interface crée des tensions internes extrêmement fortes qui conduisent à la formation de craquelures. Un séchage rapide à l'air ou à l'étuve conduit à la formation de poudres. Un séchage en condition «super critique» conduit à la formation d'un aérogels très poreux.

I.C.3. Procédés sol-gel et mise en forme microscopique

Comme le procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en solution à température ambiante, il est possible d'introduire, en même temps que les précurseurs inorganiques, un agent structurant (tensioactif molécule ou polymère amphiphile). Il s'auto-organise en micelles au cours de la polymérisation inorganique pour former un matériau hybride^[47] organique-inorganique nanostructuré.

Un schéma des étapes de la formation d'un matériau mésoporeux est représenté Figure I-16.

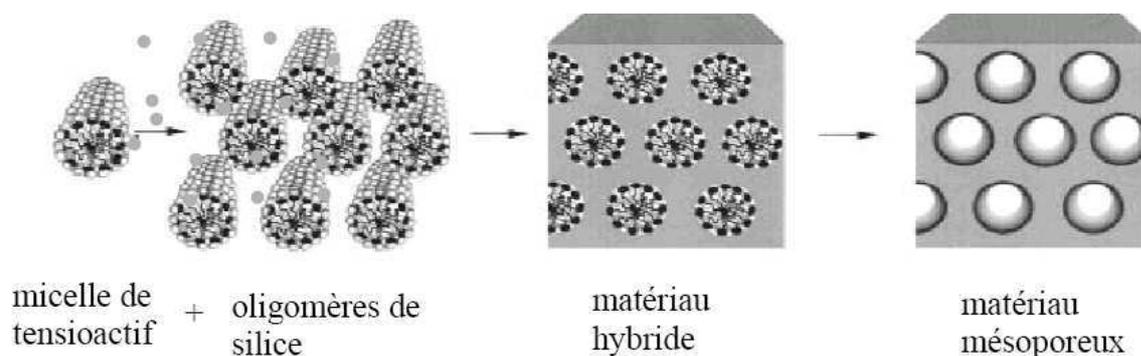


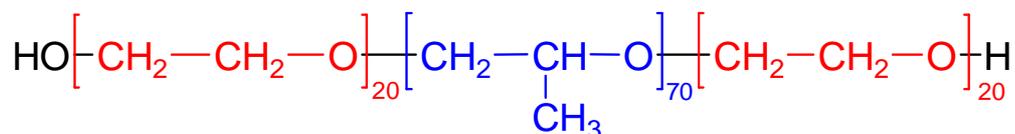
Figure I-16: Formation d'un matériau mésoporeux.

Pour obtenir l'oxyde mésoporeux, l'agent structurant est éliminé afin de libérer les pores.

Il existe différentes voies d'élaboration de silices mésoporeuses. Deux méthodes pionnières sont souvent utilisées.

Une première méthode reportée en 1992 par des chercheurs du groupe Mobil Oil^[42-43] consiste à élaborer un oxyde de silice mésoporeux à partir de silicate de sodium en milieu basique en utilisant le CTAB (cetyltriméthylammoniumbromide $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br]$) comme agent structurant. Lorsque la quantité d'agents structurants est bien ajustée, il est possible d'obtenir des poudres de silice mésoporeuse présentant une structure 2D Hexagonal dont le diamètre des pores est de l'ordre de 2 nm.

Plus tard en 1994, un groupe de Santa Barbara, en Californie, a synthétisé une poudre présentant une nanostructuration similaire aux pores plus larges en employant comme agent structurant un copolymère non ionique en solvant organique dans des conditions acides^[44]. Le copolymère utilisé est un copolymère tribloc de la famille des Pluronic. Ce copolymère tribloc est constitué de deux extrémités hydrophiles et d'un cœur hydrophobe: *Poly(éthylène glycol)₂₀-poly(propylène glycol)₇₀-poly(éthylène glycol)₂₀* - (PEO)₂₀(PPO)₇₀(PEO)₂₀. Il a une masse molaire de (Mw) 5800 g.mol⁻¹. La formule chimique du P₁₂₃ est indiquée ci-dessous.



La possibilité de combiner mise en forme macroscopique et mise en forme microscopique multiplie les possibilités de mises en forme. Il est ainsi possible d'élaborer des poudres, films, monolithes nanostructurés.

La mise en forme la plus judicieuse pour exploiter les propriétés photomagnétiques des ABP est l'élaboration de films. Cependant, l'élaboration de films nécessite la mise en œuvre de techniques de caractérisation spécifique et la quantité de matière obtenue peut poser problème pour l'étude des propriétés photomagnétiques par exemple.

L'élaboration de poudres nanostructurées permet d'obtenir des quantités de matière suffisantes pour les caractérisations. Cependant les poudres présentent un rapport surface/volume important qui risque de favoriser la formation d'ABP à la surface de la silice.

Le monolithe mésoporeux, nous est apparu être la mise en forme la mieux adaptée pour caractériser le nanocomposite et étudier les propriétés photomagnétiques. Il peut être également permettre d'orienter le monolithe dans un champ magnétique externe.

I.C.4. Obtention d'un monolithe mésoporeux

Il existe dans la littérature différentes méthodes permettant d'élaborer des monolithes mésoporeux. L'équipe de Chmelka^[45] a proposé une méthode permettant d'obtenir un monolithe mésoporeux de silice présentant une bonne organisation hexagonale. Un gel de silice acide a été élaboré à partir d'un précurseur de silice TEOS (tétraéthylorthosilicate) en présence d'un agent structurant de la famille des Pluronic le copolymère tri bloc (F_{127}) solubilisé dans de l'éthanol. Après une étape de vieillissement de 6 semaines à température ambiante. Cette équipe a obtenu un monolithe mésoporeux hexagonal de 2,5 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

Plus tard l'équipe de Zhao^[46] a modifié cette méthode en ajoutant un liquide parafilm sur le gel de silice obtenu à partir du précurseur TEOS et de l'agent structurant le copolymère P_{123} , un liquide parafilm. Ensuite le monolithe a été séché dans une étuve à 60-80°C, cette étape a permis de réduire la durée de vieillissement à 8 h.

L'équipe de El Safty^[47] a élaboré un monolithe présentant une nanostructuration hexagonal et cubique à partir de TMOS (tétraméthylorthosilicate) en ajustant la quantité de copolymère P_{123} . Une étape de séchage sous vide est ensuite effectuée pour éliminer le plus rapidement possible le méthanol.

Un monolithe de 1 cm de diamètre est ainsi élaboré. Ce monolithe est représenté sur la Figure I-17.

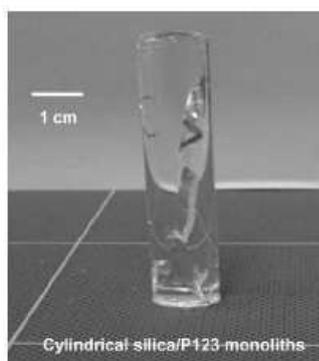


Figure I-17 : Image d'un monolithe P_{123}/Si obtenu selon la méthode El Safty^[47c].

Pour libérer les pores et obtenir un monolithe mésoporeux, un traitement thermique est effectué.

Quelque soit la méthode d'élaboration du monolithe utilisée, le monolithe devient opaque après traitement thermique. Ceci est dû à la formation de microcraquelures à l'intérieur du monolithe de silice.

I.D. Objectif de la thèse :

L'objectif de ce travail de recherche consiste à élaborer une méthode pour mettre en forme les analogues du bleu de Prusse photomagnétiques à l'échelle nanométrique et à étudier les effets d'une telle mise en forme sur les propriétés photomagnétiques des ABP.

Notre démarche a consisté à élaborer dans un premier temps un monolithe mésoporeux de silice contenant des ions cobalt. Pour élaborer un tel monolithe, nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par El Safty et al^[47]. Nous avons adapté la méthode de manière à introduire au cours de l'élaboration du monolithe un précurseur de l'ABP CoFe. Les conditions de synthèse ont été optimisées afin d'améliorer l'organisation du monolithe.

Le second précurseur de l'ABP CoFe est introduit par capillarité dans la porosité du monolithe mésoporeux. Pour élaborer un nanocomposite SiO₂/ABP CoFe photomagnétique, il est nécessaire de trouver une méthode d'imprégnation permettant de contrôler la quantité de cations alcalins s'insérant dans la maille élémentaire d'un ABP.

Le manuscrit est composé de trois chapitres :

I - Une première partie présente l'optimisation des conditions d'élaboration d'un monolithe mésoporeux hexagonal contenant des ions cobalt. L'influence de paramètre de synthèse comme la température, la quantité d'espèces volatiles, le rapport Co/Si et le rapport P₁₂₃/Si sur l'organisation du monolithe mésoporeux de silice a été étudiée.

II - Une deuxième partie présente l'élaboration d'un traitement thermique permettant d'éliminer le copolymère P₁₂₃ et de libérer les pores. Le comportement des ions cobalt durant ce traitement thermique a été étudié. Puis nous avons déterminé les conditions chimiques permettant d'élaborer un ABP dans la porosité du monolithe et de contrôler la stœchiométrie des particules d'analogues du bleu de Prusse afin de maîtriser les propriétés magnétiques de ces analogues. Nous avons également cherché à étendre cette méthode d'élaboration à d'autres analogues du bleu de Prusse.

III - Une troisième partie présente l'étude des propriétés photomagnétiques et magnétiques des nanocomposites SiO₂/ABP. Nous avons procédé par étapes pour surmonter certaines difficultés. Nous nous sommes intéressés à un nanocomposite paramagnétique SiO₂/ABP CoCo, puis nanocomposite ferrimagnétique ou ferromagnétique et enfin un nanocomposite photomagnétique.

Références

- ¹ Anonyme, *Miscellanea berlinensia ad incrementum scientiarum* (Berlin) **1710**, 1,277.
- ² V. Escax, Thèse de l'Université Paris VI, Paris, **2002**.
- ³ a) J. F. Keggin, F. D. Milles, *Nature* **1936**, 137, 577; b) A. Ludi, H. U. Güdel, *Struct. Bond*, Springer, Berlin 1973, 1; c) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704.
- ⁴ H.J. Busel, A. Ludi, W. Petter et D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1299.
- ⁵ D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8358.
- ⁶ J.-D. Cafun, Thèse de l'Université Paris-Sud, **2009**.
- ⁷ a) O. Kahn, B. Briat *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 72,268. b) O. Kahn *Molecular Magnetism* **1993**
- ⁸ M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier et F. Villain, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 190, 1023.
- ⁹ a) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P.Veillet, M,Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701 ; b) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397.
- ¹⁰ a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704. b) M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698.
- ¹¹ a) S. Ohkoshi, H. Tokoro, et K. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev*, **2005**, 249, 1830. b) W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto et S. I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8590.
- ¹² a) E. Coronado, M. C. Giménez-López, T. Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Segura, V. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner et M. Paz-Pasternak. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15519.
- ¹³ C. Avendano, M. G. Hilfiger, A. Prosvirin, C. Sanders, D. Stepien et K. R. Dunbar *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13123.
- ¹⁴ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648.
- ¹⁵ V. Escax, A.Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret et M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763.
- ¹⁶ J. D. Cafun, G. Champion, M. A. Arrio, C. C. Cartier dit Moulin et A. Bleuzen *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11552.
- ¹⁷ a)O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*,**1999**, 38, 4405; b) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit moulin, F. Villain, A. Goujon, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12536; c) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678.
- ¹⁸ A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 14, 115.
-

Chapitre I : Bibliographie

- ¹⁹ C. Cartier dit Moulin, J-D Cafun, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1287.
- ²⁰ J.-D. Cafun, L. Londinière, E. Rivière et A. Bleuzen *Inorganica chimica Acta* **2008**, 361, 3555.
- ²¹ a) J. T. Culp, J. H. Park, D. Stratakis, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10083; b) N. Bagkar, R. Ganguly, S. Choudhury, P. A. Hassan, S. Sawant et J. V. Yakhmi, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1430 ; c) D. M. De Longchamp et P. T. Hammond, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 224 ; d) R. Y. N. Gengler , L. M. Toma , E. Pardo , F. Lloret , X. Ke, G. Van Tendeloo, D. Gournis et P. Rudolf *small*, **2012**, 8, 2532.
- ²² a) A. Johansson, E. Widenkvist, J. Lu, M. Boman et U. Jansson *Nano Lett*, **2005**, 5, 1603; b) P. Zhou, D. Xue, H. Luo et X. Chen, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 845; c) A. Goux, J. Ghanbaja, A. Walcarius *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 6601.
- ²³ a) D. M. Pajerowski, M. J. Andrus, J. E. Gardner, E. S. Knowles, M. W. Meisel et D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4058. b) F. A. Frye, D. M. Pajerowski, J.-H. Park, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5706.
- ²⁴ D. Brnzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stéphan, A. Gloter et T. Mallah, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2593.
- ²⁵ D. Brnzei, L. Catala, G. Rogez, A. Gloter, T. Mallah, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361,3931.
- ²⁶ J. G. Moore, E. J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal, A. E. Stiegman, *Ang. Chemie-International Edition* **2003**, 42, 2741.
- ²⁷ S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin et S. Mann, *Nano Lett* ,**2002**, 2, 225.
- ²⁸ H. Liu, X. Du, P. Gao, J. Zhao, J. Fang et W. Shen, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **2010**, 322, 572.
- ²⁹ S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin et S. Mann, *Nano Letters* **2002**, 2, 225
- ³⁰ L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, E. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Advanced Materials* **2003**, 15, 826.
- ³¹ J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 6983.
- ³² W. Kosaka, M. Tozawa, K. Hashimoto, S. I. Ohkoshi, *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, 9, 920.
- ³³ N. Gálvez, P. Sánchez, J.M. Domínguez-Vera, *Dalton Trans.* **2005**, 15, 2492.
- ³⁴ Y. Guari, J. Larionova, K. Molvinger, B. Folch et C. Guérin, *Chem. Commun.* **2006**, 24, 2613.
- ³⁵ B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, K. Molvinger, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi et C. Guérin *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 12760.
- ³⁶ T. Uemura, M. Ohba, S. Kitagawa, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 7339.
- ³⁷ BRINKER C.J. SCHERER G.W Sol-Gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press New York.
- ³⁸ G. Fornasieri, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7750.
-

- ³⁹ R. Mouawia, J. Larionova, Y. Guari, S. Oh, P. Cook, E. Prouzet, *New J. Chem.*, **2009**, 29, 2449.
- ⁴⁰ V. Vo, N. Van Minh, H. Ik Lee, J. M. Kim, Y. Kim, S.J. Kim, *Mater. Research Bulletin*, **2009**, 44, 78.
- ⁴¹ G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau et J. Patarin *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- ⁴² C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck *Nature*, **1992**, 359, 710.
- ⁴³ 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, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- ⁴⁴ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548. b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
- ⁴⁵ N. A. Melosh, P. Davidson et F. B. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 823.
- ⁴⁶ H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, D. Zhang, Y. Yan, B. Tu et D. Zhao, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 536.
- ⁴⁷ a) S. El-Safty, *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, 369. b) S. A. El Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 384; c) S. A. El-Safty, T. Hanaoka et F. Mizukami *Acta Materialia*, **2006**, 54, 899.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

II.A. Optimisation de la synthèse	25
II.A.1 Synthèse et caractérisation du monolithe de départ.....	25
II.A.1.a Synthèse.....	25
II.A.1.b Caractérisation	27
II.A.2 Effet du "vieillissement du sol"	30
II.A.2.a Effet de la température et du temps de vieillissement du sol.....	30
II.A.2.b Bilan.....	32
II.A.3 Effet de l'épaisseur du monolithe	33
II.A.4 Effet du "vieillissement du gel"	35
II.A.4.a Influence de la température de vieillissement du gel	36
II.A.4.b Influence du temps de vieillissement du gel.....	38
II.A.5 Effet du taux d'humidité.....	41
II.A.6 Bilan	44
II.B. Extension de la synthèse optimisée	45
II.B.1 Influence du rapport P_{123}/Si	46
II.B.2 Influence du rapport Co^{2+}/Si	49
II.B.3 Extension à d'autres cations métalliques.....	52
II.C. Bilan	53
Références	54

Au cours de la présentation bibliographique, nous avons vu que l'organisation de la silice dépendait de plusieurs facteurs expérimentaux. Pour comprendre l'influence de chacun de ces paramètres sur l'organisation du monolithe, nous les avons fait varier les uns après les autres. Nous présentons dans cette partie la synthèse du monolithe de départ, puis différents facteurs physico-chimiques et nous étudions l'effet de ces paramètres de synthèse sur l'aspect et la structuration du monolithe.

L'organisation de la silice a été étudiée en couplant deux techniques : la diffraction des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique en transmission.

II.A. Optimisation de la synthèse

II.A.1 Synthèse et caractérisation du monolithe de départ

II.A.1.a Synthèse

La synthèse permettant d'obtenir un monolithe de 30 mm de diamètre et de 16 mm d'épaisseur a été adaptée d'une procédure publiée par El Safty et ses collaborateurs^[1]. Le monolithe de silice synthétisé par El Safty présente une organisation hexagonale et ne contient pas d'ions cobalt. Pour satisfaire nos exigences, nous avons ajouté des ions cobalt(II) au mélange réactionnel afin d'élaborer un monolithe contenant un rapport molaire Co^{2+}/Si de 1% présentant une structure hexagonale. Le rapport massique $\text{P}_{123}/\text{TMOS}$ utilisé par El Safty et al a été conservé.

Les différentes étapes de la synthèse que nous avons mises au point sont décrites sur le schéma II-1.

Dans la synthèse de départ, 3875 μL (soit 4 g, 26,28 mmol) de tétraméthylorthosilicate (TMOS) et 2,4 g de copolymère tri-bloc P_{123} sont introduits dans un pilulier en polypropylène de 15 mL et 30 mm de diamètre. Le P_{123} se présente, à température ambiante, sous la forme d'une pâte extrêmement visqueuse. Il est donc nécessaire de le chauffer dans un bain-marie à 55°C de manière à le solubiliser dans le TMOS. Cette solution est ensuite refroidie à

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

température ambiante (Etape 1).

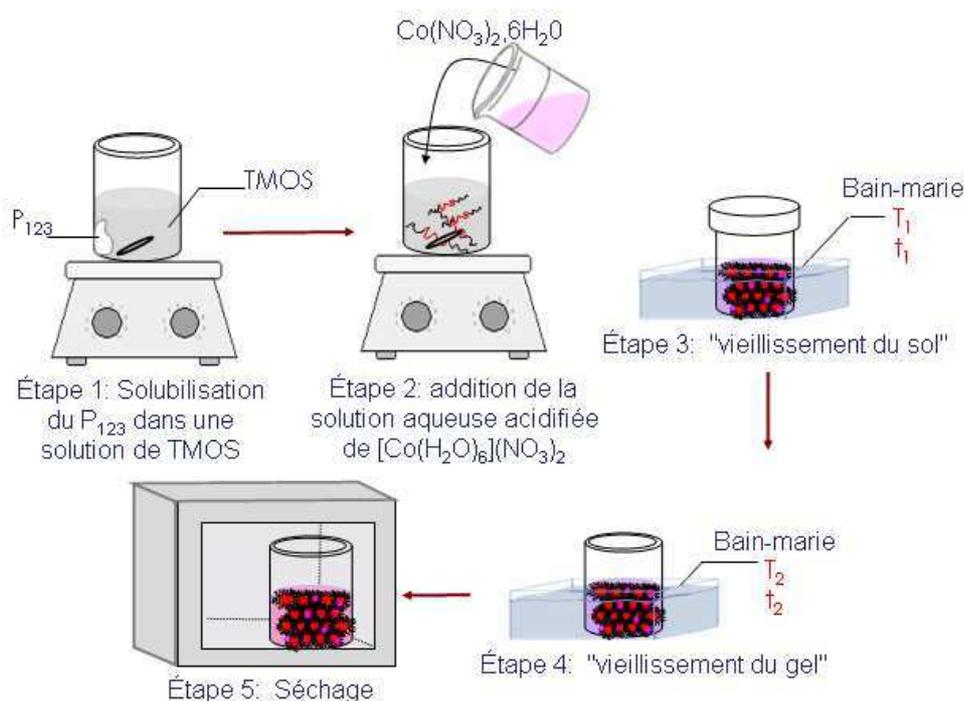


Schéma II-1 : Etapes de synthèse mises en œuvre pour l'élaboration du monolithe de départ.

La polymérisation de la silice est initiée par ajout d'une solution aqueuse acide contenant des ions cobalt(II). Cette solution a été obtenue par solubilisation de nitrate de cobalt(II) hexahydraté (80 mg, 0,275 mmol) dans 2 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique avec un pH de 1,4.

Ces deux solutions sont, ensuite, rapidement mélangées sous agitation à température ambiante. Une solution rose est ainsi obtenue. Elle s'accompagne d'un important dégagement de chaleur et de méthanol indiquant le début de la polymérisation inorganique (Etape 2).

Le pilulier est ensuite fermé. Cette action va ralentir l'évaporation des espèces volatiles présentes dans le milieu. Puis, le sol est ensuite placé dans un bain-marie à une température T₁ que nous appellerons température de "vieillessement du sol" pendant un temps t₁ nommé temps de "vieillessement du sol" (Etape 3). Le bouchon est, ensuite, retiré pour permettre une évaporation plus rapide des espèces volatiles. Le pilulier ouvert est transféré dans un second bain-marie (Etape 4) dont la température T₂ est appelée température de "vieillessement du gel" pendant un temps t₂ appelé, par la suite, temps de "vieillessement du gel". C'est au cours de cette étape que le sol se transforme en gel. Le monolithe formé, est placé une nuit à l'étuve à 80°C (Etape 5).

La synthèse décrite, nous pouvons modifier un à un les paramètres de synthèse et ainsi étudier leurs effets sur l'organisation de la silice :

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

- temps et température de "vieillissement du sol" t_1 et T_1 ,
- temps et température de "vieillissement du gel" t_2 et T_2 ,
- épaisseur du monolithe,
- taux d'humidité

Dans un premier temps ces paramètres ont été fixés pour obtenir un monolithe de départ que nous nommons **mono-dép**. Les paramètres utilisés pour obtenir le monolithe **mono-dép** sont rassemblés dans le Tableau II-1.

Température de vieillissement du sol T_1	23°C
Temps de vieillissement du sol t_1	0 min
Température de vieillissement du gel T_2	23°C
Temps de vieillissement du gel t_2	1 semaine
Epaisseur de monolithe	16 mm
Rapport Co^{2+}/Si molaire	0,01
Rapport $\text{P}_{123}/\text{TMOS}$ massique	0,6

Tableau II-1: Paramètres de synthèse permettant d'obtenir le monolithe de départ mono-dép.

II.A.1.b Caractérisation

Ce mode opératoire conduit à la formation d'un monolithe rose de 30 mm de diamètre et de 16 mm d'épaisseur.

Nous constatons que l'aspect du monolithe est variable et dépend de paramètres que nous ne maîtrisons pas totalement : pour un même protocole de synthèse, des monolithes plus ou moins fragmentés sont produits. Les photographies, d'un monolithe non fragmenté et les morceaux d'un monolithe fragmenté, sont reportées sur la Figure II-1.



Figure II-1: Photographies de différents monolithes de départ mono-dép obtenus en utilisant le même protocole.

a) monolithe de départ non fragmenté

b) monolithe de départ fragmenté

L'organisation à l'échelle nanométrique du monolithe est, ensuite, étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles puis par microscopie électronique en transmission.

Pour la diffraction des rayons X aux petits angles sur poudre, le monolithe a été broyé et introduit dans un capillaire en verre de 1,5 mm de diamètre (Annexe III.b). Le

diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure II-2.

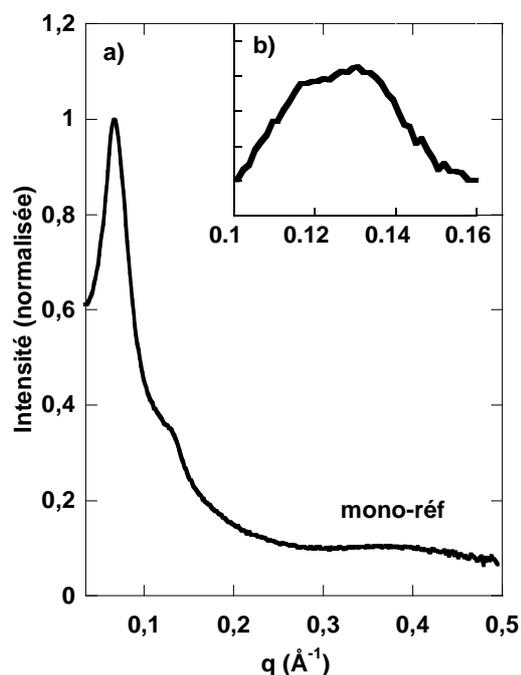


Figure II-2 : a) Diffractogramme des rayons X aux petits angles sur poudre du monolithe mono-dép.
 b) Agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X aux petits angles du monolithe sur la zone $[0,1 - 0,16] \text{\AA}^{-1}$ après soustraction de la ligne de base.

Le diagramme de diffraction des rayons X présente plusieurs pics de diffraction. Le premier pic très intense montre que le monolithe est organisé. A sa base, des pics de diffraction se confondent pour former un épaulement dans la zone $[0,1 - 0,16] \text{\AA}^{-1}$. Pour mieux les distinguer, une soustraction de la ligne de base puis un grossissement de la zone $[0,1 - 0,16] \text{\AA}^{-1}$ ont été effectués (Figure II-2b). Après cette opération, deux pics à $0,118 \text{\AA}^{-1}$ et à $0,130 \text{\AA}^{-1}$ sont visibles.

L'indexation des pics a été réalisée pour déterminer l'organisation du monolithe. En effet, les rapports des positions des pics indiqués dans le Tableau II-2, correspondent aux rapports attendus pour une structure hexagonale 2D ($p6mn$) dont le paramètre de maille est de $10,6 \pm 0,3$ nm.

Pic de diffraction	Position du pic ($q \pm 0,005 \text{\AA}^{-1}$)	Indexation
1 ^{er} pic	0,068	10
2 ^{ème} pic	0,118	11
3 ^{ème} pic	0,130	21

Tableau II-2 : Position et attribution des pics de diffraction des rayons X aux petits angles pour le monolithe de départ mono-dép.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Pour mieux visualiser l'organisation à l'échelle nanométrique du monolithe de silice, une étude par microscopie électronique en transmission (Annexe V.a) a été effectuée. Deux clichés représentatifs de l'ensemble du monolithe de départ **mono-dép** sont présentés sur la Figure II-3.

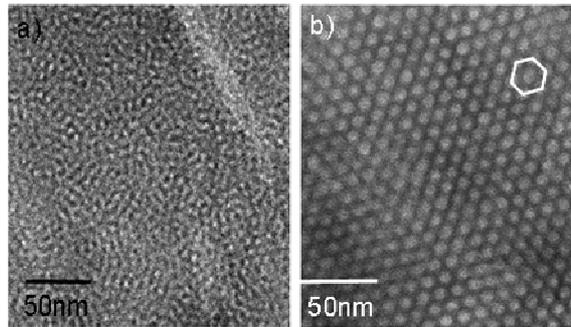


Figure II-3: Images de microscopie électronique en transmission de coupes microtomées représentatives du monolithe de départ mono-dép

- a) zone présentant une organisation vermiculaire
- b) zone présentant une organisation hexagonale 2D ($p6mm$)

Le cliché de microscopie électronique en transmission reporté sur la Figure II-3a présente des zones sombres. Ces zones correspondent aux parois de silice. Les tâches plus claires correspondent aux micelles de forme cylindrique du copolymère P_{123} . L'organisation du copolymère ne présente pas d'ordre à longue distance. Cependant, ces micelles présentent toutes le même diamètre soit $7,22 \pm 0,8$ nm. Ces micelles cylindriques, sans ordre à grande distance, forment une phase dite vermiculaire. Des micelles de $9,2 \pm 0,6$ nm de diamètre, visibles sur la Figure II-3b, sont alignées les unes par rapport aux autres. Elles forment une structure hexagonale (indiquée en blanc) sur l'ensemble du cliché.

Les clichés de microscopie électronique en transmission permettent de montrer que ce monolithe présente un mélange de phases : une phase vermiculaire et une phase hexagonale.

Ces premières données montrent que ce mode opératoire permet d'obtenir un monolithe organisé présentant un mélange de phases. Afin d'améliorer cette organisation, nous devons rechercher les conditions expérimentales conduisant à l'auto-organisation du P_{123} souhaitée. Or, l'auto-organisation du P_{123} est régie par ses interactions avec les différentes espèces constituant le sol. Les réactions d'hydrolyse – condensation permettant d'élaborer un tel matériau sont sous contrôle cinétique. Si nous modifions un des paramètres de synthèse présentés page 26, la composition du sol à un instant t change et par conséquent, son interaction avec le P_{123} change. Ce qui peut affecter l'organisation et l'aspect final du matériau.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Nous avons modifié ces paramètres, un par un, afin d'optimiser les conditions de synthèse et obtenir une unique phase.

II.A.2 Effet du "vieillessement du sol"

Après l'ajout d'acide (Etape 2), la température du pilulier augmente rapidement et le dégagement de méthanol est important entraînant une modification rapide de la nature du milieu. Nous avons donc envisagé une étape de vieillissement du sol au cours de laquelle le pilulier est fermé. Cette étape a été envisagée dans l'objectif de mieux contrôler la vitesse d'évaporation des espèces volatiles d'une synthèse à l'autre. Pour voir l'effet de cette étape sur l'organisation du monolithe, nous avons modifié la température (T_1) et le temps (t_1) de vieillissement du sol.

II.A.2.a Effet de la température et du temps de vieillissement du sol

Dans ce paragraphe, nous allons examiner l'effet du temps et de la température de "vieillessement du sol" sur l'organisation des monolithes. Deux températures de "vieillessement du sol" (T_1) ont été choisies : 23°C et 55°C. Pour chacune d'entre elles, des monolithes ont été élaborés avec des temps de "vieillessement du sol" différents : soit 0 heure, 0,25 heure, 1 heure et 15 heures.

Tous les autres paramètres sont identiques à ceux du mode opératoire du monolithe de départ. Ils sont indiqués dans le Tableau II-3.

Température de vieillissement du gel T_2	23°C
Temps de vieillissement du gel t_2	1 semaine
Epaisseur de monolithe	16 mm

Tableau II-3 : Paramètres de synthèse maintenus fixes.

Les monolithes obtenus sont appelés **mono- T_1 - t_1** où T_1 correspond à la température de "vieillessement du sol" et t_1 au temps de "vieillessement du sol".

Les monolithes de cette série présentent tous le même aspect que le monolithe de départ décrit dans le paragraphe II.1.b. Des monolithes fragmentés sont souvent obtenus.

L'étude de l'organisation de ces monolithes a été effectuée par diffraction des rayons X aux petits angles (Annexe III. b) et par microscopie électronique en transmission (Annexe V. a). Les diffractogrammes des rayons X sont représentés sur la Figure II-4.

Tous ces diffractogrammes présentent un premier pic intense qui permet de dire que tous les monolithes sont organisés. Les largeurs à mi-hauteur de ces pics de diffraction sont

données dans le Tableau II-4.

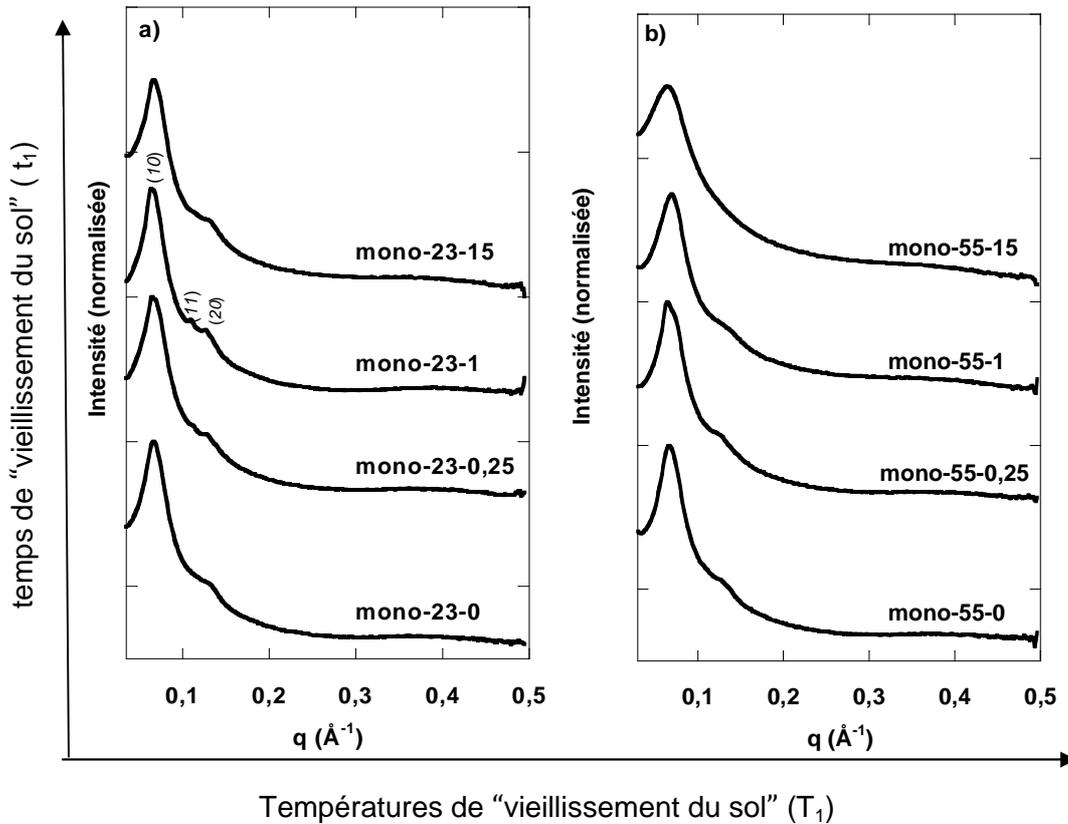


Figure II-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes de la série mono- T_1-t_1 : a) mono-23- t_1 b) mono-55- t_1

Les diffractogrammes des monolithes obtenus avec une température T_1 de 55°C et un temps t_1 compris entre 0 et 1h sont comparables aux diffractogrammes des monolithes obtenus avec une température T_1 de 23°C. Les largeurs de leurs premiers pics sont similaires quelle que soit la température. Ces diffractogrammes présentent des pics à $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ et à $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ indiquant une structure hexagonale.

Si, par contre, nous travaillons avec une température de 55°C et un temps plus long, nous constatons que le diffractogramme du monolithe **mono-55-15** présente une largeur à mi-hauteur nettement plus importante et une perte des pics de diffraction sur la zone $[0,1 - 0,2] \text{ \AA}^{-1}$. Ceci indique une moins bonne organisation.

A l'exception des températures les plus hautes qui atteignent (55°C) sur une durée de 15 heures, nous constatons que la température et le temps du vieillissement du sol influent peu sur l'organisation du monolithe.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Noms du monolithe	T ₁ : températures "Vieillessement sol" (°C)	t ₁ : temps "Vieillessement sol" (heure)	1 ^{er} pic de diffraction	
			Position du pic 10 (q ± 0,005 Å ⁻¹)	Largeurs à mi-hauteur (Å ⁻¹)
Mono-23-0	23	0	0,068	0,029
Mono-23-0,25	23	0,25	0,067	0,030
Mono-23-1	23	1	0,065	0,026
Mono-23-15	23	15	0,066	0,028
Mono-55-0	55	0	0,067	0,031
Mono-55-0,25	55	0,25	0,065	0,031
Mono-55-1	55	1	0,070	0,033
Mono-55-15	55	15	0,068	0,041

Tableau II-4 : Noms des échantillons, temps et températures de vieillissement du sol ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithes mono-T₁-t₁.

II.A.2.b Bilan

L'augmentation de la température de vieillissement du sol va influencer sur :

- l'énergie d'agitation du copolymère qui augmente et qui se répercute sur la dynamique des micelles.
- les réactions d'hydrolyse – condensation qui sont accélérées et la quantité de méthanol produit dans le sol qui augmente.

Si le pilulier reste fermé une nuit entière, la quantité de méthanol, dans le sol, devient plus importante. Une étude de l'organisation du copolymère P₁₂₃ dans un mélange eau/alcool montre que l'organisation du P₁₂₃ dépend du rapport H₂O/alcool. L'augmentation de la quantité d'alcool favorise une phase isotrope^[2]. L'augmentation de la quantité de méthanol dans le sol pourrait être responsable de l'abaissement du degré d'organisation observé pour les températures et les temps de vieillissement du sol les plus élevés.

En conclusion, le rapport H₂O/méthanol semble être un paramètre important pour contrôler l'organisation du monolithe.

Nous constatons que les conditions favorables à l'obtention d'un monolithe présentant une organisation hexagonale sont :

- un temps de vieillissement du sol t₁: 1 heure
- une température de vieillissement du sol: 23°C.

Pour la suite du travail, nous utiliserons ces paramètres de synthèse.

Si la quantité d'eau et de méthanol joue un rôle important dans l'organisation du

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

monolithe, il est nécessaire de contrôler la vitesse d'évaporation de ces espèces volatiles. Pour cela, nous avons fait varier le rapport Surface/Volume du monolithe en préparant des monolithes d'épaisseurs différentes.

II.A.3 Effet de l'épaisseur du monolithe

En préparant des monolithes de différentes épaisseurs, nous modifions leur rapport Surface/Volume. Pour cela nous avons conçu des monolithes ayant des épaisseurs distinctes à partir du mode opératoire du monolithe **mono-23-1** dont les paramètres de synthèse sont rappelés dans le Tableau II-5.

Température de vieillissement du sol T_1	23°C
Temps de vieillissement du sol t_1	1 heure
Température de vieillissement du gel T_2	23°C
Temps de vieillissement du gel t_2	1 semaine
Epaisseur de monolithe	16 mn

Tableau II-5 : Paramètres de synthèse du monolithe **mono-23-1**

Dans ce paragraphe, le nom des monolithes est **mono-E** où E correspond à l'épaisseur du monolithe. Les différentes épaisseurs que nous avons choisies sont : 16 mm, 8 mm, 4 mm.

- Le monolithe **mono-23-1** est nommé **mono-16mm**, il correspond à un monolithe de 16 mm d'épaisseur et de 30 cm de diamètre.

- Le monolithe **mono-8mm** est obtenu en répartissant, dans deux piluliers, le sol avant l'étape de vieillissement du sol. La suite de la synthèse correspond au mode opératoire du monolithe **mono-23-1** (Tableau II-5).

- Le monolithe **mono-4mm** a été réalisé en répartissant, dans quatre piluliers le sol.

Il est intéressant de noter que depuis que nous avons diminué l'épaisseur du monolithe, son aspect est plus reproductible. Le monolithe présente moins de craquelures en surface.

Pour étudier l'organisation de ces monolithes, nous avons enregistré les diagrammes de diffractions de rayons X aux petits angles (Annexe III. b) sur poudre (Figure II-5).

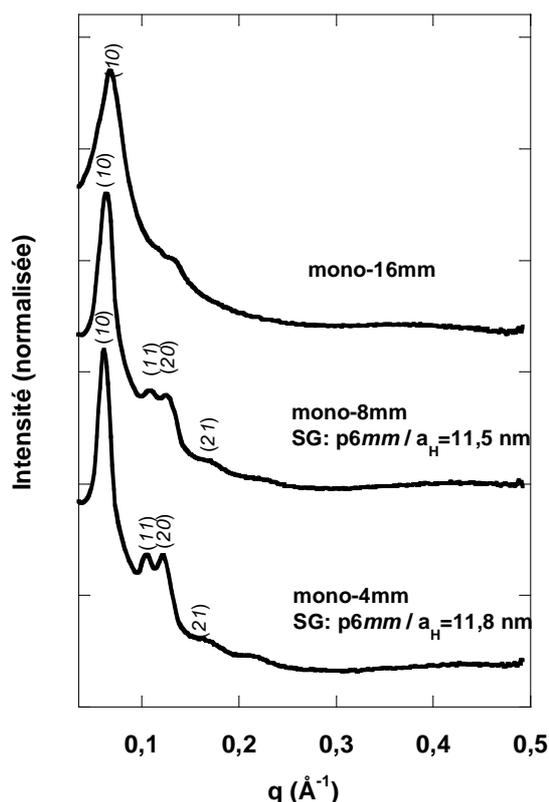


Figure II-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes de différentes épaisseurs.

Ces diffractogrammes présentent un premier pic très intense dont la largeur à mi-hauteur est indiquée dans le Tableau II-6.

Nom du monolithe	E : épaisseur du monolithe (mm)	Premier pic de diffraction	
		Position du pic 10 ($q \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$)	Largeur à mi-hauteur (\AA^{-1})
mono-16mm	16	0,069	0,034
mono-8mm	8	0,064	0,018
mono-4mm	4	0,061	0,015

Tableau II-6 : Noms, épaisseurs des monolithes ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithes mono-E.

Ce premier pic s'affine nettement quand l'épaisseur du monolithe diminue. Cette tendance s'accompagne d'une nette augmentation de l'intensité des pics à $0,107 \text{ \AA}^{-1}$, $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,158 \text{ \AA}^{-1}$ traduisant une meilleure organisation.

Le monolithe **mono-4mm** présente un pic fin et intense à $0,061 \text{ \AA}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $0,015 \text{ \AA}^{-1}$. Les pics à $0,107 \text{ \AA}^{-1}$, $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,158 \text{ \AA}^{-1}$ caractérisent respectivement les plans réticulaires (11), (20) et (21) pour une structure hexagonale avec un paramètre de maille de $11,8 \pm 0,1 \text{ nm}$.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

L'étude par microscopie électronique en transmission (Annexe V. a) du monolithe **mono-4mm** confirme l'organisation hexagonale. Un cliché représentatif de l'ensemble du monolithe est présenté Figure II-6.

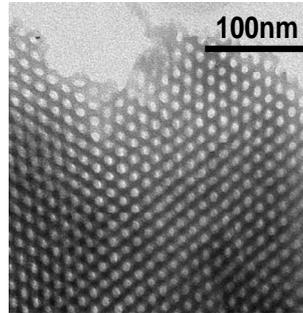


Figure II-6 : Cliché de microscopie électronique en transmission du monolithe mono-4mm.

En diminuant l'épaisseur du monolithe, nous modifions le rapport Surface/Volume du sol puis du gel. L'évaporation des espèces volatiles en est favorisée.

Nous constatons que le monolithe pour lequel l'épaisseur est la plus fine et donc pour lequel l'évaporation des espèces volatiles est la plus rapide et la plus homogène sur l'ensemble du monolithe présente une meilleure organisation hexagonale.

La diminution de l'épaisseur du monolithe induit également une anisotropie de forme du monolithe qui peut aussi contribuer à améliorer l'organisation hexagonale du copolymère.

Cette partie qui clôt l'étude de l'étape de "vieillessement du sol", semble montrer que les paramètres comme le temps et la température ont très peu d'influence sur l'organisation du monolithe. Le rapport Surface/Volume semble, être un paramètre important. Ce paramètre lié à la vitesse d'évaporation du méthanol reste essentiel à contrôler.

Cette étape a également permis de dégager les conditions optimales de synthèse pour obtenir une bonne organisation hexagonale.

Pour la suite, nous travaillerons avec :

- un temps de vieillissement du sol t_1 : 1 heure
- une température de vieillissement du sol T_1 : 23°C
- une épaisseur de monolithe : 4 mm.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des paramètres comme le temps et la température de vieillissement du gel sur l'organisation du monolithe.

II.A.4 Effet du "vieillessement du gel"

Le mode opératoire global des monolithes est rappelé sur le Schéma II-2. Sur ce schéma,

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

l'étape de vieillissement du gel est encadrée en rouge.

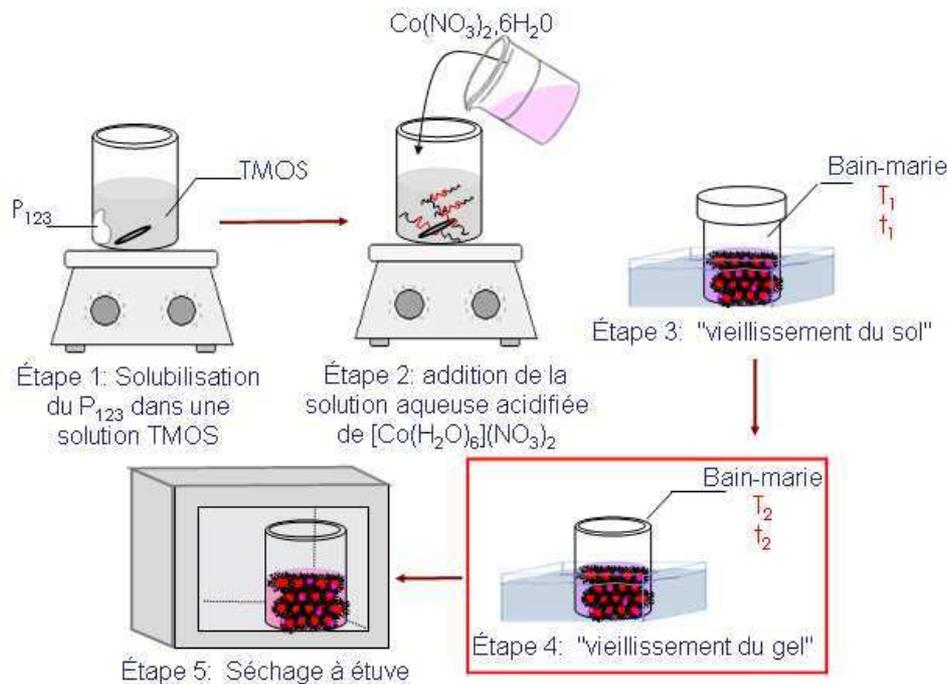


Schéma II-2 : Mode opératoire permettant d'obtenir un monolithe mésoporeux contenant des ions cobalt(II).

Pour étudier l'influence de l'étape de vieillissement du gel, tous les paramètres ont été fixés à l'exception du temps et de la température du vieillissement du gel. Les paramètres fixes sont rappelés dans le Tableau II-7.

Température de vieillissement du sol	23°C
Temps de vieillissement du sol	1 heure
Epaisseur du monolithe	4 mm

Tableau II-7 : Paramètres de synthèse maintenus fixes.

II.A.4.a Influence de la température de vieillissement du gel

Pour étudier l'influence de la température T_2 sur l'organisation des monolithes, nous avons synthétisé une série de monolithes avec différentes températures de vieillissement du gel. Pour cette étude, le temps de vieillissement du gel t_2 est fixé à une semaine par contre la température T_2 du bain-marie varie de manière à balayer une gamme de températures allant de 15°C à 40°C.

Dans ce paragraphe, le nom des monolithes est **mono-T₂** où T_2 correspond aux températures de vieillissement du gel choisies.

L'organisation des monolithes a été étudiée par diffraction des rayons X (Annexe III. b) aux petits angles sur poudre. Ces diffractogrammes sont représentés sur la Figure II-7.

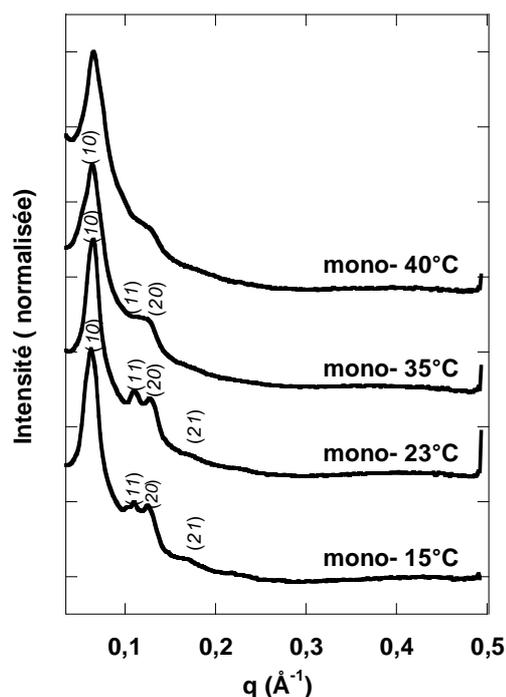


Figure II-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes avec différentes températures de vieillissement du gel T_2 .

Ces diffractogrammes montrent qu'une augmentation de la température T_2 influence nettement les pics de diffraction et, par conséquent, perturbe l'organisation des monolithes.

Les largeurs à mi-hauteur du premier pic de diffraction de ces diffractogrammes sont données dans le Tableau II-8.

Noms des monolithes	Températures de vieillissement du gel T_2	1er pic de diffraction	
		Position du pic 10 ($q \pm 0,002 \text{ \AA}^{-1}$)	Largeur à mi-hauteur (\AA^{-1})
mono- 15	15°C	0,0634	0,021
mono- 23	23°C	0,0653	0,019
mono- 35	35°C	0,0638	0,027
mono- 40	40°C	0,0643	0,029

Tableau II-8 : Noms et températures de "vieillissement du gel" des monolithes ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithe Mono- T_2 .

Les diffractogrammes pour les températures T_2 de 15°C et 23°C sont très proches. En effet, le pic le plus intense présente respectivement une largeur à mi-hauteur de $0,021 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,019 \text{ \AA}^{-1}$. Les pics à $0,107 \text{ \AA}^{-1}$, $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ sont bien définis et il est même possible de voir un quatrième pic à $0,158 \text{ \AA}^{-1}$. Ces quatre pics indiquent une structure hexagonale 2D.

Lorsque la température T_2 atteint 35°C, le pic le plus intense s'élargit nettement et les deuxième et troisième pics se confondent et forment un épaulement. A 40°C cette tendance est plus marquée: le monolithe est nettement moins bien organisé.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

L'augmentation de la température a le même effet, que ce soit, au cours de l'étape de vieillissement du sol ou que ce soit, au cours de l'étape de vieillissement du gel. Cette augmentation

- amplifie l'énergie d'agitation des micelles
- influe sur la nature chimique de la phase polaire dans le gel. En effet, les vitesses des réactions d'hydrolyse-condensation et le degré de condensation du polymère inorganique augmentent. La quantité d'eau et de méthanol augmentent également. Comme la nature chimique de la phase polaire change, les interactions de celle-ci avec le P_{123} changent également.

II.A.4.b Influence du temps de vieillissement du gel

Après avoir étudié l'influence de la température de vieillissement du gel, nous nous sommes intéressés à l'effet du temps de vieillissement du gel t_2 sur l'aspect et l'organisation du monolithe. Pour cela, nous avons effectué la synthèse de quatre monolithes. Les paramètres fixes utilisés pour la synthèse sont rassemblés dans le Tableau II-9.

Température de vieillissement du sol T_1	23°C
Temps de vieillissement du sol t_1	1 heure
Température de vieillissement du gel T_2	23°C
Temps de vieillissement du gel t_2	1 semaine
Epaisseur de monolithe	4 mn

Tableau II-9 : Paramètres fixes de la synthèse permettant d'obtenir les monolithes de la série mono- t_2 .

Dans le Tableau II-10, nous présentons le nom et les temps de vieillissement t_2 utilisés pour la synthèse de ces monolithes.

Nom des monolithes	Temps de vieillissement de gel t_2	1 ^{er} pic de diffraction	
		Position de ce pic ($q \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$)	Largeur à mi-hauteur (\AA^{-1})
mono- 1 sem	1 semaine	0,062	0,019
mono- 2 sem	2 semaines	0,063	0,023
mono- 3 sem	3 semaines	0,073	0,022
mono- 4 sem	4 semaines	0,072	0,027

Tableau II-10 : Noms et temps de "vieillessement du gel" des monolithes ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithes mono- t_2 .

Tous ces monolithes ont été retirés du bain-marie, une fois la transition sol-gel réalisée. Chaque semaine, un pilulier est retiré du bain-marie et placé une nuit à l'étuve à 80°C.

La diffraction des rayons X aux petits angles sur poudre (Annexe III. b) a été effectuée dès la sortie de l'étuve afin d'étudier l'organisation des monolithes **mono- t_2** . Ces

diffractogrammes sont présentés sur la Figure II-8.

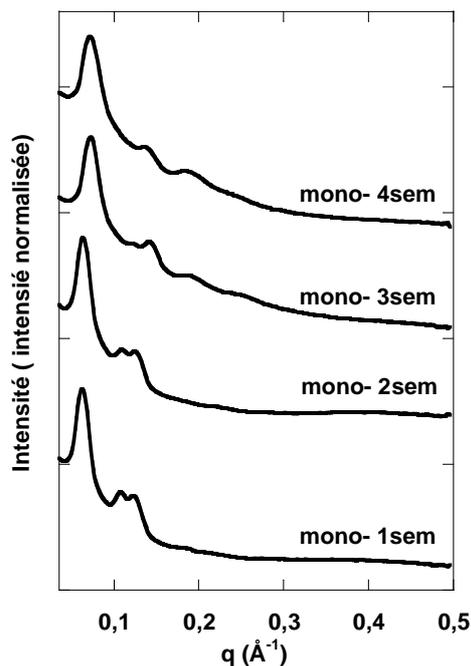


Figure II-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes avec différents temps de vieillissement du gel t_2 .

Les diffractogrammes des monolithes **mono-1sem** et **mono-2sem** ont des allures similaires avec un pic intense à $0,062 \text{ \AA}^{-1}$. Cependant, les pics à $0,107 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ semblent moins intenses pour le composé **mono-2sem**.

Les diffractogrammes des monolithes **mono-3sem** et **mono-4sem** sont complètement différents. Le pic le plus intense est légèrement décalé : il se positionne respectivement à des valeurs de vecteurs de diffusion (q) plus grandes soit $0,073 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,071 \text{ \AA}^{-1}$.

L'indexation de l'ensemble des pics des diffractogrammes de la Figure II-8 a été effectuée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-11.

L'attribution effectuée dans ce tableau permet de montrer que les monolithes **mono-1sem** et **mono-2sem** présentent une structure hexagonale 2D ($p6mm$).

Le monolithe **mono-3sem** présente des pics caractéristiques d'une structure cubique $Fm\bar{3}m$.

Par contre, le diffractogramme du monolithe **mono-4sem** présente des pics mal définis. Le rapport des positions de ces pics ne coïncide avec aucune structure, si ce n'est une structure lamellaire.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Nom des échantillons	Position des pics ($q \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$)	Rapport de la position des pics (q_{hkl}/q_{100})	Phase	Indexation	Paramètre de maille (nm)
mono-1sem	0,0617		2D-hexagonal $p6mm$	10	$10,1 \pm 0,1$
	0,105	1,70		11	
	0,124	2,00		20	
	0,18	2,92		21	
	0,21	3,40			
mono-2sem	0,064		2D-hexagonal $p6mm$	10	$9,8 \pm 0,1$
	0,109	1,70		11	
	0,122	1,94		20	
mono-3sem	0,073		Cubique $Fm\bar{3}m$	100	$14,6 \pm 0,1$
	0,121	1,66		220	
	0,141	1,93		311	
	0,181	2,47		222	
	0,249	3,41		333	
mono-4sem	0,071				
	0,137	1,92			
	0,186	2,62			

Tableau II-11 : Position et attribution des pics de diffraction des rayons X pour la série de monolithes Mono-t₂.

Cette étude montre des réarrangements importants au cours du temps après la transition sol-gel. Ces changements importants de structuration montrent que le monolithe est très souple même sous forme de gel.

Dans cet état semi-rigide, les réactions de condensation se poursuivent. Ces réactions modifient la nature chimique de la phase polaire modifiant ainsi ses interactions avec l'agent structurant. Les micelles continuent à se réorganiser afin de minimiser l'énergie du système. Le monolithe est suffisamment malléable pour permettre le réarrangement du copolymère.

Comme l'organisation du monolithe évolue au cours du temps, il est impératif, pour notre étude, de trouver une solution pour figer l'organisation du monolithe. Une première solution consiste à rigidifier le réseau de silice. Pour densifier le réseau inorganique, le monolithe subit un traitement thermique à 80°C pendant 15h. Pour déterminer, si ce traitement thermique est suffisant pour bloquer l'évolution du monolithe, la diffraction des rayons X aux petits angles a été effectuée 4 semaines après ce traitement thermique à 80°C pour le monolithe **mono-3sem**. Ce monolithe est nommé **mono-3sem-4**.

Les diffractogrammes des monolithes **mono-3sem** et **mono-3sem-4** sont comparés et présentés Figure II-9.

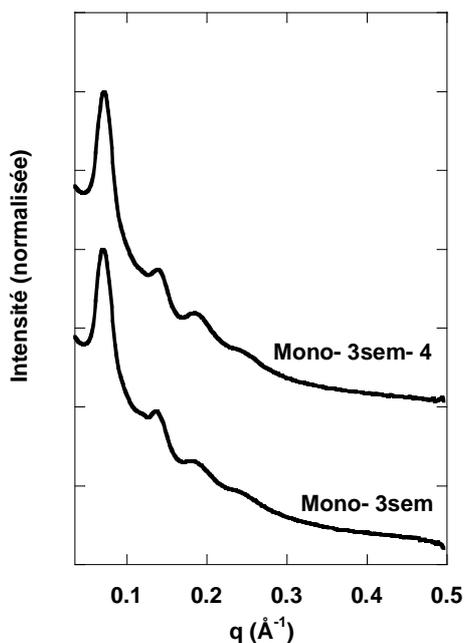


Figure II-9 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des monolithes mono- 3sem et mono- 3 sem-4.

Ces diffractogrammes sont similaires : ils présentent les mêmes pics de diffraction. Après le traitement thermique à 80°C, le monolithe n'évolue plus. Ce traitement thermique a permis d'accélérer la condensation de la silice. Le réseau de silice est devenu suffisamment dense et rigide pour empêcher toute réorganisation du copolymère.

II.A.5 Effet du taux d'humidité

Pour terminer le contrôle des conditions physico-chimiques de l'étape de vieillissement du gel, il nous reste à étudier l'effet du taux d'humidité^[3] sur l'organisation du monolithe.

Pour cela une série de synthèses a été effectuée en utilisant un montage permettant de contrôler le taux l'humidité. Ce montage est décrit en (Annexe X). Le taux d'humidité est contrôlé pendant l'étape de vieillissement du gel. Les monolithes sont nommés **mono-Hr** ou Hr correspond au taux d'humidité relative. Ces composés sont obtenus selon le protocole utilisé pour l'élaboration du monolithe **mono-1sem**. Les paramètres fixes de synthèse sont donnés dans le Tableau II-12.

Température de vieillissement du sol	23°C
Temps de vieillissement du sol	1 heure
Température de vieillissement du gel	23°C
Temps de vieillissement du Gel	1 semaine
Epaisseur du monolithe	4 mm

Tableau II-12 : Paramètres de la synthèse permettant d'obtenir le monolithe mono-Hr.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Les taux d'humidité choisis pour cette série sont mentionnés dans le Tableau II-13.

Nom des monolithes	Taux Humidité (%Hr)
Mono- 10%Hr	10%
Mono- 50%Hr	50%
Mono- 70%Hr	70%
Mono- 90%Hr	90%

Tableau II-13 : Noms, teneur en humidité relative de l'atmosphère pour la série de monolithes mono-Hr.

Les photographies des monolithes ainsi obtenus sont présentées Figure II-10.

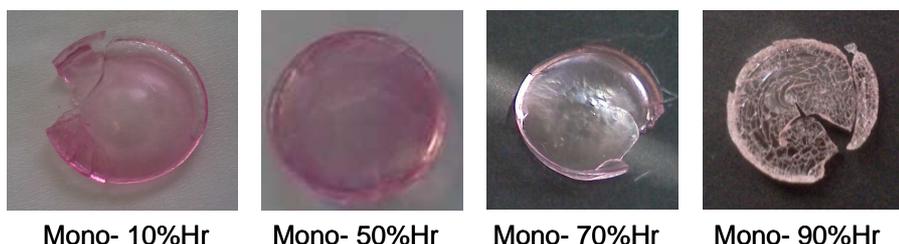


Figure II-10 : Photographies des monolithes de la série mono-Hr.

Ces photographies montrent que les monolithes **mono-10%Hr**, **mono-50%Hr**, et **mono-70%Hr** ont tous le même aspect.

Par contre le monolithe **mono-90%Hr** présentait une surface lisse, sans craquelure visible tant qu'il était dans le bain-marie. Dès qu'il a été retiré du bain marie et exposé à l'atmosphère ambiante, sa surface s'est craquelée. L'évaporation très rapide de l'eau et du méthanol crée des tensions importantes dans le gel. Pour étudier l'organisation de ces monolithes, nous avons enregistré les diagrammes de diffractions des rayons X aux petits angles sur poudre (Figure II-11).

A première vue, l'allure de ces diffractogrammes change avec le taux d'humidité indiquant que ce dernier a une influence sur l'organisation des monolithes.

Le diffractogramme du monolithe **mono-10%Hr** présente une structure hexagonale.

Lorsque le taux d'humidité passe de 10 à 50% les pics des diffractogrammes situés à $0,105 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,12 \text{ \AA}^{-1}$ deviennent plus intenses et sont mieux définis traduisant ainsi une meilleure organisation hexagonale 2D pour le monolithe **mono-50%Hr**.

En passant à un taux d'humidité de 70%, ces pics se confondent et forment un plateau, traduisant un changement d'organisation. L'organisation n'est pas clairement définie. Pour ce taux d'humidité, un mélange de phases est probable.

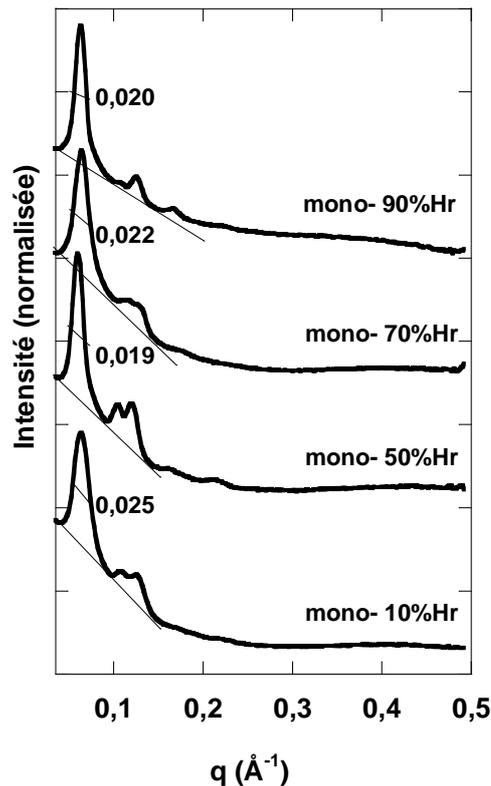


Figure II-11 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes avec différentes teneurs en humidité relative.

Pour le taux d'humidité de 90%, de nouveaux pics apparaissent. Ils sont caractéristiques d'une organisation cubique $Fm\bar{3}m$.

L'indexation et l'attribution des pics de ces diffractogrammes sont rassemblées dans le Tableau II-14.

En contrôlant le taux d'humidité, nous influons sur la quantité d'eau et de méthanol dans le gel et donc, par conséquent sur la nature chimique de la phase polaire et dans une certaine mesure sur le degré de polymérisation.

Lorsque le taux d'humidité est de 90%, la quantité d'eau et de méthanol est importante. Le retour à un taux d'humidité normal provoque une étape de séchage brusque du gel entraînant l'apparition de craquelures à la surface du monolithe.

Pour conclure sur le taux d'humidité, nous pouvons dire que ce dernier est un paramètre essentiel qui peut modifier la structuration du monolithe.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Noms des échantillons	Position des pics ($q \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$)	Rapport des positions des pics (q_{hkl}/q_{100})	Phase	Indexation	Paramètre de maille (nm)
Mono-10%Hr	0,060		2D-hexagonal $p6mm$	10	$10,1 \pm 0,1$
	0,107	1,67		11	
	0,123	1,92		20	
	0,167	2,60		21	
	0,218	3,40		30	
Mono-50%Hr	0,060		2D-hexagonal $p6mm$	10	$10,3 \pm 0,1$
	0,105	1,75		11	
	0,120	2,00		20	
	0,163	2,71		21	
	0,217	3,61		30	
Mono- 70%Hr	0,064			100	$17,0 \pm 0,1$
	0,112	1,75		110	
	0,130	2,03		200	
	0,175	2,73		210	
	0,228	3,56		300	
Mono- 90%Hr	0,066		Cubique $Fm\bar{3}m$	211	$16,4 \pm 0,1$
	0,077	1,17		200	
	0,108	1,64		220	
	0,125	1,90		311	
	0,167	2,54		222	

Tableau II-14 : Positions et attributions des pics des diagrammes de diffraction des rayons X pour la série de monolithes Mono-Hr.

II.A.6 Bilan

Dans cette partie, notre objectif a consisté à optimiser les paramètres de synthèse d'un monolithe contenant des ions cobalt(II). Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des méthodes d'élaboration décrites par El-Safty^[1] et Durand^[4]. Nous avons pu obtenir un monolithe hexagonal contenant des ions cobalt.

Cette étude a montré plusieurs points:

- a. L'étape de vieillissement du sol a peu d'influence sur l'organisation du monolithe.
- b. L'épaisseur du monolithe modifie considérablement l'organisation.
- c. Le temps de vieillissement du gel influe d'une manière assez inattendue sur la structuration du monolithe. En effet, la structuration du monolithe change même lorsque la transition sol-gel est effectuée. Ceci montre que le monolithe est suffisamment souple et malléable pour permettre au copolymère de se réarranger.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

d. Un traitement thermique à 80°C permet de figer l'organisation du monolithe.

Tous les paramètres de synthèse que nous avons fait varier sont plus ou moins liés les uns aux autres puisqu'ils influent, tous, sur la quantité des espèces volatiles et sur le degré de condensation du polymère inorganique. Leurs effets se font sentir, tout au long de l'élaboration du monolithe, et ce, jusqu'au traitement à 80°C.

La quantité d'espèces volatiles et la condensation influent directement sur la nature chimique de la phase polaire et l'interaction de cette phase changeante avec le polymère entraîne sa réorganisation pour minimiser l'énergie du système.

Après avoir étudié l'influence de chacun de ces paramètres, nous avons pu optimiser un mode opératoire pour obtenir un monolithe présentant une structure hexagonale. Les paramètres choisis pour la suite du travail sont présentés dans le Tableau II-15.

Température de vieillissement du sol	23°C
Temps de vieillissement du sol	1 heure
Température de vieillissement du gel	23°C
Temps de vieillissement du gel	1 semaine
Epaisseur du monolithe	4 mm
Taux humidité	50%
Rapport Co^{2+}/Si molaire	0,01
Rapport $\text{P}_{123}/\text{TMOS}$ massique	0,6

Tableau II-15 : Paramètres de synthèse utilisés dans la suite du travail

II.B. Extension de la synthèse optimisée

Notre but est d'élaborer un monolithe mésoporeux de silice contenant des ions cobalt et d'utiliser la mésoporosité comme nanoréacteur pour contrôler la morphologie des particules d'ABP.

Pour obtenir différentes formes de particules, il est intéressant de disposer de monolithes présentant des structurations différentes. Il est connu dans la chimie des silices mésoporeuses qu'en contrôlant le rapport P_{123}/Si , il est possible de faire varier la nanostructuration du monolithe.

Pour obtenir des particules de tailles différentes, une solution peut consister à faire varier la teneur en ions cobalt(II) dans des monolithes présentant des structurations identiques.

Pour augmenter la teneur en ions Co^{2+} dans le monolithe, nous avons commencé par étudier l'effet du rapport Co^{2+}/Si sur l'organisation du monolithe.

Pour terminer, nous avons changé la nature du cation métallique afin d'obtenir des monolithes permettant l'élaboration d'ABP présentant des propriétés différentes.

II.B.1 Influence du rapport P_{123}/Si

Dans ce paragraphe, nous cherchons à étendre la synthèse mise au point dans les paragraphes précédents à de nouvelles structurations. Nous avons fait varier le rapport P_{123}/Si .

Dans ce paragraphe, les monolithes sont obtenus en suivant le mode opératoire du monolithe **mono-4mm**. Les paramètres fixes de synthèse sont rappelés dans le Tableau II-16.

Température de vieillissement du sol	23°C
Temps de vieillissement du sol	1 heure
Température de vieillissement du gel	23°C
Temps de vieillissement du gel	1 semaine
Epaisseur du monolithe	4 mm
Taux humidité	50%
Rapport Co^{2+}/Si molaire	0,01

Tableau II-16 : Paramètres de synthèse fixés

Le nom des monolithes est **mono-1-X** où X correspond au rapport massique P_{123}/Si . Il varie entre 0,1 et 1,2.

L'organisation des monolithes a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles (Annexe III. b) puis par microscopie électronique en transmission (Annexe V. a). Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure II-12.

L'allure des diffractogrammes de la Figure II-12 change avec le rapport P_{123}/Si , et montre que la quantité de P_{123} influe sur l'organisation du monolithe.

Le diffractogramme du monolithe **mono-1-0,1** ne présente aucun pic, indiquant que le rapport P_{123}/Si est trop faible pour que l'organisation du monolithe soit possible.

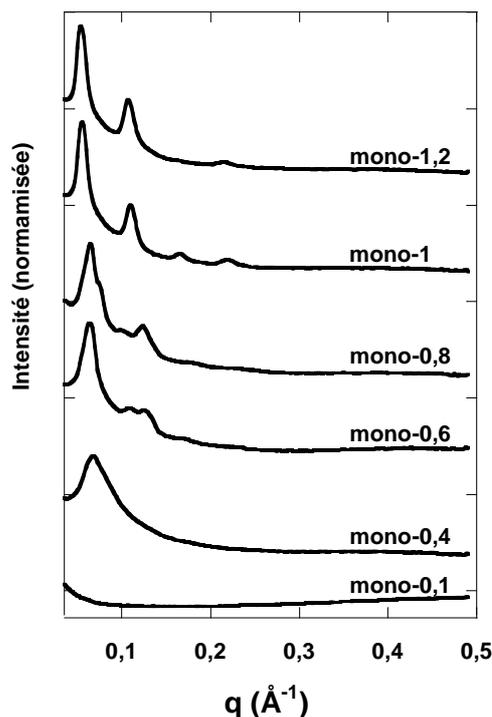


Figure II-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes de la série mono-X.

Les largeurs à mi-hauteur du premier pic de diffraction de ces diffractogrammes sont données dans le Tableau II-17.

Noms des composés	Rapport massique P ₁₂₃ /Si	1 ^{er} Pic de diffraction	
		Position (q ± 0,005 Å ⁻¹)	Largeur mi-hauteur
mono-1-0,1	0,1	-	-
mono-1-0,4	0,4	0,068	0,036
mono-1-0,6	0,6	0,062	0,018
mono-1-0,8	0,8	0,060	0,023
mono-1-1	1,0	0,055	0,014
mono-1-1,2	1,2	0,056	0,018

Tableau II-17 : Noms, taux de P₁₂₃/Si ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithe mono-1-X.

A partir d'un rapport de P₁₂₃/Si de 0,4, un pic unique apparaît traduisant un début d'organisation. Ce pic intense est situé à 0,068 Å⁻¹ et il a une largeur à mi-hauteur de 0,036 Å⁻¹. Il est caractéristique d'une organisation vermiculaire. Cette organisation est confirmée par le cliché de microscopie représentatif de l'ensemble de l'échantillon. L'image est présentée Figure II-13a.

Le diffractogramme du monolithe **mono-1-0,6** présente trois pics à 0,062 Å⁻¹, 0,107 Å⁻¹ et

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

0,118 \AA^{-1} caractéristiques des plans réticulaires (10), (11) et (20) pour une structure hexagonale 2D $p6mm$ dont le paramètre de maille est de $11,5 \pm 0,1$ nm. Cette organisation est visualisée sur le cliché de microscopie électronique en transmission caractéristique de l'ensemble de l'échantillon présenté Figure II-13b.

Pour un rapport P_{123}/Si de 0,8 l'allure du diffractogramme change. En effet, le pic situé à $0,060 \text{\AA}^{-1}$ s'élargit : sa largeur à mi-hauteur est de $0,023 \text{\AA}^{-1}$. L'élargissement de ce pic est dû à l'apparition d'un nouveau pic à $0,077 \text{\AA}^{-1}$. Ceci indique une nouvelle organisation. Le rapport des positions de ces pics est plus en accord avec une structure cubique $la\bar{3}d$ dont le paramètre de maille serait de $24 \pm 0,1$ nm. Cette organisation cubique est observée par microscopie électronique en transmission. Le cliché est représenté sur la Figure II-13c.

Pour un rapport P_{123}/Si de 1, l'allure du diffractogramme change à nouveau. En effet, le pic le plus intense s'est décalé vers des valeurs de q plus petites et se trouvent à $0,055 \text{\AA}^{-1}$. Les pics à $0,110 \text{\AA}^{-1}$ et $0,160 \text{\AA}^{-1}$ semblent être plus intenses et mieux définis. Le rapport des positions de ces pics concorde avec une structure lamellaire où le paramètre de maille est de $11,3 \pm 0,1$ nm. Cette nouvelle organisation est visualisée sur le cliché de microscopie électronique en transmission présentée sur la Figure II-13d.

Pour un rapport P_{123}/Si de 1,2 l'allure du diffractogramme ne change pas.

En conclusion, nous pouvons dire qu'une certaine quantité de P_{123} est nécessaire pour obtenir un monolithe organisé. Lorsque la quantité de P_{123} augmente, l'organisation du monolithe passe par quatre phases : vermiculaire, hexagonale, cubique et lamellaire. L'évolution de cette organisation a été confirmée par microscopie électronique en transmission.

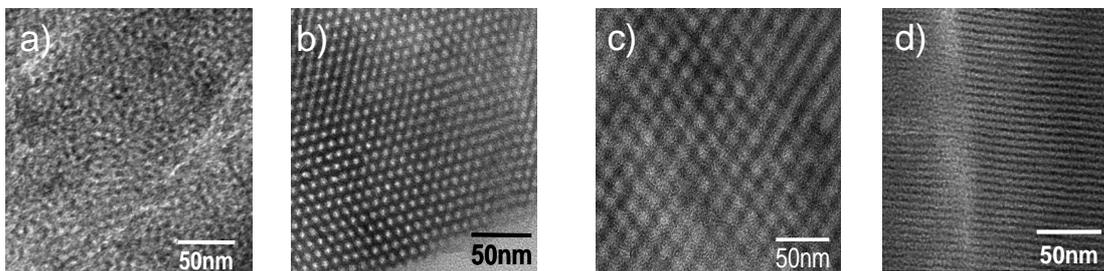


Figure II-13 : Clichés de microscopie électronique en transmission des monolithes mono-1-X

- a) Coupe microtomée du monolithe mono-1-0,4
- b) Coupe microtomée du monolithe mono-1-0,6
- c) Coupe microtomée du monolithe mono-1-0,8
- d) Coupe microtomée du monolithe mono-1-1.

II.B.2 Influence du rapport Co^{2+}/Si

Une méthode pour ajuster la taille des nanoparticules d'analogue CoFe du bleu de Prusse dans la porosité peut consister à faire varier la teneur en ions cobalt(II) dans la porosité du monolithe. Nous avons donc cherché à connaître la teneur maximale en ions cobalt(II) qu'il est possible d'introduire dans le monolithe.

Pour voir l'effet du taux de cobalt sur l'organisation du monolithe, nous avons choisi deux rapports P_{123}/Si : 0,6 et 1,2. Pour chacune de ces valeurs, nous avons fait varier le rapport molaire Co^{2+}/Si entre 0 et 23%. Ces monolithes seront nommés: **mono-Y-0,6** et **mono-Y-1,2** où Y correspond au rapport molaire Co^{2+}/Si .

Pour étudier l'organisation de ces monolithes, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction de rayons X aux petits angles (Annexe III. b) sur poudre (Figure II-14).

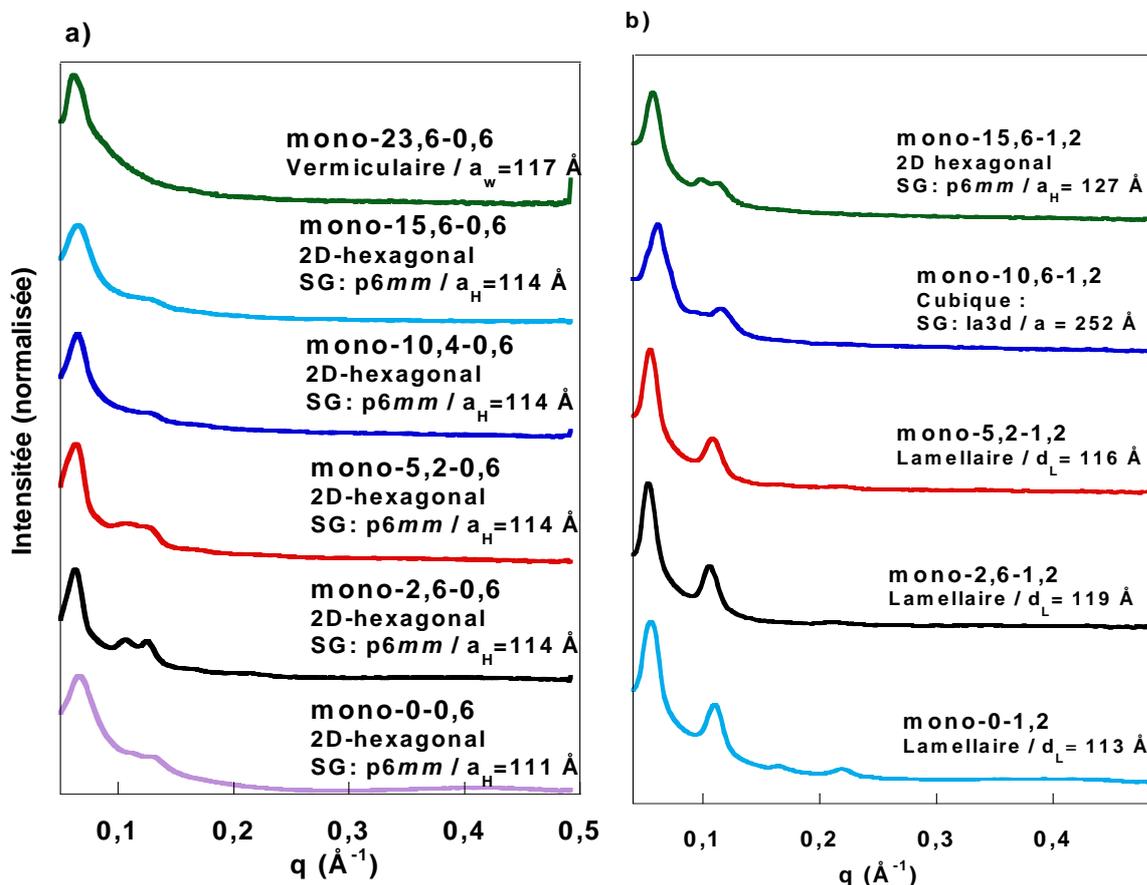


Figure II-14 : Diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes avec différentes quantités d'ions cobalt pour : a) Un rapport P_{123}/Si de 0,6 et b) Un rapport P_{123}/Si de 1,2

L'allure de ces diffractogrammes change en fonction de la teneur en ions cobalt(II). La présence d'ions cobalt(II) a un effet sur l'organisation du monolithe. Les positions et les largeurs à mi-hauteur du premier pic de diffraction de ces diffractogrammes sont données Tableau II-18.

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Noms des composés	Rapport molaire Co ²⁺ /Si	Rapport massique P ₁₂₃ /Si	1 ^{er} Pic de diffraction	
			Position (q ± 0,005 Å ⁻¹)	Largeur mi-hauteur
mono-0-0,6	0	0,6	0,064	0,030
mono-2,6-0,6	0,026		0,062	0,015
mono-5,2-0,6	0,052		0,064	0,022
mono-10,4-0,6	0,104		0,063	0,023
mono-15,6-0,6	0,156		0,064	0,019
mono-23,6-0,6	0,236		0,061	0,021
mono-0-1,2	0	1,2	0,055	0,018
mono-2,6-1,2	0,026		0,052	0,014
mono-5,2-1,2	0,052		0,055	0,016
mono-10,4-1,2	0,104		0,061	0,021
mono-15,6-1,2	0,156		0,057	0,017

Tableau II-18 : Noms, rapport Co²⁺/Si ainsi que la position et la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction pour la série de monolithe mono-Y-0,6 et mono-Y-1,2.

Pour un rapport P₁₂₃/Si de 0,6 nous constatons que les diffractogrammes restent semblables tant que le rapport molaire Co²⁺/Si est inférieur à 5,2%. Les pics sont correctement définis. Il est donc possible d'introduire 5,2% molaire d'ions cobalt tout en conservant la structure hexagonale.

Par contre à partir d'un rapport molaire Co²⁺/Si de 10,4%, l'intensité des pics 110, 200 diminue nettement indiquant cette fois-ci une perte de l'organisation hexagonale. Pour le rapport molaire Co²⁺/Si de 23,6%, nous observons un seul pic large caractéristique d'une structure vermiculaire.

L'augmentation du rapport molaire Co²⁺/Si modifie la structuration du monolithe. La structuration initialement hexagonale voit son degré d'organisation diminuer jusqu'à l'obtention d'une phase vermiculaire pour un rapport Co²⁺/Si de 23,6% molaire.

Les diffractogrammes (Figure II-14 b) pour un rapport P₁₂₃/Si de 1,2 présentent des allures différentes indiquant que tous ces monolithes ont des organisations différentes.

Pour des rapports molaire Co²⁺/Si allant de 0 à 5,2%, une structure lamellaire est obtenue.

En augmentant le rapport molaire Co²⁺/Si à 10,4%, le diffractogramme du monolithe **mono-10,4-1,2** change. Il est caractéristique d'une structure cubique $la\bar{3}d$.

Pour un taux de cobalt de 15,6% molaire une structure hexagonale est obtenue.

Nous constatons que la structuration du monolithe varie en fonction de la teneur en ions cobalt(II).

Chapitre II : Elaboration d'un monolithe organisé de silice contenant des ions cobalt(II)

Pour finir, nous constatons qu'en ajustant, les rapports P_{123}/Si et Co^{2+}/Si , il est possible d'élaborer un monolithe hexagonal bien organisé riche en ions cobalt(II).

La structuration du monolithe dépend donc de deux rapports : le rapport P_{123}/Si et le rapport Co^{2+}/Si . Il est connu dans la chimie des silices mésoporeuses que la quantité de P_{123} influe sur l'organisation du monolithe^[1,2]. Le fait que la quantité de cobalt influe sur l'organisation n'était pas attendu. Ceci révèle que les ions cobalt interagissent avec les micelles du P_{123} ^[5]. D'autres études de la littérature ont montré que des interactions entre le copolymère et un cation métallique influent sur l'organisation de la phase cristal-liquide^[6].

Comme les quantités de P_{123} et d'ions cobalt influent sur l'organisation du monolithe, nous avons cherché à établir un diagramme de phases en fonction des rapports P_{123}/Si et Co^{2+}/Si .

Ce diagramme est représenté sur la Figure II-15.

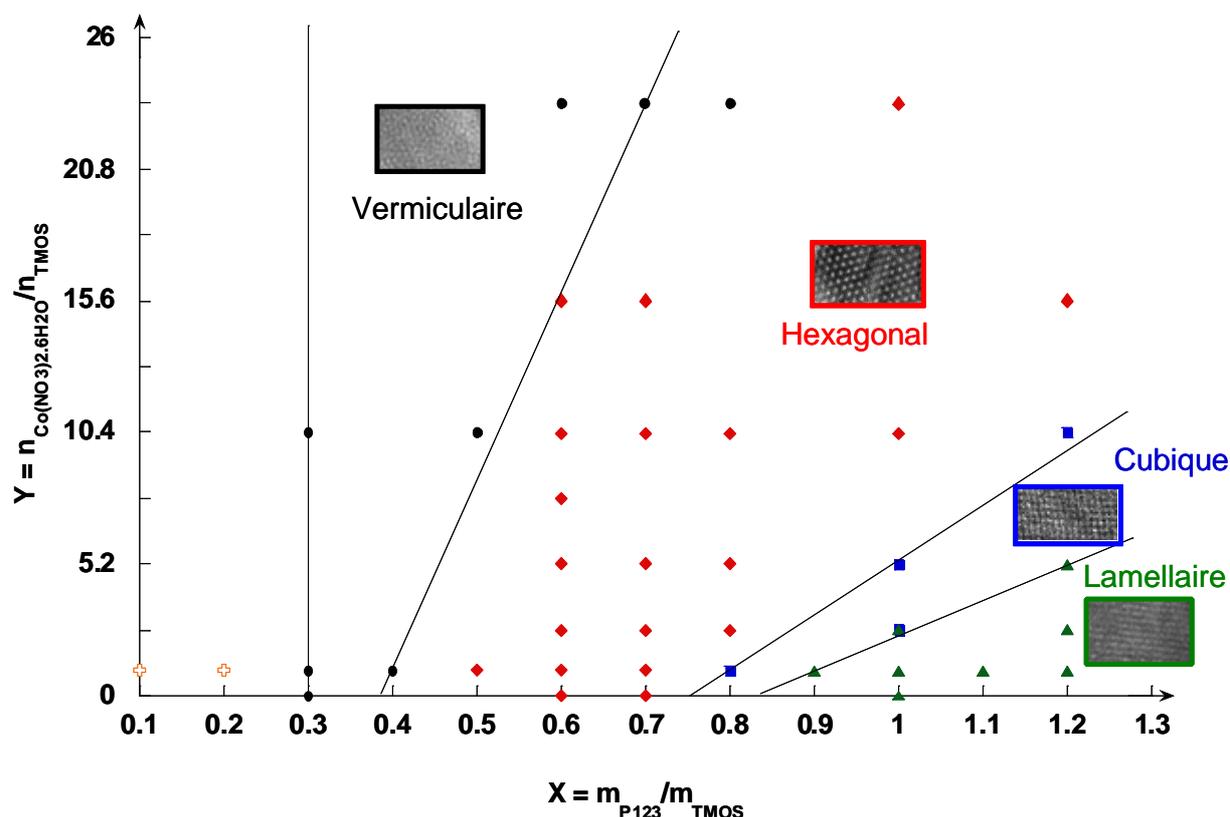


Figure II-15 : Diagramme de phases des monolithes contenant en quantité variable des ions cobalt et du P_{123} .

Ce diagramme de phases présente les domaines d'existence de chacune des phases. Sur ce diagramme, la phase hexagonale occupe la zone la plus étendue, mais il est possible en ajustant les rapports de P_{123}/Si et Co^{2+}/Si d'obtenir une phase cubique et une phase

lamellaire. Ce diagramme montre qu'il est possible de contrôler la structuration pour une teneur en ions cobalt donnée et d'expliquer l'évolution des diffractogrammes de la Figure II-14.

II.B.3 Extension à d'autres cations métalliques

Dans les paragraphes précédents nous avons mis au point une méthode de synthèse permettant d'élaborer un monolithe mésoporeux de silice contenant des ions cobalt(II). Nous avons cherché à étendre cette méthode de synthèse à d'autres cations métalliques afin d'obtenir des analogues du bleu de Prusse présentant des propriétés variées.

La première étape a consisté à obtenir un monolithe contenant des cations métalliques de natures chimiques différentes.

Pour cette étude, nous avons changé la nature du cation métallique uniquement, le contre ion nitrate est conservé. Nous avons travaillé avec des quantités de matière identique pour chaque cation afin d'avoir, pour chaque monolithe, un rapport molaire métal/Si de 0,01. Nous avons également gardé la valence des métaux. Des monolithes contenant des ions fer(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II), ont ainsi été obtenus. Ces monolithes seront respectivement appelés : **mono-Fe^{II}**, **mono-Co^{II}**, **mono-Ni^{II}** et **mono-Zn^{II}**.

Ces monolithes sont obtenus selon le mode opératoire précédent (Tableau II-16 page 46). Une photographie de chacun de ces monolithes est présentée Figure II-16.



Figure II-16 : Photographies des monolithes contenant différents cations métalliques.

L'organisation de ces monolithes est étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles (Annexe III. b). Les diffractogrammes sont présentés Figure II-17.

Les diffractogrammes de la Figure II-17 sont proches. Tous ces monolithes présentent une organisation hexagonale. Le diffractogramme du monolithe contenant des ions zinc est légèrement différent. En effet, sur le diffractogramme du monolithe, l'intensité des pics 110 et

200 soit moins intenses. Cette différence est, peut être, liée à la sphère de coordination plus flexible des ions Zn^{II} .

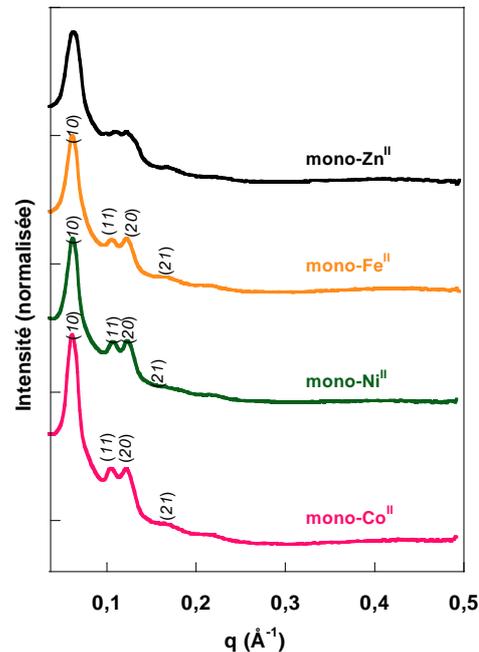


Figure II-17 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des monolithes contenant différents cations métalliques.

II.C. Bilan

En s'inspirant des méthodes décrites par El Safty et al^[1] puis Durand et al^[4], nous avons réussi à mettre au point un procédé de synthèse permettant d'obtenir un monolithe poreux contenant des ions cobalt(II). Cette méthode a été étendue à d'autres structurations, à d'autres cations métalliques et à différentes teneurs en ions de cobalt(II) pour obtenir des monolithes dont la porosité servira de nanoréacteur pour élaboration de nanoparticules d'ABP. Pour ce faire, nous pourrions, en contrôlant :

- le taux de P_{123} , imposer une forme aux nanoréacteurs
- le taux d'ions cobalt, contrôler la concentration en précurseur dans les nanoréacteurs.

Il est, également, possible en faisant varier la nature du cation, d'obtenir des nanocomposites présentant des propriétés différentes.

Pour pouvoir précipiter des analogues du Bleu de Prusse dans les pores de ces monolithes, il est nécessaire d'en libérer les pores. De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique à 500°C est suffisant pour éliminer le copolymère et ainsi obtenir un monolithe mésoporeux. La mise en place de ce traitement est présentée dans le chapitre suivant.

Références

- ¹ a) El Safty, S. A. *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 369; b) El-Safty, S. A.; Hanaoka, T. *Chemistry of Materials*, **2004**, *16*, 384; c) S. A. El-Safty, T. Hanaoka *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 384.
- ² S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, A. Gibaud, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15157.
- ³ a) S. Fall, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 474005. b) D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayrat, H. Amenitsch, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1848.
- ⁴ Durand, P.; Fornasieri, G.; Baumier, C.; Beaunier, P.; Durand, D.; Riviere, E.; Bleuzen, A. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 9348.
- ⁵ O. Celik, et O. Dag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3799-3803
- ⁶ a) P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* 1996, *380*, 325; b) P. Osenar, P. V. Braun, S. I. Stupp, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1022; c) P. V. Braun, P. Osenar, V. Tohver, S. B. Kennedy, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7302.

Chapitre III :
Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

III.A. Formation des nanoréacteurs pour l'élaboration des ABP	57
III.A.1. Mise au point du traitement thermique	57
III.A.1.a Comportement thermique du monolithe mono-réf	58
III.A.1.b Traitement thermique.....	59
III.A.2. Caractérisation du monolithe mésoporeux après traitement thermique	60
III.A.2.a Aspect du monolithe	60
III.A.2.b Spectres infrarouge des monolithes avant et après le traitement thermique	60
III.A.2.c Effet du traitement thermique sur la structuration	62
III.A.3. Evolution des ions cobalt au cours du traitement thermique	65
III.A.3.a Etude par spectroscopie UV-visible	65
III.A.3.b Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X	66
III.A.4. Traitement thermique de monolithes contenant différentes teneurs en ions cobalt(II)	68
III.A.4.a Etude par spectroscopie UV-visible	69
III.A.4.b Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X	69
III.A.4.c Etude de la structuration	72
III.A.4.d Comportement thermique	74
III.A.5. Traitement thermique des monolithes avec différents rapports P₁₂₃/Si	75
III.A.6. Réactivité des ions cobalt	79
III.B. Elaboration d'analogues du bleu de Prusse dans les nano-réacteurs	80
III.B.1. Imprégnation des monolithes	80
III.B.1.a Optimisation de la quantité d'acide	81
III.B.1.b En présence de cations alcalins.....	86
III.B.1.b.i En présence de nitrate de potassium	86
III.B.1.b.ii En présence de nitrate de rubidium.....	89
III.B.1.b.iii En présence de nitrate de césium	91
III.B.1.c Bilan.....	93
III.B.2. Etude des nanocomposites contenant des ABP majoritairement formés de paires Co^{II}Fe^{III} et Co^{III}Fe^{II}	94
III.B.2.a Etude par spectroscopie UV-visible	94
III.B.2.b Etude par diffraction des rayons X.....	96
III.B.2.c Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	97

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

III.B.2.d Etude par microscopie électronique en transmission	99
III.B.3. Extension de la stratégie à l'élaboration d'autres analogues du bleu de Prusse ..	101
III.B.3.a Métal de la brique cyanure variable	101
III.B.3.b Cation métallique hydraté variable.....	102
III.B.3.b.i Monolithe au nickel	102
III.B.3.b.ii Monolithe au Fer	104
III.B.3.c Bilan.....	105
III.C. Conclusion.....	105
Références	107

Dans ce chapitre, nous présentons la mise en place d'une méthode permettant d'élaborer les nanocomposites SiO₂/ABP.

Nous commençons par présenter la méthode utilisée pour éliminer le copolymère et ainsi former un monolithe mésoporeux contenant des ions cobalt(II). Ce monolithe servira, ensuite, de nanoréacteur pour la précipitation des ABP dans la nanoporosité. Nous terminerons par présenter la méthode d'imprégnation permettant d'obtenir les nanocomposites.

III.A. Formation des nanoréacteurs pour l'élaboration des ABP

L'objectif de cette partie est de mettre au point une procédure pour éliminer le copolymère et libérer la porosité. Une extraction du copolymère par voie chimique a été envisagée. Pour ce faire, un monolithe contenant des ions cobalt(II) a été placé dans un extracteur Soxhlet. Cette méthode a permis d'éliminer le copolymère. Toutefois l'extraction du P₁₂₃ a également entraîné l'élimination des ions cobalt(II)^[1].

Dans cette partie, nous présentons une autre méthode permettant de décomposer le copolymère tout en maintenant les ions cobalt(II) dans les pores. La méthode utilisée pour libérer les pores du monolithe consiste à effectuer un traitement thermique. En effet, des études^[2-3] ont montré qu'à 500°C le copolymère était entièrement éliminé. Nous avons utilisé un traitement thermique semblable et nous avons étudié le comportement thermique du monolithe et des ions cobalt(II) en vue de leur utilisation comme précurseurs d'ABP.

Dans cette partie, nous présentons le comportement thermique des monolithes et, en particulier, la décomposition du copolymère P₁₂₃. Nous présentons le programme de traitement thermique choisi puis l'effet de ce traitement thermique sur l'aspect ainsi que sur l'organisation du monolithe.

Le comportement thermique a été étudié aux moyens d'analyses thermiques : l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). Pour vérifier l'efficacité de ce traitement thermique, la spectroscopie infrarouge a été effectuée. L'influence du traitement thermique sur l'organisation des monolithes a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles sur poudre, par physisorption du diazote à -196°C et par microscopie électronique en transmission.

III.A.1. Mise au point du traitement thermique

Pour mettre au point le traitement thermique, les études ont été effectuées sur un monolithe

hexagonal que nous connaissons bien puisqu'il s'agit du monolithe **mono-1-0,6** présenté page 47. Ce monolithe servira également de référence pour l'ensemble des études reportées dans cette partie. Ce monolithe est nommé **mono-réf.**

Dans le Tableau III-1, nous rappelons les paramètres utilisés pour son élaboration.

Température de vieillissement du sol	23°C
Temps de vieillissement du sol	1 heure
Température de vieillissement du gel	23°C
Temps de vieillissement du gel	1 semaine
Epaisseur du monolithe	4 mm
Taux humidité	50%
Rapport Co ²⁺ /Si molaire	0,01
Rapport P ₁₂₃ /TMOS massique	0,6

Tableau III-1 : Paramètres de synthèse permettant d'obtenir le monolithe de référence mono-réf.

III.A.1.a Comportement thermique du monolithe mono-réf

Pour étudier le comportement thermique du monolithe, nous avons effectué des analyses thermiques ATG-ATD (Annexe I). La montée en température est fixée à 5°C/min jusqu'à 800°C. Les courbes d'analyses thermiques du monolithe **mono-réf** sont présentées Figure III-1.

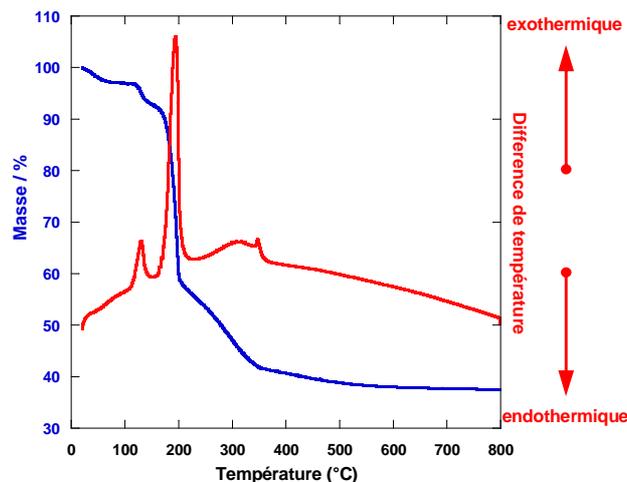


Figure III -1 : Courbes ATD (rouge) /ATG (bleu) du monolithe de référence.

L'analyse thermogravimétrie présente plusieurs pertes de masse :

- Vers 50°C, une légère perte de masse est vraisemblablement due aux espèces volatiles résiduelles dans le monolithe comme l'eau et le méthanol.
- A 120°C, une perte de 5% en masse est observée et est associée à un pic exothermique.
- Entre 170° et 200°C, une perte de masse de 34%, très abrupte, est associée à un pic exothermique intense.

- A partir de 200°C, la perte de masse est plus progressive puisqu'elle s'étend sur une gamme de 150°C et correspond à une perte de masse de 20%. La courbe ATD indique que cette perte de masse est accompagnée de plusieurs événements exothermiques.

- A partir de 400°C la perte de masse est très douce puisque le monolithe perd 2% de sa masse sur une gamme de 150°C environ. Cette perte de masse, associée à aucun événement exo ou endothermique, est due à la poursuite de la condensation du polymère inorganique.

Entre 120°C et 400°C, le monolithe perd 59% en masse au cours de plusieurs processus exothermiques. Ce processus multi-étapes est attribué à la décomposition du copolymère. En effet à partir de la masse du P₁₂₃, de la masse de cobalt et de la masse de TMOS initialement introduites dans le sol, il est possible de d'évaluer la perte de masse attendue pour le copolymère à 61,3%. La perte en masse de 59% du monolithe est proche de la perte en masse attendue pour la décomposition totale du copolymère. Les processus exothermiques entre 120°C et 400°C sont donc attribués à la décomposition du copolymère. Ces événements correspondent vraisemblablement à la décomposition des différents groupements du copolymère.

Cette étude montre qu'à 500°C, le copolymère est entièrement éliminé. Afin d'éviter des dommages trop importants sur la structuration du monolithe, suite à une décomposition trop rapide du copolymère, nous avons cherché à établir une méthode de calcination présentant plusieurs rampes de montée en température en correspondance des différentes étapes de décomposition du copolymère.

III.A.1.b Traitement thermique

Nous avons utilisé un traitement thermique que nous nommons cal-monolithe. Le programme comprend une montée en température en deux étapes jusqu'à 500°C. Le schéma III-1 présente ces différentes étapes.

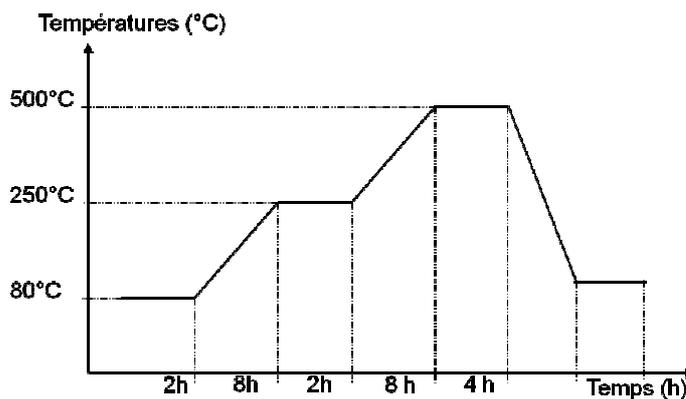


Schéma III-1 : Schéma du programme du traitement thermique nommé cal-monolithe

Le traitement thermique est constitué d'un premier palier de 2h à 80°C pour éliminer les espèces volatiles. Une première montée en température à 0,35°C/min est effectuée jusqu'à 250°C, elle est suivie d'un palier de 2 heures. Une seconde montée en température à 0,52°C/min est effectuée de

manière à atteindre 500°C en 8 heures. Un palier de 4 heures à 500°C succède à cette seconde montée. Ce dernier palier est effectué dans le but d'éliminer la totalité du copolymère. Après le traitement thermique, les monolithes sont conservés dans une étuve à 80°C.

III.A.2. Caractérisation du monolithe mésoporeux après traitement thermique

Afin d'obtenir un monolithe mésoporeux, le traitement thermique présenté dans le paragraphe précédent III.A.1.b est appliqué au monolithe **mono-réf** entier. Le monolithe après traitement thermique est nommé **mono-réf-cal**.

Dans ce paragraphe, nous présentons l'étude du monolithe après traitement thermique. Des spectres UV-visible, des spectres Infrarouge et des analyses thermiques ATD- ATG ont été effectués.

III.A.2.a Aspect du monolithe

Les photographies du monolithes avant et après le traitement thermique sont présentées Figure III-2.

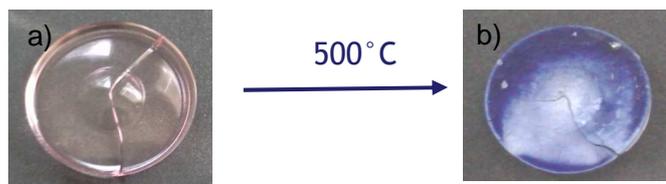


Figure III-2 : a) Photographie du monolithe mono-réf
b) Photographie du monolithe mono-réf-cal.

Le monolithe, avant calcination, est rose et présente une craquelure bien visible. Son diamètre est de 30 mm. Après calcination, il devient bleu. Nous constatons que son diamètre se réduit mais qu'il reste compact. Sa surface présente des aspérités et elle est partiellement recouverte d'une pellicule blanche. Cette pellicule correspond, vraisemblablement, à une zone sans ion cobalt.

La couleur rose ou bleu du monolithe est due à la présence des ions cobalt. Ce changement de couleur du rose au bleu indique un changement d'environnement des ions cobalt contenus dans le monolithe.

III.A.2.b Spectres Infrarouge des monolithes avant et après le traitement thermique

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) (Annexe VII). Le spectre infrarouge du P₁₂₃ est comparé au spectre Infrarouge du monolithe **mono-réf** avant traitement thermique et au spectre de la silice. (Le composé SiO₂ correspond à un xérogel de silice ne contenant pas d'ion cobalt). Ces spectres Infrarouge sont présentés Figure III-3.

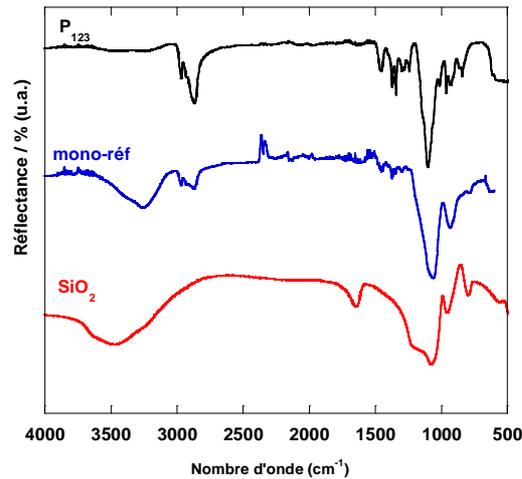


Figure III-3 : Spectres Infrarouge du copolymère P₁₂₃ (noir), du monolithe mono-réf (bleu) et de la silice (rouge).

Le spectre infrarouge du P₁₂₃ présente deux zones bien caractéristiques :

Dans la zone 3100-2600 cm⁻¹, un massif caractéristique des vibrations ν_{CH} du P₁₂₃ est observé. Entre 1500 et 500 cm⁻¹, le spectre présente les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation ν_{CO} (liaisons C-O) et des déformations angulaires δ_{CH} du copolymère.

Le spectre infrarouge de la silice présente deux zones :

Entre 3600 et 2600 cm⁻¹, une bande large centrée à 3260 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H appartenant soit aux molécules d'eau, soit aux groupements silanol.

Entre 1500 et 500 cm⁻¹, des bandes très intenses à 1062 cm⁻¹ et 927 cm⁻¹ sont caractéristiques des liaisons Si-O de la silice^[4-5].

Le spectre infrarouge du **mono-réf** présente deux zones :

Entre 3600 et 2600 cm⁻¹, une bande large centrée à 3260 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H appartenant soit aux molécules d'eau, aux groupements silanol, au P₁₂₃ ou au méthanol. Un massif entre 2852 et 2969 cm⁻¹ est semblable à celui observé sur le spectre du P₁₂₃. Ce massif est caractéristique des groupements CH₂ et CH₃ du copolymère. Dans cette zone, les bandes de vibration du P₁₂₃ sont distinctes des bandes de vibration de la silice.

Entre 1500 et 500 cm⁻¹, les bandes caractéristiques des liaisons Si-O de la silice et des liaisons CH₂, CH₃ et C-O du copolymère apparaissent dans la même gamme spectrale.

Seules les bandes du P₁₂₃ observées entre 2852 et 2969 cm⁻¹ ne présentent pas de recouvrement avec celles de la silice. Elles nous serviront de témoin pour indiquer la présence ou non du copolymère dans le monolithe.

Les spectres Infrarouge en mode ATR du monolithe avant et après traitement thermique sont présentés Figure III-4.

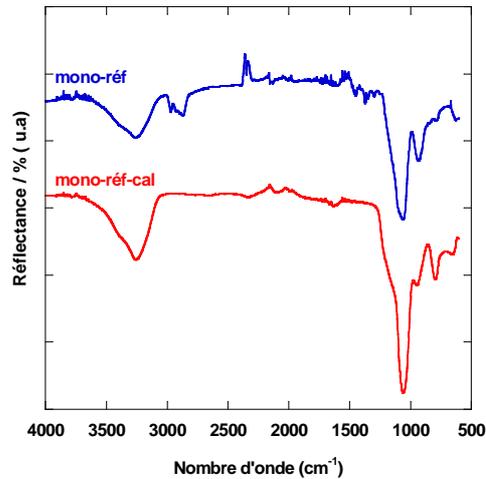


Figure III- 4 : Spectres Infrarouge des monolithes avant (en bleu) et après calcination (en rouge).

Le spectre du monolithe **mono-réf-cal** présente une bande large centrée à 3260 cm⁻¹. Cette bande est caractéristique des groupements O-H appartenant soit aux molécules d'eau, soit aux groupements silanol. L'absence de bande entre 2852 et 2969 cm⁻¹, caractéristique des groupements CH, indique que le copolymère et les groupements CH₃OH ou CH₃-OSi ont bien été éliminés.

Le traitement thermique permet d'éliminer totalement le copolymère ainsi que tous les groupements organiques.

III.A.2.c Effet du traitement thermique sur la structuration

L'organisation du monolithe **mono-réf-cal** a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles, par des mesures d'adsorption et de désorption du diazote et par microscopie électronique en transmission.

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles (Annexe III.b) du monolithe de référence avant et après calcination sont présentés Figure III-5. Le diffractogramme du composé **mono-réf** a été présenté dans le Chapitre II. Ce monolithe présente une structure hexagonale dont le paramètre de maille est de 11,5 nm.

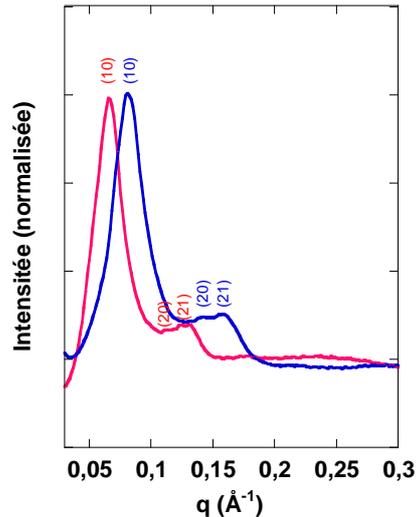


Figure III-5 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des monolithes mono-réf (rose) et mono-réf-cal (bleu).

Le diffractogramme du monolithe après calcination présente les mêmes pics que le diffractogramme du monolithe avant calcination. Ils ont été indexés pour une même structure hexagonale 2D. L'organisation du monolithe est conservée après le traitement thermique.

La translation des pics vers des vecteurs de diffusion plus grands indique que le traitement thermique provoque une contraction de la maille de l'ordre de 18%. Cette contraction est due à la poursuite de la condensation du polymère inorganique.

Les mesures d'adsorption et de désorption de diazote (Annexe II) ont été réalisées afin de déterminer le volume poreux et la surface spécifique du monolithe **mono-réf-cal**. Ces mesures sont présentées Figure III-6.

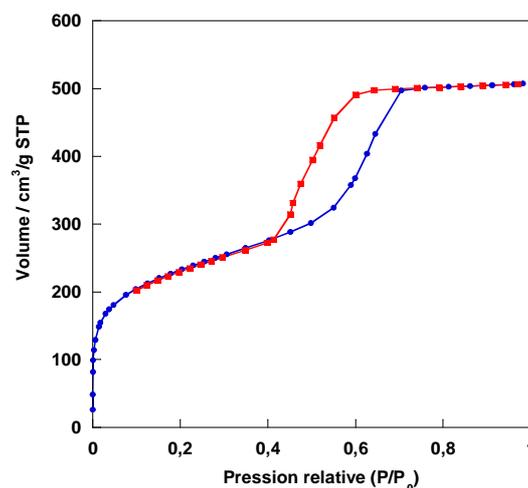


Figure III-6 : Mesures d'adsorption (bleu) et de désorption (rouge) du diazote pour le monolithe mono-réf-cal.

Nous constatons que l'isotherme présente une augmentation du volume adsorbé pour des pressions relatives P/P° inférieures à 0,1. Cette augmentation indique la présence de micropores.

Le volume de diazote augmente pour des pressions relatives P/P° situées entre 0,4 et 0,8 formant un isotherme de type IV^[6] caractéristique des matériaux mésoporeux. Dans cette gamme de pression, l'adsorption et la désorption du diazote ne s'effectuent pas de la même façon, entraînant l'ouverture d'un cycle d'hystérésis. La forme de l'hystérésis fournit des informations sur la forme des pores. Les courbes d'adsorption et de désorption présentent une hystérésis de type IV-H1 qui est en accord avec les canaux cylindrique^[7] d'une structure hexagonale.

Le traitement de la courbe de désorption par la méthode BJH (Annexe II) permet de déterminer le volume poreux et la taille des pores. La surface spécifique est déterminée par la théorie BET (Annexe II). Ces résultats sont indiqués Tableau III-2.

Nom du composé	Diamètre des pores (Å)	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
mono-réf-cal	38	777	0,78

Tableau III-2 : diamètre des pores, volume poreux et surface spécifique du monolithe mono-réf.

L'ensemble de ces données montre que les pores du monolithe ont bien été libérés. Le monolithe présente après traitement thermique des pores de diamètre 3,8 nm.

Pour visualiser la structuration du monolithe une étude par microscopie électronique en transmission (Annexe V.a) du monolithe après traitement thermique a été réalisée. Les clichés de microscopie électronique en transmission du monolithe **mono-réf** avant et après traitement thermique sont comparés sur la Figure III-7.

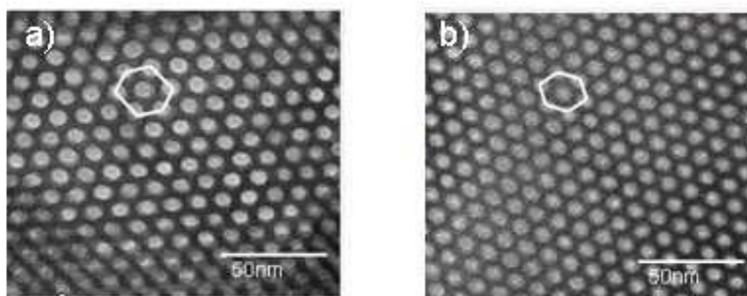


Figure III-7 : Images de microscopie électronique en transmission de coupes microtomées

- a) du monolithe avant calcination (mono-réf)
- b) du monolithe après calcination (mono-réf-cal).

La Figure III-7a correspond à une coupe transversale du monolithe **mono-réf**. Ce cliché, présenté dans le chapitre II, montre que le diamètre des micelles est de 8 nm. La Figure III-7b correspond à une coupe transversale du monolithe **mono-réf-cal**. Ce cliché présente une organisation hexagonale et le

diamètre des pores est de 5,2 nm. La méthode BJH permet d'estimer le diamètre des pores (3,8 nm) or en mesurant les diamètres des pores en utilisant les clichés de microscopie, nous trouvons 5,2 nm. Il existe un écart de l'ordre de 27% entre ces deux méthodes. Galarneau et al^[8] ont montré que la méthode BJH sous estimait de l'ordre de 20% les diamètres des pores pour les matériaux mésoporeux.

En comparant ces clichés, nous pouvons visualiser la contraction du polymère de silice avant et après traitement thermique.

Ces études montrent que le monolithe conserve sa structure hexagonale après le traitement thermique. Elles montrent également que la maille subit une contraction de l'ordre de 18%.

III.A.3. Evolution des ions cobalt au cours du traitement thermique

Afin de comprendre le changement d'environnement des ions cobalt au cours du traitement thermique, nous avons effectué une étude par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'absorption des rayons X.

III.A.3.a Etude par spectroscopie UV-visible

Les monolithes **mono-réf** et **mono-réf-cal** ont été broyés et leurs spectres UV-visible ont été enregistrés. Ils sont représentés Figure III-8.

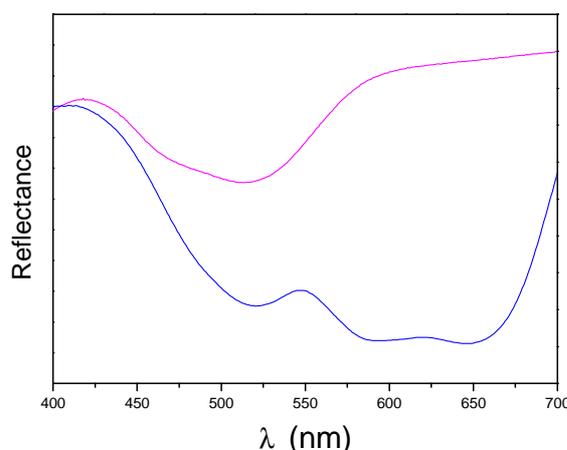


Figure III-8 : Spectres UV-visible du monolithe **mono-réf** avant (rose) et **mono-réf-cal** (bleu) après calcination.

Les spectres des monolithes sont différents avant et après calcination.

Pour le monolithe rose une bande large située à 520 nm est observée. Elle est attribuée à la transition ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ de l'ion Co^{2+} dans un environnement octaédrique proche de celui de l'ion Co^{2+} dans le complexe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ^[9].

Le spectre du monolithe bleu, présente une bande multiple centrée à 585 nm. Cette dernière est attribuée à la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ de l'ion cobalt(II) dans un environnement tétraédrique.

Le traitement thermique a modifié la sphère de coordination des ions cobalt(II) qui passent d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique. Ce changement de géométrie est attribué à une thermo-hydroxylation des espèces cobalt pendant le traitement thermique.

III.A.3.b Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de mieux comprendre les changements de structure électronique et de structure locale autour de l'ion cobalt(II), nous avons effectué des mesures d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL en collaboration avec Valérie Briois (Annexe IV).

Comme la spectroscopie UV-visible indique un environnement des ions cobalt(II) octaédriques dans le monolithe **mono-réf** et un environnement tétraédrique dans le monolithe **mono-réf-cal**, les spectres de ces composés ont été comparés à des spectres de composés de référence dans lesquels l'environnement des ions cobalt(II) est respectivement octaédrique et tétraédrique. Il s'agit des solutions aqueuses des complexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ octaédrique et $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ tétraédrique.

Les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K du cobalt des composés **mono-réf**, **mono-réf-cal**, des complexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ sont représentés Figure III-9.

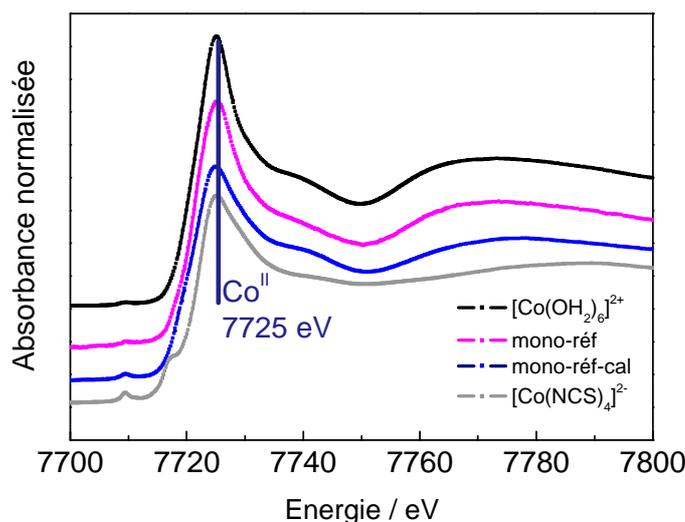


Figure III-9 : Spectres XANES au seuil K du cobalt des composés mono-réf, mono-réf-cal, et des complexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Tous les spectres présentent un maximum d'absorption (transition 1s → 4p) à 7725 eV. La position en énergie de ce maximum d'absorption dépend du degré d'oxydation de l'ion. La position du maximum indique que le degré d'oxydation des ions cobalt dans les monolithes **mono-réf** et **mono-réf-cal** est +II comme dans les composés de référence. Les ions cobalt ne sont pas oxydés au cours du traitement thermique.

Les spectres XANES du composé **mono-réf-cal** et du complexe $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ présentent un préseuil de faible intensité (7709 eV). Ce pic correspond à la transition 1s → 3d. Comme cette transition n'est autorisée que pour les complexes non centrosymétriques, le complexe tétraédrique

$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ présente ce préseuil. Le spectre XANES du monolithe **mono-réf-cal** présente le même préseuil et contient donc des ions cobalt(II) dans un environnement non centrosymétrique^[10].

Cette transition est interdite pour les complexes centrosymétriques. C'est le cas du complexe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Le spectre du composé mono-réf ne présente pas ce préseuil, il contient des ions cobalt(II) dans un même environnement centrosymétrique. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectroscopie UV-visible.

Les modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) du monolithe avant et après calcination et des complexes de référence octaédrique et tétraédrique sont présentés Figure III-10.

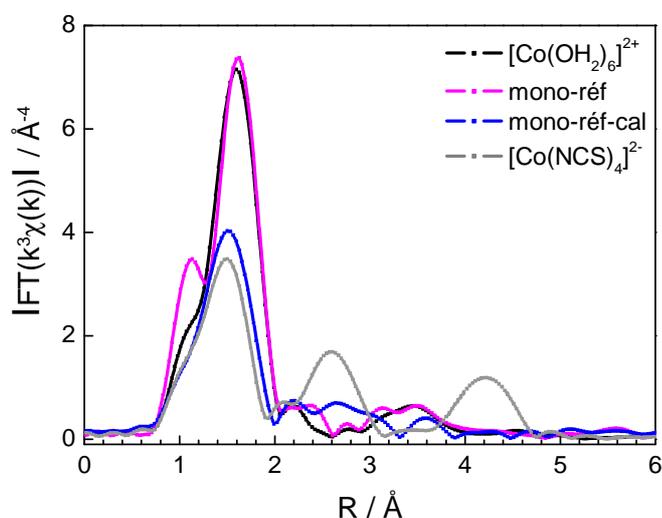


Figure III-10 : Module des transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt des composés mono-réf, mono-réf-cal, et des complexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du complexe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ présente une première contribution intense à $1,7 \text{\AA}$ due aux six premiers voisins oxygène du cobalt. Le composé **mono-réf** présente une première contribution similaire. Ceci indique que le complexe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et le monolithe **mono-réf** contiennent des ions cobalt(II) dans un environnement de premiers voisins très proche. L'absence de contribution au-delà de 2\AA indique une absence de voisins à des distances bien définies au-delà de la première sphère de coordination des ions cobalt. Ceci indique que les ions cobalt ne sont pas liés à des ions silicium dans des enchaînements dans lesquels les distances Co-Si sont bien définies. Les ions cobalt(II) forment des espèces isolées vraisemblablement en interaction avec le copolymère.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du complexe $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ présente une première contribution centrée à $1,5 \text{\AA}$. Cette première contribution est due aux quatre atomes d'azote,

premiers voisins du cobalt. Une seconde contribution très intense est visible à 2,6 Å et correspond aux atomes de carbone. La troisième contribution visible à 4,2 Å est attribuée aux atomes de soufre.

Le composé **mono-réf-cal** présente une première contribution très proche de celle du complexe [Co(NCS)₄]²⁻ indiquant la présence de quatre premiers voisins autour des ions cobalt(II) dans le monolithe après traitement thermique. Au delà de 2 Å, les contributions sont nettement moins bien définies. La faible intensité de ces contributions montre que les seconds voisins sont peu nombreux et indique l'absence d'ordre à grande distance autour des ions cobalt. Cette constatation est assez surprenante puisqu'elle montre qu'il n'y a ni formation d'oxyde, ni formation d'hydroxyde de cobalt au cours du traitement thermique. Plusieurs études ont montré qu'au cours de traitements thermiques comparables à ceux mis en œuvre ici, des sels de cobalt contenus dans la porosité de silice mésoporeuse se transforment en oxyde de cobalt^[11].

Cette étude confirme le changement de polyèdre de coordination des ions cobalt au cours du traitement thermique. Ce changement de géométrie des ions cobalt s'explique par une thermo-hydrolyse conduisant à la formation d'espèces tétraédriques du type [Co(OH)₄]²⁻^[10].

III.A.4. Traitement thermique de monolithes contenant différents teneurs en ions cobalt(II)

Les ions cobalt(II) présents dans le monolithe mono-réf voient la géométrie de leurs polyèdres de coordination changer au cours du traitement thermique en conservant le même degré d'oxydation + II. Nous notons, également, que la structuration est conservée avec une contraction du paramètre de maille de l'ordre de 20%. Afin de voir si le comportement des ions cobalt(II) est le même, quel que soit la quantité d'ions cobalt(II) présents dans le monolithe, les monolithes de la série **mono-Y-0,6** contenant des ions cobalt en quantité variable du chapitre II ayant subi le traitement thermique décrit (page 47) ont été étudiés. Ces monolithes sont nommés, après traitement thermique, **mono-Y-0,6-cal**. Les noms des monolithes après calcination ainsi que le rapport molaire Co²⁺/Si sont présentés dans le Tableau III-5.

Noms des composés	Rapports molaires Co ²⁺ /Si
mono-0-0,6-cal	0
mono-réf-cal	0,001
mono-5,2-0,6-cal	0,052
mono-10,6-0,6-cal	0,104
mono-23,6-0,6-cal	0,234

Tableau III-5 : Noms et rapports molaires Co²⁺/Si des composés étudiés.

Tous ces monolithes, initialement roses, sont devenus bleus après le traitement thermique. Les monolithes contenant les plus grandes quantités d'ions cobalt(II) paraissent plus foncés. Ce changement de couleur a été étudié par spectroscopie UV-visible.

III.A.4.a Etude par Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible (Annexe VIII) des monolithes après le traitement thermique sont représentés Figure III-11.

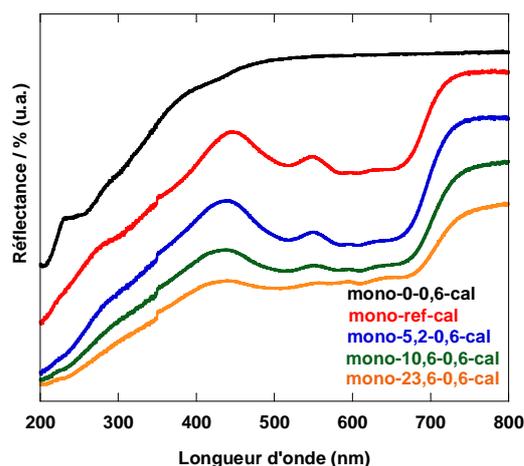


Figure III-11 : Spectres UV-visible des monolithes contenant différents rapports molaires Co/Si après traitement thermique.

Tous ces spectres présentent la même allure, signifiant que l'environnement de l'ion cobalt est le même quel que soit la quantité d'ions cobalt contenu dans le monolithe. Ces spectres montrent une bande multiple centrée à 585 nm qui est attribuée à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ pour l'ion Co^{2+} dans un environnement tétraédrique.

III.A.4.b Spectroscopie par d'absorption des rayons X

Une étude de la structure électronique et de la structure locale des ions cobalt dans certains monolithes de la série **mono-Y-0,6-cal** a été effectuée par XANES et EXAFS au seuil K du cobalt (Annexe IV) . Les monolithes contiennent des rapports molaires Co^{2+}/Si de 1%, 7,8% et 23,6%. Ce sont les monolithes **mono-réf-cal**, **mono-7,8-0,6-cal** et **mono-23,6-0,6-cal**.

Les spectres XANES des composés **mono-réf-cal**, **mono-7,8-0,6-cal** et **mono-23,6-0,6-cal** sont représentés sur la Figure III-12.

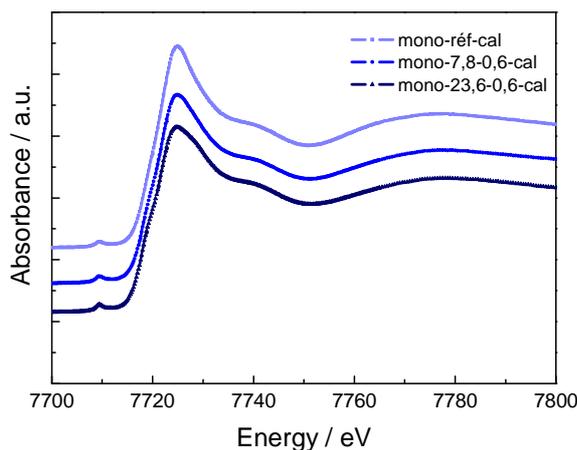


Figure III-12 : Spectres XANES au seuil K du cobalt des monolithes mono-réf-cal, mono-7,8-0,6-cal et mono-23,6-0,6-cal.

Tous ces spectres ont une allure générale identique et présentent un maximum d'absorption à 7725 eV. La position de ce maximum d'absorption est caractéristique de l'ion cobalt au degré d'oxydation II.

Ces spectres présentent également un préseuil à 7709 eV. Ce pic est caractéristique de la transition $1s \rightarrow 3d$ qui est autorisée pour les espèces cobalt dans un environnement non centrosymétrique. Ces données montrent que les ions cobalt ne sont pas dans un environnement centrosymétrique quelque soit le rapport molaire Co^{2+}/Si contenu dans les monolithes. Ces observations sont en accords avec les données de spectroscopie UV-visible.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS des composés, est représenté Figure III-13.

Tous les modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS présentent une première contribution à 1,5 Å. L'intensité de cette contribution correspond à un nombre de premiers voisins proches de 4. Les ions cobalt sont en coordinence 4. Lorsque la teneur en ions cobalt augmente les contributions dans la zone 2 - 4 Å semblent mieux définies. Dans cette zone, deux contributions à 2,68 Å et 3,09 Å apparaissent clairement. Cela indique la présence de voisins à des distances relativement bien définies du cobalt au delà de la première sphère de coordination. Même si les ions cobalt ne se trouvent pas sous une forme condensée oxyde ou hydroxyde, les monomères de cobalt semblent être liés ou partiellement liés à d'autres espèces.

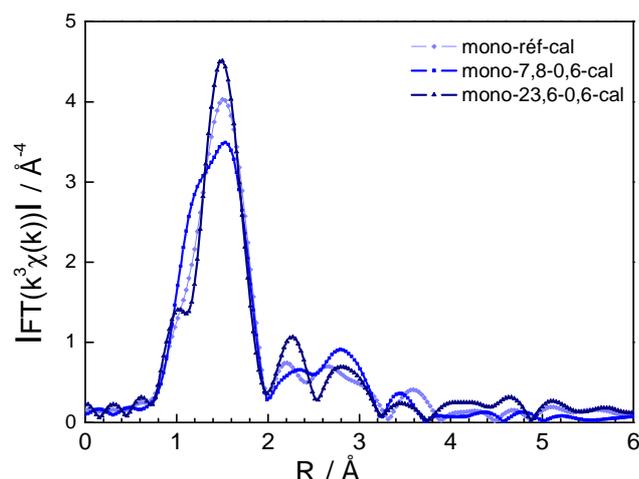


Figure III-13 : Modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt des monolithes mono-réf-cal, mono-7,8-0,6-cal et mono-23,6-0,6-cal.

Pour analyser plus précisément ces contributions, plusieurs composés de référence ont été envisagés. De tous les composés de référence étudiés, les contributions observées semblent plus proches de celles présentées par le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'olivine de cobalt ($\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$) qui a donc été utilisé comme composé modèle pour les simulations.

Les modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS du monolithe avec un rapport molaire Co²⁺/Si de 23,6% et de l'olivine sont présentés Figure III-14.

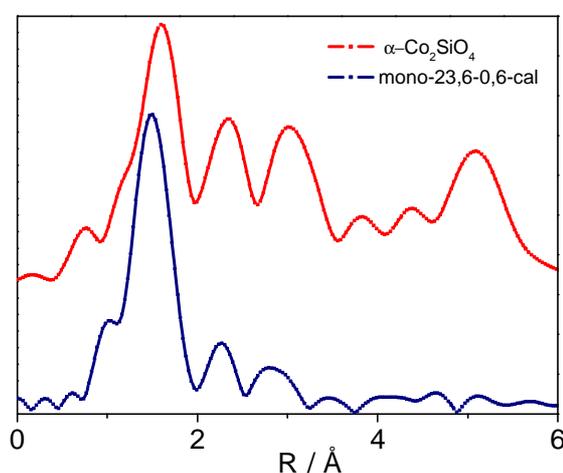


Figure III-14: Modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt du monolithe mono-23,6-0,6-cal et de l'olivine (rouge).

Le module de la transformée de Fourier de l'olivine présente des contributions bien définies. Les trois premières contributions, au-delà de la première, ont été attribuées et simulées à partir de la structure de l'olivine. L'olivine est constituée de plans d'ions cobalt en symétrie octaédrique liés entre eux par les arrêtes. Ces plans sont, eux mêmes, liés entre eux par des tétraèdres SiO₄²⁻. La contribution à 2,79 Å correspond à des voisins Si dans les enchaînements Co-O-Si^[12]. La contribution

à 3,07 Å correspond à des voisins Co²⁺ liés par les arêtes des octaèdres. La contribution à 3,24 Å correspond à un deuxième type de voisin Co²⁺ liés par les sommets des octaèdres. Le spectre EXAFS de l'olivine a été simulé. Les distances et le nombre de voisins issus de la simulation sont rassemblés dans le Tableau III-6.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du composé **mono-23,6-0,6-cal** présente deux contributions, au-delà de celle des premiers voisins, très proches de celles de l'olivine. Le spectre EXAFS a été simulé en utilisant la simulation du spectre EXAFS de l'olivine comme référence. Les distances et le nombre de voisins issus de cette simulation sont rassemblés dans le Tableau III-6.

La contribution à 2,01 Å correspond aux quatre premiers voisins l'oxygène du cobalt qui se situent à des distances nettement plus courtes que les premiers voisins du cobalt dans l'olivine (2,13 Å). Ceci est dû au fait que, dans le composé **mono-23,6-0,6-cal**, les entités cobalt sont en symétrie tétraédrique alors qu'elles sont en symétrie octaédrique déformée dans l'olivine.

Composés	N	R / Å
mono-23,6-0,6-cal	3,6 O ± 0,4	2,01
	0,5 Si ± 0,3	2,68
	0,3Co ± 0,2	3,06
olivine	6 O	2,13
	1,5 Si	2,79
	1Co	3,07
	2Co	3,24

Tableau III-6 : Nombre de voisins et distances aux atomes de cobalt issus des simulations des signaux EXAFS de l'olivine et du composé mono-23,6-0,6-cal.

La seconde contribution à 2,68 Å est attribuée à 0,5 second voisin silicium dans des liaisons Co-O-Si.

La contribution à 3,06 Å est attribuée à des voisins cobalt.

Cette étude indique que les entités cobalt tétraédriques sont faiblement condensées et liées ou partiellement liées aux murs de silice.

III.A.4.c Structuration

L'organisation des monolithes a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles (Annexe III.b) et par microscopie électronique en transmission (Annexe V.a).

Les diffractogrammes aux petits angles des composés **mono-réf-cal**, **mono-2,6-0,6-cal**, **mono-5,2-0,6-cal**, **mono-10,4-0,6-cal** et **mono-23,6-0,6-cal** sont représentés sur la Figure III-15.

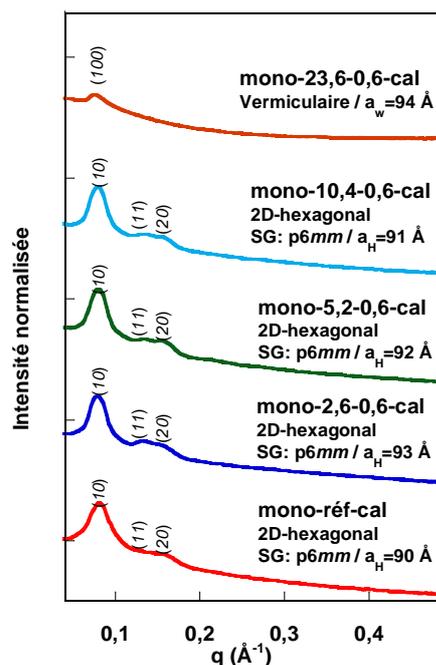


Figure III-15 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des monolithes contenant différents rapports molaires Co²⁺/Si.

Tous ces diffractogrammes présentent un pic intense pour une valeur du vecteur de diffusion (q) égale à $0,75 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci indique que tous ces monolithes présentent une certaine organisation.

Dans la zone $[0,1-0,2] \text{ \AA}^{-1}$, le monolithe **mono-réf-cal** présente deux pics à $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ et à $0,16 \text{ \AA}^{-1}$ qui ont été attribués dans le paragraphe III.A.2.c aux familles de plans réticulaires (11) et (20) pour une structure hexagonale.

Tous les diffractogrammes, à l'exception de celui du monolithe **mono-23,6-0,6-cal** ont la même allure signifiant qu'ils présentent la même organisation hexagonale.

Sur le diffractogramme du monolithe **mono-23,6-0,6-cal**, l'intensité du pic à $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ est nettement plus faible et les autres pics sont absents. Le diffractogramme est caractéristique d'une structure vermiculaire.

L'organisation et le paramètre de maille des monolithes avant traitement thermique ont été présentés dans le chapitre II. L'organisation et le paramètre de maille, avant traitement thermique, sont comparés à ceux des monolithes obtenus après traitement thermique, dans le Tableau III-7.

Avant calcination			Après calcination		
Composé	Structuration	Paramètre de maille ou périodicité	Composé	Structuration	Paramètre de maille ou périodicité
mono-réf	Hexagonale	11,5 nm	mono-réf-cal	Hexagonale	9,0 nm
mono-2,6-0,6	Hexagonale	11,4 nm	mono-2,6-0,6-cal	Hexagonale	9,3 nm
mono-5,2-0,6	Hexagonale	11,4 nm	mono-5,2-0,6-cal	Hexagonale	9,2 nm
mono-10,6-0,6	Hexagonale	11,4 nm	mono-10,6-0,6-cal	Hexagonale	9,1 nm
mono-23,6-0,6	Vermiculaire	11,7 nm	mono-23,6-0,6-cal	Vermiculaire	9,4 nm

Tableau III-7: Organisation et paramètres de maille des monolithes avant et après le traitement thermique.

Après traitement thermique, quelque soit le rapport molaire les monolithes conservent leurs organisations et présentent une contraction du paramètre de maille de l'ordre de 20%.

III.A.4.d Comportement thermique

Les analyses thermogravimétries et thermodifférentielles (Annexe 1) des monolithes sont présentées Figure III-16.

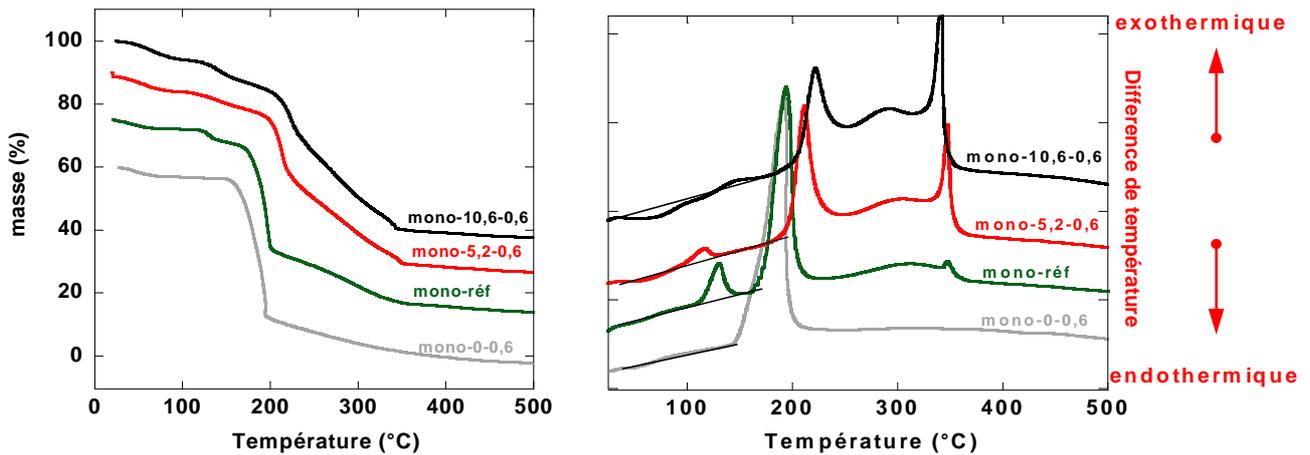


Figure III-16 : Courbes ATG et ATD des monolithes contenant différents rapport molaire Co²⁺/Si.

Les courbes ATD-ATG n'ont pas tout-à-fait la même allure. Cela signifie que la quantité d'ions cobalt(II) influe sur le comportement en température des monolithes.

Le monolithe **mono-0-0,6**, ne contenant pas d'ions cobalt, perd 3% en masse entre 20-50°C. Cette perte de masse est associée à un pic endothermique. Elle est due à l'élimination d'espèces volatiles (eau, méthanol). Entre 150°C et 200°C, le monolithe perd 60% de sa masse. L'analyse thermodifférentielle de la Figure III-13b indique que cette perte de masse, centrée à 170°C, accompagne un événement exothermique. Cette perte en masse est attribuée à la décomposition thermique du copolymère. Dans un monolithe sans ion cobalt, le copolymère se décompose entre 150 et 200°C.

Lorsque le monolithe contient des ions cobalt, la décomposition du P₁₂₃ commence à plus basse température suivant plusieurs processus exothermiques (Figure III-1 page 59). Les courbes ATD-ATG des monolithes contenant des ions cobalt en quantité variable présentent des allures comparables. Les pertes de masse ont été attribuées, comme pour le monolithe **mono-réf** (page 59). Les pertes de masse associées à la décomposition du copolymère se produisent entre 110 et 350°C en trois étapes. Les pertes de masse et la position en température des pics exothermiques associés sont reportées dans le Tableau III-8.

Noms des composés	Gamme de températures des différentes pertes de masse		
mono-0-0,6	110°C – 0%	190°C - 60%	
mono-réf	110°C- 2%	190°C - 34%	200-350°C – 20%
mono-5,2-0,6	105°C – 2%	200°C – 16%	220-350°C – 30%
mono-10,6-0,6	100-110°C – 2%	200-220°C – 7%	220-350°C -36%

Tableau III-8 : Pertes de masse observées sur la courbe ATG des composés mono-0-0,6-cal, mono-réf-cal, mono-5,2-0,6-cal et mono-10,6-0,6-cal.

Le premier pic exothermique se situe autour de 110°C. Ce pic n'est pas visible pour le monolithe **mono-0-0,6-cal**. La présence des ions cobalt(II) contribue à abaisser la température de décomposition du copolymère.

Le deuxième se situe vers 200°C, cette contribution est la seule qui est présente sur tous les composés. Il est à noter que lorsque la teneur en ions cobalt(II) augmente dans le monolithe, la perte de masse liée à cette événement diminue. Ce processus peut être vraisemblablement attribué à la décomposition du copolymère sans interaction ou interagissant faiblement avec les ions cobalt.

Le troisième pic exothermique correspond à une perte de masse s'étalant d'environ 200°C à 350°C. Elle se produit lorsque les monolithes contiennent des ions cobalt. Elle apparaît pour le monolithe **mono-réf** et elle augmente avec la teneur en ions cobalt présents dans le monolithe. Cette perte de masse peut vraisemblablement être attribuée au copolymère en interaction avec les ions cobalt. Ces interactions copolymères-cobalt élèvent la température de décomposition du copolymère.

Le dernier pic exothermique situé à 350°C est spécifique aux monolithes contenant des ions cobalt. Son intensité augmente avec la teneur en ions cobalt. Il est vraisemblablement lié à la transformation subie par les ions cobalt suite à la décomposition des derniers groupements de copolymère en interaction avec les ions cobalt(II).

Nous constatons qu'en augmentant le rapport Co²⁺/Si dans le monolithe, le copolymère ne se décompose plus de la même manière. Ceci indique une interaction entre les ions cobalt(II) et le copolymère et confirme un effet de la présence d'ions cobalt sur l'organisation observé au chapitre II (page 51).

III.A.5. Traitement thermique des monolithes avec différents rapports P₁₂₃/Si

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux cinq monolithes présentant une organisation bien définie présentés dans le chapitre II. Il s'agit des monolithes **mono-1-0,4**, **mono-réf**, **mono-1-0,8**, **mono-1-0,9** et **mono-1-1**. Ces monolithes ont été traités thermiquement par le traitement cal-monolithe présenté dans le paragraphe III.A.1.b (page 59). Ces monolithes sont nommés **mono-1-X-**

cal. Les noms des monolithes et les rapports massiques P₁₂₃/Si utilisés pour les synthétiser sont indiqués Tableau III-9.

Nom des composés	Rapport massiques P ₁₂₃ /Si
mono-1-0,4-cal	0,4
mono-réf-cal	0,6
mono-1-0,8-cal	0,8
mono-1-1-cal	1,0

Tableau III-9 : Rapports massiques P₁₂₃/Si et noms des monolithes.

L'organisation de ces monolithes après traitement thermique a été étudiée par diffraction des rayons X aux petits angles, par microscopie électronique en transmission et par physisorption du diazote.

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles des monolithes **mono-1-X-cal** sont représentés Figure III-18.

Ces quatre diffractogrammes présentent des allures différentes. Ils montrent clairement les quatre différentes organisations déjà observées avant traitement thermique (page 47).

Le diffractogramme du monolithe **mono-1-0,4-cal** présente un unique pic de diffraction à 0,075 Å⁻¹ qui caractérise une organisation vermiculaire.

Le diffractogramme du monolithe **mono-réf-cal** a été décrit dans le paragraphe III.A.2.c (page 63). Il est caractéristique d'une organisation hexagonale avec un paramètre de maille de 9,1 nm.

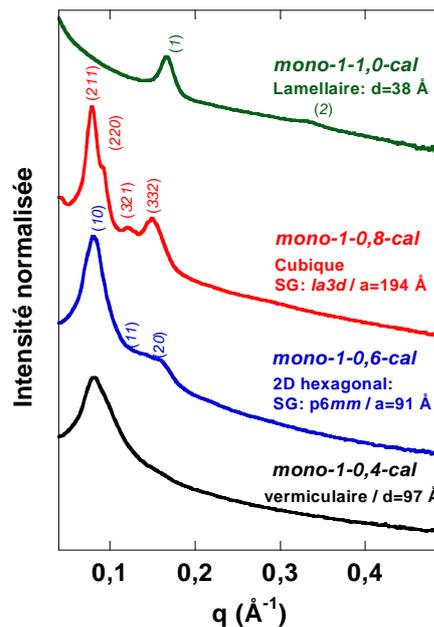


Figure III-18 : Diffractogrammes des rayons X aux petits angles des monolithes mono-1-X-cal après calcination.

Le diffractogramme du monolithe **mono-1-0,8-cal** présente quatre pics caractéristiques d'une structure cubique dont le paramètre de maille est 19,4 nm. Avant traitement thermique, ce composé présentait la même organisation cubique avec un paramètre de maille de 24 nm. Seul, son paramètre de maille a diminué indiquant une contraction d'environ 20%.

Le monolithe **mono-1-1-cal** conserve son organisation lamellaire. Toutefois, les pics (2) et (3) sont déplacés vers des valeurs de vecteurs de diffusion (q) plus élevées et leurs intensités sont plus faibles qu'avant le traitement thermique. Ceci indique que les feuillets de silice sont plus proches.

Ces données montrent que l'organisation des différents monolithes est conservée. Seule, une contraction du paramètre de maille est observée quelque soit la structure. Cependant le monolithe **mono-1-1-cal** présentant une organisation lamellaire montre une contraction supérieure à 20%. Cette contraction est due à l'élimination du copolymère qui soutenait les feuillets de silice.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote (Annexe II) des composés **mono-1-0,4-cal**, **mono-1-0,6-cal**, **mono-1-0,8-cal** et **mono-1-1-cal** sont présentés Figure III-20.

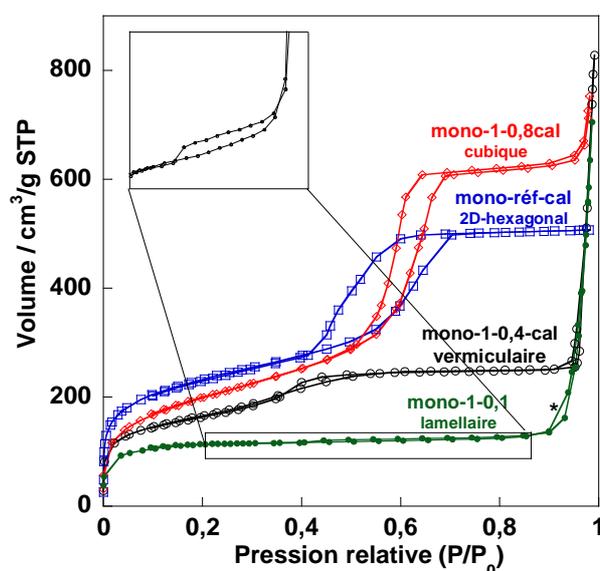


Figure III-20 : Isothermes d'adsorption et de désorption du diazote des monolithes mono-1-X-cal.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote changent d'un monolithe à l'autre. Cependant, ils présentent, tous, une augmentation du volume adsorbé pour des pressions relatives inférieures à 0,1 P/P_0 qui indique la présence de micropores.

Certains monolithes présentent une augmentation du volume pour des pressions relatives P/P_0 supérieures à 0,8 indiquant la présence de macroporosités. La macroporosité peut être due à un broyage non régulier entraînant la formation de poudres de différentes tailles.

Les isothermes présentent une forme de type IV. Ceci montre que ces monolithes sont bien mésoporeux. La forme du cycle d'hystérésis dépend de la forme des pores. Le monolithe **mono-1-0,4-**

cal présente une petite boucle d'hystérésis de type IV-H4 habituellement rencontrée pour une organisation vermiculaire.

Le monolithe **mono-réf-cal** et **mono-1-0,8-cal** présentent une ouverture du cycle d'hystérésis de type IV-H1 en accord avec des matériaux présentant une structure 2D hexagonale et une structure cubique^[7].

Le monolithe **mono-1-1-cal** présente une boucle d'hystérésis de type IV-H4. Ce type d'hystérésis indique la présence de feuillets.

Le volume poreux, la surface spécifique et le diamètre des pores déterminés par la méthode BJH sur la courbe de désorption sont indiqués Tableau III-10.

Nom	Organisation	Diamètre des pores / feuillets (Å)	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
mono-1-0,4-cal	Vermiculaire	33	578	0,39
mono-réf-cal	2D-hexagonale	38	777	0,78
mono-1-0,8-cal	Cubique	49	704	0,96
mono-1-1-cal	Lamellaire	33	342	0,20

Tableau III-10 : Organisation, diamètre des pores, volumes poreux et surfaces spécifiques des monolithes mono-1-X-cal où X correspond au rapport massique P₁₂₃/Si.

Tous les composés présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux en accord avec les données de la littérature pour des monolithes de silice mésoporeux obtenus dans des conditions de synthèse comparable sans cobalt présentant le même type d'organisation.

Afin de visualiser ces différentes organisations, une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée. Des clichés représentatifs sont présentés Figure III-20.

Le cliché de microscopie électronique en transmission (Figure III-20a) du monolithe **mono-1-0,4-cal** est caractéristique d'une structure vermiculaire. Le cliché de microscopie électronique en transmission du monolithe **mono-réf-cal** présente une structure hexagonale. (Figure III-20b)

Le cliché de microscopie électronique en transmission (Figure III-20c) du monolithe **mono-1-0,8-cal** montre une structure cubique^[13].

Le cliché de la figure III-20d correspond à une coupe transversale du monolithe **mono-1-1-cal**. Il montre une structure lamellaire.

Ces observations sont en accord avec les données de physisorption de diazote et de diffraction des rayons X aux petits angles.

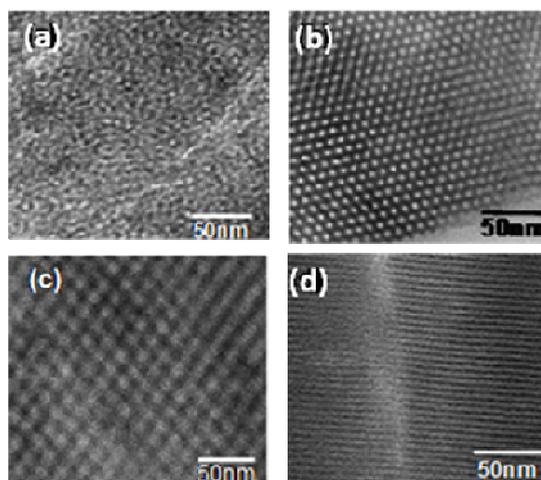


Figure III-20 : Clichés de microscopie électronique en transmission

- a) coupe du monolithe mono-1-0,4-cal
- b) coupe transversale du monolithe mono-réf-cal
- c) coupe du monolithe mono-1- 0,8-cal
- d) coupe transversale du monolithe mono-1-1-cal

III.A.6. Réactivité des ions cobalt

Afin de préparer l'étape qui consiste à faire réagir les ions cobalt avec le ferricyanure pour obtenir des particules d'analogues CoFe du bleu de Prusse, nous avons vérifié l'accessibilité et la réactivité des ions cobalt dans les pores.

Le traitement thermique provoque une thermo-hydrolyse des espèces cobalt conduisant à la formation d'espèces cobalt chargées négativement de type $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$. Sous cette forme, les espèces cobalt sont inertes vis-à-vis du ferricyanure. Il est donc nécessaire de reformer une entité cobalt reprotannée réactive vis-à-vis des entités $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Pour vérifier que la réaction d'hydroxylation est bien réversible, des fragments du monolithe **mono-réf-cal** sont placés dans un pilulier (Figure III-21).



Figure III-21 : a) fragments du monolithe mono-réf-cal
b) fragments du monolithe mono-réf-cal plongés dans une solution acide.
c) fragments du monolithe mono-réf-cal laissés toute une nuit dans une solution acide.

Une solution d'acide nitrique est rajoutée à ces fragments qui changent de couleur et redeviennent rose dès que l'acide est ajouté ce qui montre que les espèces bleues se sont bien transformées en espèces roses.

Après un séjour prolongé dans la solution acide, le surnageant devient rose alors que le monolithe s'éclaircit. Le surnageant est récupéré et étudié par spectroscopie UV-visible. Nous nommons ce monolithe **mono-acide**. Le spectre UV-visible du surnageant correspond au spectre UV-visible du complexe [Co(OH₂)₆]²⁺ octaédrique. Le monolithe résultant a été séché puis broyé avant d'être étudié par spectroscopie UV-visible. Le monolithe n'absorbe plus dans le visible. Ceci montre que la totalité des espèces cobalt est passée dans le surnageant. Le spectre UV-visible correspond au spectre de la silice.

Ces données montrent que les espèces cobalt repassent en solution sous forme octaédrique en présence d'acide. En laissant les fragments de monolithe dans la solution acide, ils redeviennent blancs montrant que les espèces [Co(OH₂)₆]²⁺ sont mobiles et donc capables de diffuser à l'extérieure des pores du monolithe.

Des fragments du monolithe **mono-réf-cal** ont été plongés dans 3 mL d'eau sans ajout d'acide.

En laissant ces monolithes dans l'eau toute une nuit, le monolithe reste bleu et le surnageant est incolore montrant que les espèces de cobalt restent en symétrie tétraédrique liées à la silice. Ceci confirme l'observation tirée de la transformée de Fourier du signal EXAFS des monolithes après traitement thermique. Si les entités n'étaient pas liées à la silice, elles diffuseraient vers l'extérieur du monolithe.

III.B. Elaboration d'analogues du bleu de Prusse dans les nano-réacteurs

Dans cette partie, nous présentons une méthode d'imprégnation permettant la formation d'ABP dans les pores des monolithes. Nous avons cherché à former deux ABP : l'ABP CoFe sans cation alcalin nommé **CoFe** et l'ABP CoFe contenant deux cations rubidium par maille nommé **RbCoFe**. L'ABP **CoFe** est ferrimagnétique et l'ABP **RbCoFe** présente des propriétés photomagnétiques.

Nous commençons par élaborer une méthode permettant d'obtenir le nanocomposite SiO₂/ABP **CoFe** puis le nanocomposite SiO₂/ABP **RbCoFe**.

III.B.1. Imprégnation des monolithes

Dans la partie précédente, nous avons vu que le monolithe après traitement thermique contient des espèces hydroxylées [Co(OH)₄]²⁻ peu réactives vis-à-vis du ferricyanure. Pour former l'ABP, il est nécessaire de reprotonger les ions cobalt de manière à obtenir l'espèce [Co(OH₂)₆]²⁺ réactive.

Les monolithes que nous avons imprégnés sont les monolithes qui ont été synthétisés selon le mode opératoire optimisé dans le chapitre II (**mono-réf**). Ces monolithes ont été traités thermiquement selon le traitement décrit dans le chapitre III (page 59). L'étude du monolithe **mono-réf-cal** présentée dans le chapitre III a montré qu'il présente une organisation hexagonale.

Afin de garder les monolithes secs et rendre efficace l'imprégnation, le monolithe au cobalt est laissé dans une étuve à 80°C après le traitement thermique jusqu'à l'étape d'imprégnation.

Une solution à 0,1 mol.L⁻¹ de ferricyanure est préparée en introduisant 166 mg de ferricyanure de potassium (329,24 g.mol⁻¹) dans 5 mL d'eau. La concentration en ferricyanure a été fixée afin d'être en excès de ferricyanure et d'introduire dans la porosité une concentration deux fois supérieure à celle des ions cobalt(II). Une quantité variable d'acide nitrique et de cations alcalins est ajoutée à la solution d'imprégnation.

Dès que le monolithe au cobalt est introduit dans la solution de ferricyanure des bulles d'air sortent des pores de la silice et cèdent leur place à la solution de ferricyanure.

Le monolithe change rapidement de couleur. Il devient foncé, indiquant que le ferricyanure réagit avec les ions cobalt.

Le monolithe est retiré 20 minutes après de la solution pour être lavé plusieurs fois. Il est rincé et plongé quelques minutes dans l'eau. Ces étapes vont permettre d'éliminer toutes les espèces n'ayant pas réagi. Ces lavages sont réalisés jusqu'à ce que la solution de lavage soit limpide.

Le composé obtenu est ensuite séché une nuit sous une hotte.

III.B.1.a Optimisation de la quantité d'acide

Pour rendre les espèces cobalt réactives, elles doivent être reprotonnées par ajout d'acide. Des solutions de ferricyanure contenant une quantité variable d'acide nitrique ont été préparées. La concentration en acide nitrique varie entre 0 et 1,1 mol.L⁻¹. Les concentrations en acide nitrique choisies ainsi que les noms des composés sont présentés dans le Tableau III-11.

Nom des composés	Concentration en acide nitrique
mono-cal-0	0 mol.L ⁻¹
mono-cal-0,25	0,25 mol.L ⁻¹
mono-cal-0,5	0,5 mol.L ⁻¹
mono-cal-1,1	1,1 mol.L ⁻¹

Tableau III-11 : Noms des composés obtenus avec des solutions d'imprégnation contenant différentes concentrations en acide nitrique.

Pour déterminer si un analogue du bleu de Prusse s'est bien formé, l'analyse élémentaire et les spectres Infrarouge de ces composés ont été effectués. En effet, les ABP CoFe présentent une stoechiométrie bien définie (C_xCo₄[Fe(CN)₆]_{(8+x)/3}) et la position des bandes de vibration des ponts

cyanures est caractéristique du degré d'oxydation des ions liés au pont. Les différentes positions de la bande de vibration des ponts cyanures^[14] dans un analogue CoFe du bleu de Prusse sont rassemblées dans le Tableau III-12.

Co ^{II} -NC-Fe ^{II}	2090 cm ⁻¹
Co ^{III} -NC-Fe ^{II}	2120 cm ⁻¹
Co ^{II} -NC-Fe ^{III}	2160 cm ⁻¹

Tableau III-12 : Positions de la bande de vibration des ponts cyanures dans les analogues CoFe en fonction du degré d'oxydation des ions cobalt et fer.

Les spectres Infrarouge (Annexe VII) des composés **mono-cal-0**, **mono-cal-0,25**, **mono-cal-0,5** et **mono-cal-1,1** (Figure III-22) sont présentés sur la gamme spectrale 2300-2000 cm⁻¹ qui correspond à la zone de vibration des ponts cyanures.

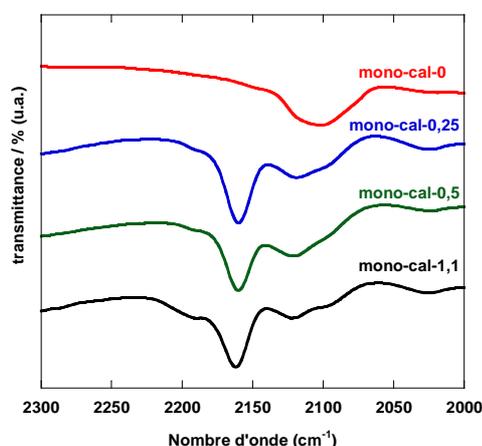


Figure III-22 : Spectres Infrarouge des composés mono-cal-0, mono-cal-0,25, mono-cal-0,5 et mono-cal-1,1.

Tous les spectres présentent une bande dans la zone 2300-2000 cm⁻¹ indiquant la présence des ponts cyanures dans tous les composés. Le composé **mono-cal-0** présente une large bande autour de 2090 cm⁻¹. Cette contribution indique la présence d'entités Fe^{II}(CN)₆. Tous les autres spectres présentent une bande intense à 2160 cm⁻¹ caractéristique de la présence d'enchaînements Co^{II}-NC-Fe^{III}.

Ce type d'enchaînement correspond bien aux enchaînements présents dans l'ABP CoFe sans cation alcalin que nous cherchons à synthétiser.

Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le Tableau III-13.

Ces analyses élémentaires indiquent toutes que le rapport molaire Co/Si est proche de 0,01, signifiant que tous les ions cobalt initialement dans le sol se retrouvent dans le monolithe. Ils restent dans le monolithe vraisemblablement car ils sont en interaction avec la silice et ceux même après les différentes étapes d'imprégnations et de lavages.

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

L'analyse élémentaire du composé **mono-cal-0** donne un rapport Fe/Co de 0,4 qui ne correspond pas à la formule chimique d'un ABP. Le rapport Fe/Co minimum dans un réseau tridimensionnel d'analogue du bleu de Prusse synthétisé à partir des précurseurs [Co(OH₂)₆]²⁺ et [Fe(CN)₆]³⁻ est de 0,7. Ce défaut de ferricyanure indique que les ions cobalt n'ont pas totalement réagi avec celui-ci. Seuls quelques enchaînements Fe-CN-Co sont présents. Nous n'avons donc pas cherché à proposer de formule chimique.

En augmentant la concentration en acide nitrique dans la solution d'imprégnation à 0,5 mol.L⁻¹, le rapport Fe/Co est de 0,6. En présence d'acide nitrique les ions cobalt(II) réagissent davantage avec le ferricyanure mais le rapport théorique Fe/Co n'est toujours pas atteint.

composé mono-cal-0							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique							
%expérimental	0,82	0,29	0,52	0,43	0,35	1,05	41
composé mono-cal-0,25							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique							
%expérimental	0,77	0,44	0,062	0,66	0,69	1,39	39,35
composé mono-cal-0,5							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique							
%expérimental	0,71	0,41	0,055	0,67	0,62	1,29	39,74
composé mono-cal-1,1							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,78	0,51	0,013	0,65	1,50	0,76	39,21
%expérimental	0,78	0,54	<0,025	0,77	1,47	0,77	38,54
$K_{0,2}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}@ (SiO_2)_{415} \cdot (H_2O)_{221}$							

Tableau III-13 : Analyse élémentaire des composés obtenus en présence de différentes concentrations d'acide nitrique

Ce n'est qu'avec une concentration en acide nitrique de 1,1 mol.L⁻¹ que le rapport Fe/Co du composé concorde avec le rapport attendu. Une formule chimique correspondant à un analogue CoFe du bleu de Prusse peut être proposée : K_{0,2}Co₄[Fe(CN)₆]_{2,7}@SiO₂. Les pourcentages expérimentaux et théoriques sont donnés dans le Tableau III-13. Le pourcentage expérimental indiqué pour le carbone est plus importante que le pourcentage attendu. Ceci peut être dû à la présence d'impuretés carbonées issues de la décomposition du copolymère.

L'ensemble de ces données montre qu'il est possible d'obtenir un réseau tri dimensionnel d'ABP lorsque l'imprégnation est effectuée avec une solution 1,1 mol.L⁻¹ en acide nitrique.

Pour confirmer la formation d'analogues CoFe du bleu de Prusse, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X des composés **mono-cal-0** et **mono-cal-1,1** a été réalisée. Les spectres de ces composés sont comparés aux spectres des composés **CoFe** et **RbCoFe**. Ils correspondent aux deux structures électroniques des ions cobalt rencontrées dans les ABP CoFe. Ces derniers sont respectivement composés d'ions cobalt(II) Haut Spin et cobalt(III) Bas Spin. Ils ont servi de composés de référence pour identifier l'environnement des ions cobalt dans les nanocomposites.

Les spectres XANES des quatre composés sont représentés Figure III-23.

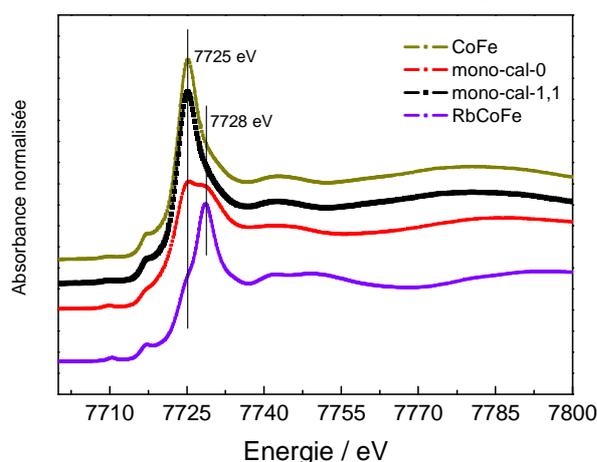


Figure III-23 : Spectres XANES au seuil K du cobalt des composés mono-cal-0, mono-cal-1,1 ainsi que des composés de référence CoFe et RbCoFe .

La position du maximum d'absorption du spectre XANES est caractéristique du degré d'oxydation des ions cobalt dans les ABP. Le spectre XANES du composé **CoFe** présente un maximum d'absorption à 7725 eV^[15] caractéristique des ions cobalt(II) Haut Spin dans les ABP CoFe. Le spectre XANES du composé **RbCoFe** présente un maximum d'absorption à 7728 eV caractéristique des ions cobalt(III) Bas-Spin dans les ABP CoFe.

Comme le spectre XANES du monolithe **mono-cal-1,1** est semblable au spectre du composé de référence **CoFe**, nous en déduisons que le composé **mono-cal-1,1** contient des ions cobalt(II) Haut Spin dans le même environnement que dans l'analogue du bleu de Prusse CoFe sans cation alcalin.

Le spectre XANES du monolithe **mono-cal-0** présente deux contributions au maximum d'absorption: l'une à 7725 eV et l'autre à 7728 eV. Ces bandes correspondent, respectivement, à des ions cobalt(II) Haut Spin et à des ions cobalt(III) Bas Spin. Le monolithe **mono-cal-0** est constitué d'un mélange, d'ions cobalt(II) Haut Spin et cobalt(III) Bas Spin.

Les modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés sont présentés Figure III-24.

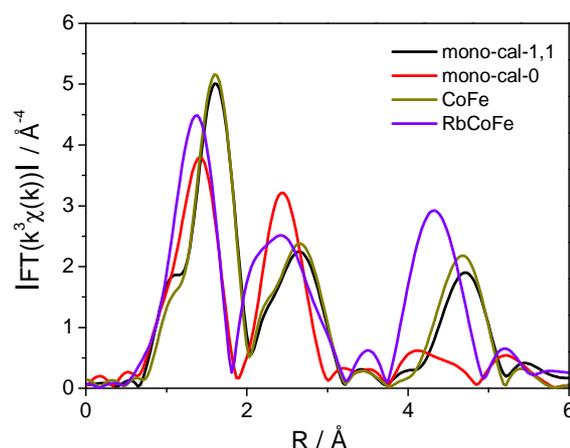


Figure III-24 : Module des transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt des composés mono-cal-0, mono-cal-1,1 et des composés de référence CoFe et RbCoFe.

La transformée de Fourier du signal EXAFS de l'analogue du bleu de Prusse **CoFe** présente trois contributions intenses :

- la contribution 1 à 1,7 Å est due aux six premiers voisins du cobalt : l'azote ou l'oxygène
- la contribution 2 à 2,4 Å correspond aux deuxièmes voisins du cobalt : le carbone
- la contribution 3 à 4,3 Å correspond aux troisièmes voisins du cobalt : le fer

La transformée de Fourier du signal EXAFS de l'analogue **RbCoFe** présente trois contributions intenses :

- la contribution 1 à 1,5 Å est due aux six premiers voisins du cobalt : l'azote ou l'oxygène
- la contribution 2 à 2,2 Å correspond aux deuxièmes voisins du cobalt : le carbone
- la contribution 3 à 4,1 Å correspond aux troisièmes voisins du cobalt : le fer

Comme le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du composé **mono-cal-1,1** est très proche de celui de l'ABP **CoFe**, nous en déduisons que le composé **mono-cal-1,1** contient un réseau tridimensionnel très proche de celui de l'analogue **CoFe** du bleu de Prusse.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du composé **mono-cal-0** présente une première contribution plus faible en intensité que celles des ABP **CoFe** et **RbCoFe**. Le composé **mono-cal-0** est formé d'ions cobalt(II) Haut Spin et d'ions cobalt(III) Bas Spin avec des distances cobalt-premiers voisins bien différents, ce qui entraîne un certain désordre autour des ions cobalt. Une troisième contribution de faible intensité vers 4,1 Å est visible. Cette contribution est due aux troisièmes voisins fer. La faible intensité de cette contribution indique un nombre restreint de troisièmes voisins situés à une distance bien définie des ions cobalt.

Ceci confirme ce que nous avons observé par spectroscopie Infrarouge et par analyse élémentaire. Des enchaînements Co-NC-Fe sont formés sans pour autant constituer un réseau tridimensionnel.

L'ensemble des résultats montre que l'acide est important pour former un réseau tridimensionnel et qu'une concentration en acide nitrique minimum de 1,1 mol.L⁻¹ est nécessaire pour transformer la totalité des ions cobalt(II) en ABP CoFe.

Les conditions d'élaboration d'un ABP CoFe sans cation alcalin ont été définies. Or, nous souhaitons obtenir un composé photomagnétique. Dans les composés obtenus sous forme de poudre, un effet photomagnétique est observé en insérant des cations alcalins dans la structure de l'ABP CoFe. Pour accroître la quantité de cations alcalins par maille, dans les particules d'ABP formées dans la porosité du monolithe, une idée peut consister à augmenter la quantité de cations alcalins dans la solution d'imprégnation.

Nous avons effectué des imprégnations avec des concentrations variables en cations alcalins. Pour chaque cation alcalin la concentration en cations varie entre 0 et 2 mol.L⁻¹.

III.B.1.b Imprégnation en présence de cations alcalins

B.1.b.i Imprégnation en présence de nitrate de potassium

Nous avons effectué des imprégnations en ajoutant à la solution d'imprégnation différentes quantités d'ions potassium. Ces solutions contiennent, en complément du ferricyanure, 0 mol.L⁻¹, 0,25 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹ et 2 mol.L⁻¹ de nitrate de potassium. Nous obtenons respectivement après imprégnation les composés **mono-cal-C0**, **mono-cal-K1**, **mono-cal-K2** et **mono-cal-K3**. Le composé **mono-cal-C0** correspond au composé **mono-cal-1,1** du paragraphe précédent.

Pour déterminer la stœchiométrie du produit de réaction et l'état d'oxydation des ions cobalt et fer, nous avons effectué les analyses élémentaires des composés et nous les avons étudiés par spectroscopie Infrarouge.

Le Tableau III-14 présente les concentrations en nitrate de potassium des différentes solutions d'imprégnations ainsi que les noms des composés obtenus.

Nom des composés	Concentration en K(NO ₃)
mono-cal-C0	0 mol.L ⁻¹
mono-cal-K1	0,25 mol.L ⁻¹
mono-cal-K2	0,5 mol.L ⁻¹
mono-cal-K3	2 mol.L ⁻¹

Tableau III-14 : concentrations et nom des différents composés obtenus

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

Les formules chimiques déduites des analyses élémentaires sont présentées dans le Tableau III-15.

Les résultats des analyses élémentaires indiquent que tous les composés présentent une formule chimique correspondant à celle d'un analogue CoFe du bleu de Prusse.

Nous constatons qu'en utilisant des concentrations en potassium de 2 mol.L⁻¹, nous sommes proches des conditions de saturation et, dans ces conditions, seuls 0,4 cations sont insérés par maille. Nous en déduisons qu'en milieu confiné, il n'est pas possible d'insérer plus de 0,4 cation potassium dans une maille d'ABP.

composé mono-cal-C0							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,78	0,51	0,013	0,65	1,50	0,76	39,21
%expérimental	0,78	0,54	<0,025	0,77	1,47	0,77	38,54
$K_{0,2}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}@ (SiO_2)_{415} \cdot (H_2O)_{221}$							
composé mono-cal-K1							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,58	0,37	0,014	0,46	1,20	0,44	
% expérimental	0,58	0,36	0,014	0,42	1,21	0,43	Non défini
$K_{0,2}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}@SiO_2 \cdot (H_2O)_{244}$							
composé mono-cal- K2							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,52	0,33	0,023	0,42	1,12	0,50	
% expérimental	0,52	0,31	0,024	0,57	1,12	0,49	Non défini
$K_{0,3}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}@SiO_2 \cdot (H_2O)_{256}$							
composé mono-cal- K3							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,41	0,26	0,027	0,31	1,12	0,39	
% expérimental	0,41	0,24	0,029	0,43	1,12	0,40	Non défini
$K_{0,4}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}@SiO_2 \cdot (H_2O)_{321}$							

Tableau III-15 : Noms des composés obtenus avec différentes concentrations de la solution d'imprégnation en nitrate de potassium et composition chimique des composés mono-cal-C0, mono-cal-K1, mono-cal-K2 et mono-cal-K3.

Les spectres Infrarouge (Annexe VII) des monolithes **mono-cal-C0**, **mono-cal-K1**, **mono-cal-K2** et **mono-cal-K3** sont représentés Figure III-25.

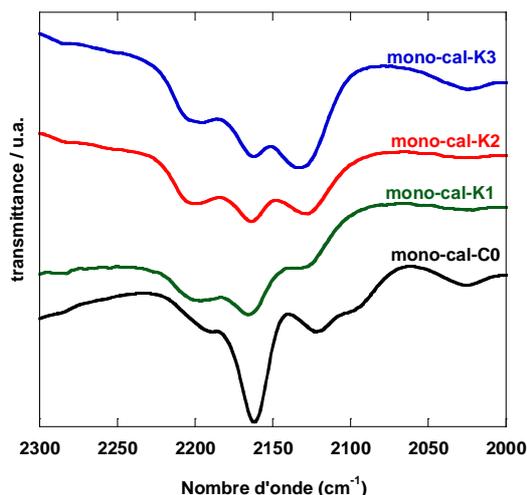


Figure III-25: Spectres Infrarouge des monolithes mono-cal-C0, mono-cal-K1, mono-cal-K2 et mono-cal-K3.

Ces spectres Infrarouge présentent, dans la zone 2300-2000 cm⁻¹, trois bandes d'intensités variables.

Les positions des différents bandes en fonction du degré d'oxydation des ions cobalt et fer sont indiquées Tableau III-12 (page 85)

- La bande à 2160 cm⁻¹ indique la présence d'ions CN⁻ dans l'environnement Co^{II}-NC-Fe^{III}.
- La bande à 2120 cm⁻¹ indique la présence d'ions CN⁻ dans l'environnement Co^{III}-NC-Fe^{II}.

Comme cette bande paraît large, il est possible qu'elle contienne une seconde contribution à 2116 cm⁻¹ caractéristique de groupements Fe^{III}-CN de surface.

- une bande à 2190 cm⁻¹ est également visible. Cette bande n'a jamais été observée dans les ABP CoFe obtenus sous forme de poudre. Nous attribuons cette bande aux vibrations du pont cyanure dans l'environnement Co^{III}-NC-Fe^{III}. En effet, l'écart entre cette bande et la bande correspondant à l'environnement Co^{III}-NC-Fe^{II} (30 cm⁻¹) est le même que l'écart entre les bandes correspondant aux environnements Co^{II}-NC-Fe^{III} et Co^{II}-NC-Fe^{II}.

Les bandes à 2120 et 2190 cm⁻¹ deviennent plus intenses lorsque la concentration en nitrate de potassium augmente. La bande à 2120 cm⁻¹ indique que la réaction redox Co^{II}-Fe^{III} → Co^{III}-Fe^{II} s'est produite au cours de la formation de l'ABP. La bande à 2190 cm⁻¹ attribuée aux ions CN⁻ dans l'environnement Co^{III}-NC-Fe^{III} peut s'expliquer par la quantité importante de nitrate en solution. Les ions nitrate, en milieu acide, sont oxydants et pourraient oxyder les ions cobalt(II).

Les différences entre la précipitation en solution aqueuse et la précipitation en milieu confiné sont les suivantes :

- le cation s'insère moins facilement dans la maille en milieu confiné qu'en solution aqueuse.

- l'ABP CoFe obtenu sous forme de poudre contenant 0,4 cation potassium par maille n'est formé que d'un type d'enchaînement de paire Co^{II}-Fe^{III}, alors que, le nanocomposite présente un mélange de paires. Le milieu confiné semble favoriser la formation de paires Co^{III}-Fe^{II}.
- la présence d'une nouvelle paire Co^{III}-Fe^{III} est due à la quantité importante de nitrate introduit dans la solution d'imprégnation.

B.1.b.ii Imprégnation en présence de nitrate de rubidium

Des imprégnations avec des solutions contenant différentes concentrations en cations rubidium ont été effectuées. Les noms et les concentrations de ces composés sont présentés Tableau III-16.

Nom des composés	Concentration Rb(NO ₃)
mono-cal-Rb4	2 mol.L ⁻¹
mono-cal-Rb3	1 mol.L ⁻¹
mono-cal-Rb2	0,5 mol.L ⁻¹
mono-cal-Rb1	0,01 mol.L ⁻¹
mono-cal-C0	0 mol.L ⁻¹

Tableau III-16 : Nom des composés obtenus avec différentes concentrations de la solution d'imprégnation en nitrate de rubidium.

Les résultats des analyses élémentaires ainsi que les formules chimiques des composés sont rassemblés dans le Tableau III-17.

L'analyse élémentaire de tous les composés permet de proposer une formule chimique correspondant à celle d'un analogue CoFe du bleu de Prusse. Nous constatons qu'il est possible de former un ABP contenant 0,6 cation rubidium par maille en utilisant une solution d'imprégnation à 10⁻² mol.L⁻¹ en nitrate de rubidium. En travaillant dans des conditions proches de la saturation, il est possible d'insérer jusqu'à deux cations rubidium par maille.

Les composés ont été étudiés par spectroscopie Infrarouge. Les spectres sont présentés Figure III-26.

Les spectres Infrarouge présentent deux larges bandes dont l'intensité relative varie. Ces spectres Infrarouge ne présentent pas de bandes à 2190 cm⁻¹ comme cela est observé sur les spectres Infrarouge des ABP formés en présence de nitrate de potassium (Figure III-25).

Le spectre Infrarouge du composé **mono-cal-C0** a été discuté dans le paragraphe B.1.b.i (page 92). Ce composé présente une bande à 2160 cm⁻¹ caractéristique des ions CN dans l'environnement Co^{II}-NC-Fe^{III}.

En augmentant la concentration en rubidium dans la solution d'imprégnation, l'intensité de cette bande diminue au profit d'une nouvelle bande large à 2120 cm⁻¹. Cette dernière est probablement

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

l'enveloppe de plusieurs contributions: les ponts cyanure dans l'environnement Co^{III}-NC-Fe^{II} et les groupements Fe^{III}-CN de surface. Le spectre Infrarouge du composé **mono-cal-Rb1** obtenu à partir de la solution d'imprégnation 0,01 mol.L⁻¹ en cation rubidium présente les deux bandes. Il est donc formé de deux types d'enchaînement : Co^{III}-NC-Fe^{II} et Co^{II}-NC-Fe^{III}.

A partir d'une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ en cations rubidium, le spectre Infrarouge présente une seule bande à 2120 cm⁻¹. Cette bande indique que le composé est formé d'une majorité de paires Co^{III}-Fe^{II}.

Nous constatons qu'en augmentant la concentration en rubidium dans la solution d'imprégnation, la quantité de cations rubidium dans la maille s'accroît et favorise la formation de paires Co^{III}-Fe^{II}. Ce comportement est comparable à celui des ABP **CoFe** obtenu par précipitation en solution aqueuse. En revanche le composé contenant 0,6 cation rubidium par maille formé en milieu confiné est composé d'un mélange de paires Co^{III}-NC-Fe^{II} et Co^{II}-NC-Fe^{III}, alors que son homologue ABP obtenu par précipitation en solution ne contient que des paires Co^{II}-NC-Fe^{III}. Le milieu confiné favorise la formation des paires Co^{III}-NC-Fe^{II}.

composé mono-cal-C0							
	Co	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,78	0,51	0,013	0,65	1,50	0,76	39,21
%expérimental	0,78	0,54	0,025	0,77	1,47	0,77	38,54
K _{0,2} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2,7} @(SiO ₂) ₄₁₅ ·(H ₂ O) ₂₂₁							
composé mono-cal-Rb1							
	Co	Fe	Rb	C	H	N	Si
%théorique	0,75	0,51	0,20	0,66	1,67	0,77	37,25
%expérimental	0,75	0,52	0,20	0,83	1,67	0,80	37,25
Rb _{0,74} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2,9} @(SiO ₂) ₄₁₇ ·(H ₂ O) ₂₆₀							
composé mono-cal-Rb2							
	Co	Fe	Rb	C	H	N	Si
%théorique	0,73	0,57	0,52	0,77	1,56	0,88	37,75
%expérimental	0,76	0,56	0,52	0,88	1,56	0,87	37,74
Rb _{1,9} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3,2} @(SiO ₂) ₄₁₇ ·(H ₂ O) ₂₄₀							
composé mono-cal-Rb3							
	Co	Fe	Rb	C	H	N	Si
%théorique	0,73	0,55	0,55	0,71	1,54	0,81	37,30
%expérimental	0,73	0,54	0,55	0,80	1,54	0,83	37,39
Rb _{2,1} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3,2} @(SiO ₂) ₄₂₉ ·(H ₂ O) ₂₄₉							
composé mono-cal-Rb4							
	Co	Fe	Rb	C	H	N	Si
%théorique	0,74	0,58	0,63	0,75	1,72	0,89	36,84
%expérimental	0,74	0,57	0,62	0,90	1,74	0,89	36,74
Rb _{2,3} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3,3} @SiO ₂							

Tableau III-17 : compositions chimiques des composés obtenus avec différentes concentrations de la solution d'imprégnation en nitrate de rubidium.

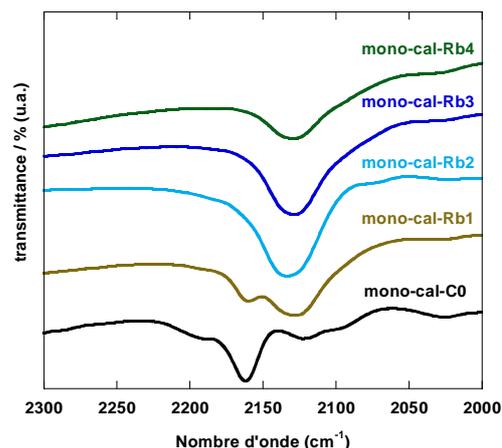


Figure III-26 : Spectres Infrarouge des composés imprégnés avec différentes concentrations en nitrate de rubidium.

B.1.b.iii Imprégnation en présence de nitrate de césium

Une série d'imprégnations avec des solutions d'imprégnation contenant différentes concentrations en ions césium a été effectuée. Les noms des composés et les concentrations sont présentés dans le Tableau III-18.

Nom des composés	Concentration en Cs(NO ₃)
mono-cal-Cs5	1 mol.L ⁻¹
mono-cal-Cs4	1.10 ⁻² mol.L ⁻¹
mono-cal-Cs3	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
mono-cal-Cs2	2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
mono-cal-Cs1	1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
mono-cal-C0	0 mol.L ⁻¹

Tableau III-18 : Noms et concentrations des composés mono-cal-Cs1, mono-cal-Cs2, mono-cal-Cs3, mono-cal-Cs4 et mono-cal-Cs5.

Les formules chimiques déduites des analyses élémentaires pour ces composés sont présentées Tableau III-19.

Toutes ces analyses élémentaires permettent de proposer des formules correspondant à celles d'ABP. L'analyse élémentaire montre qu'en utilisant une solution d'imprégnation 1 mol.L⁻¹ en césium, 4 cations césium sont insérés dans la maille de l'ABP CoFe. Il est ensuite possible de contrôler la quantité de cations entre 0 et 4 cations césium par maille en choisissant une concentration en ions césium comprise entre 0 et 1 mol.L⁻¹. Ces analyses élémentaires montrent que le césium s'insère en plus grande quantité dans la maille que le rubidium pour une même concentration de la solution d'imprégnation en cations alcalins. En effet, en utilisant une solution d'imprégnation contenant 2 mol.L⁻¹ de nitrate de rubidium, seuls deux cations rubidium s'insèrent dans la maille.

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ABP/SiO₂

Les spectres Infrarouge présentent deux bandes d'intensités variables à 2160 et 2120 cm⁻¹. Elles sont caractéristiques des ponts cyanure dans les environnements Co^{II}-NC-Fe^{III} et Co^{III}-NC-Fe^{II}.

Lorsque la quantité de césium augmente, la formation des paires Co^{III}-NC-Fe^{II} est favorisée. Ce phénomène a été observé précédemment pour les composé au rubidium.

Dans le cas du césium, il est possible d'introduire 4 cations césium par maille. Le composé **mono-cal-Cs5** présente une bande Infrarouge à 2160 cm⁻¹ caractéristique des paires Co^{II}-NC-Fe^{III}. Ce composé présente donc un mélange de paires alors que l'ABP Cs₄Co₄[Fe(CN)₆]₄·9H₂O obtenu sous forme de poudre ne présentait qu'un type de paire Co^{III}-Fe^{II}. Ce comportement est différent de celui des composés au rubidium et inédit par rapport au ABP en poudre. La présence de paires Co^{II}-Fe^{III} peut s'expliquer par un rapport Surface/Volume plus important pour ces particules que dans le cas des composés rubidium. La présence de paires Co^{II}-Fe^{III} en milieu confiné indique que l'ions césium favorise la nucléation des nanoparticules.

composé mono-cal-C0								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,78	0,51	0,013	-----	0,65	1,50	0,76	39,21
%expérimental	0,78	0,54	<0,025	-----	0,77	1,47	0,77	38,54
K _{0,2} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2,7} @(SiO ₂) ₄₁₅ ·(H ₂ O) ₂₂₁								
composé mono-cal-Cs1								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,74	0,49	0	0,08	0,63	1,56	0,73	
%expérimental	0,74	0,52	0,01	0,08	0,70	1,56	0,80	Non défini
Cs _{0,2} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2,8} @SiO ₂ ·(H ₂ O) ₂₄₉								
composé mono-cal-Cs2								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,52	0,36	0	0,24	0,47	1,35	0,56	
%expérimental	0,52	0,35	0,024	0,27	0,50	1,35	0,58	Non défini
Cs _{0,9} Co ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ @SiO ₂ ·(H ₂ O) ₃₀₆								
composé mono-cal-Cs3								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,72	0,53	0	0,60	0,70	1,76	0,82	
%expérimental	0,72	0,52	0,01	0,54	0,80	1,76	0,85	Non défini
Cs _{1,5} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3,2} @SiO ₂ ·(H ₂ O) ₂₇₂								
composé mono-cal-Cs4								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,77	0,60	0	0,87	0,77	1,69	0,90	
%expérimental	0,77	0,61	0,02	0,85	0,89	1,69	0,90	Non défini
Cs ₂ Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3,3} @SiO ₂ ·(H ₂ O) ₂₅₆								
composé mono-cal-Cs5								
	Co	Fe	K	Cs	C	H	N	Si
%théorique	0,75	0,58		1,69	0,75	1,54	0,88	37,97
%expérimental	0,75	0,57	0,01	1,89	0,89	1,54	0,90	37,59
Cs ₄ Co ₄ [Fe(CN) ₆] ₄ @(SiO ₂) ₄₂₅ ·(H ₂ O) ₂₄₃								

Tableau III-19 : compositions chimiques des composés obtenus avec différentes concentrations de la solution d'imprégnation en nitrate de césium.

Les spectres Infrarouge de ces composés sont représentés Figure III-27.

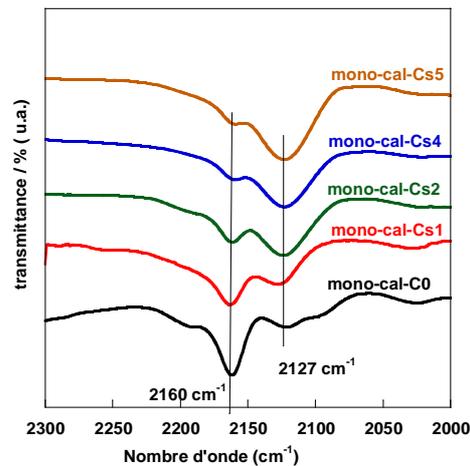


Figure III-27 : Spectres Infrarouge des composés mono-cal-C0, mono-cal-Cs1, mono-cal-Cs2, mono-cal-Cs3, mono-cal-Cs4 et mono-cal-Cs5.

III.B.1.c Bilan

A partir des analyses élémentaires des imprégnations réalisées, nous avons cherché à établir une relation entre le taux de cations présents dans le composé et la concentration en cations alcalins de la solution d'imprégnation.

La Figure III-28 représente la quantité de cations par maille en fonction de la concentration en cations alcalins dans les différentes solutions d'imprégnation.

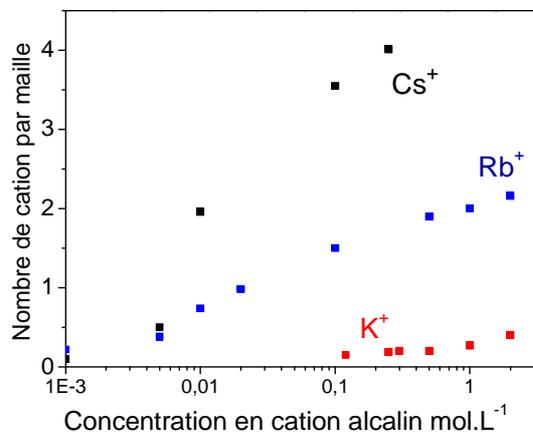


Figure III-28 : Quantité de cations par maille en fonction de la concentration en cations alcalins dans la solution utilisée pour l'imprégnation.

Cette figure montre que chaque cation alcalin n'a pas la même affinité pour l'ABP formé dans la nanoporosité. Ce phénomène est bien connu pour les ABP obtenus sous forme de poudre en solution aqueuse : plus le cation alcalin est gros plus il a d'affinité avec l'ABP formé.

Ce comportement est globalement conservé en milieu confiné. En effet, en travaillant dans des conditions proches de la saturation, le sodium ne rentre pas dans la maille élémentaire de l'analogue CoFe du bleu de Prusse. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en utilisant une solution

d'imprégnation à 2 mol.L⁻¹ en potassium, il n'est possible d'introduire que 0,4 cation par maille. Par contre, pour obtenir une quantité de cations comparable avec du rubidium, il nous suffit d'effectuer l'imprégnation avec une solution à 10⁻² mol.L⁻¹ en nitrate de rubidium. Avec le césium, pour obtenir un composé contenant 0,6 cation par maille, il suffit de travailler avec une solution d'imprégnation contenant 2.10⁻³ mol.L⁻¹ en cations alcalins.

Il est donc possible, dans une certaine mesure, de contrôler la quantité de cations alcalins par maille, en fonction de la nature du cation choisi. Par ce contrôle, nous pouvons, dans une certaine mesure, moduler la formation des paires Co^{III}Fe^{II} et Co^{II}Fe^{III}.

III.B.2. Etude des nanocomposites contenant des ABP majoritairement formés de paires Co^{II}Fe^{III} et Co^{III}Fe^{II}

Maintenant que nous avons défini les conditions expérimentales permettant d'obtenir des ABP majoritairement formés de paires Co^{II}-Fe^{III} et Co^{III}-Fe^{II} en milieu confiné, nous pouvons les caractériser en les comparant à leurs homologues obtenus sous forme de poudre.

- Pour caractériser l'état Co^{II}-Fe^{III} nous utilisons le composé obtenu avec une solution d'imprégnation 0,1 mol.L⁻¹ en ferricyanure et 1,1 mol.L⁻¹ en acide nitrique appelé **mono-CoFe** par la suite. Il s'appelait **mono-cal-C0** dans le paragraphe précédents.

- Pour caractériser l'état Co^{III}-Fe^{II} nous utilisons le composé obtenu avec une solution acide de ferricyanure et 0,5 mol.L⁻¹ de nitrate de rubidium appelé **mono-cal-Rb2** dans le paragraphe précédent est nommé **mono-RbCoFe** dans la suite.

Ces composés ont été étudiés par spectroscopie UV-visible, par diffraction des rayons X, par spectroscopie d'absorption des rayons X et par microscopie électronique en transmission.

III.B.2.a Etude par Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible (Annexe VIII) des composés **mono-CoFe** et **mono-RbCoFe** ont été enregistrés. Pour enregistrer le spectre, ces monolithes ont été préalablement broyés et dilués dans de la cellulose.

Les spectres UV-visible du monolithe **mono-CoFe** et de l'analogue **CoFe** en poudre sont présentés sur la Figure III-29.

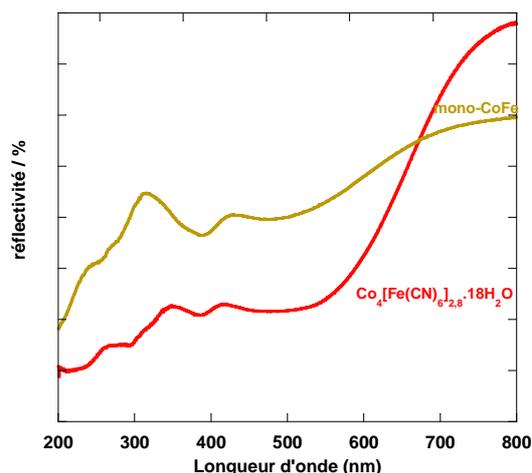


Figure III-29 : Spectres UV-visible des composés mono-CoFe et de l'analogue CoFe en poudre.

Ces spectres UV-visible présentent, tous deux, les mêmes bandes. Une bande intense centrée à 380 nm est attribuée à un transfert de charge métal-ligand dans l'entité Fe^{III}(CN)₆. Ce spectre présente également une bande large et intense centrée à 500 nm correspondant à une bande de transfert de charge métal-métal.

Ces deux spectres UV-visible sont très proches. Les ions cobalt et fer présentent des environnements très proches dans le nanocomposite et dans le composé en poudre.

Les spectres UV-visible du monolithe **mono-RbCoFe** et de l'analogue **RbCoFe** sont représentés sur la Figure III-30.

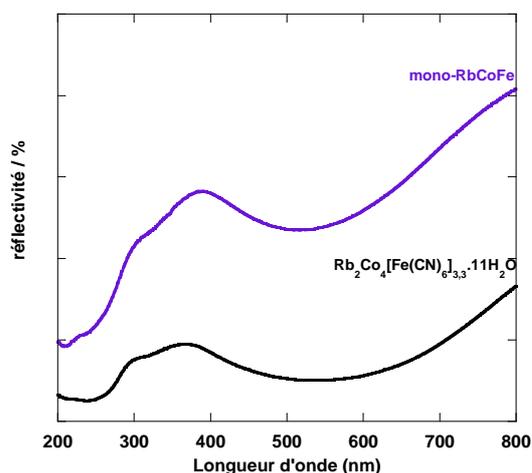


Figure III-30 : Spectres UV-visible des composés mono-RbCoFe et de l'analogue RbCoFe.

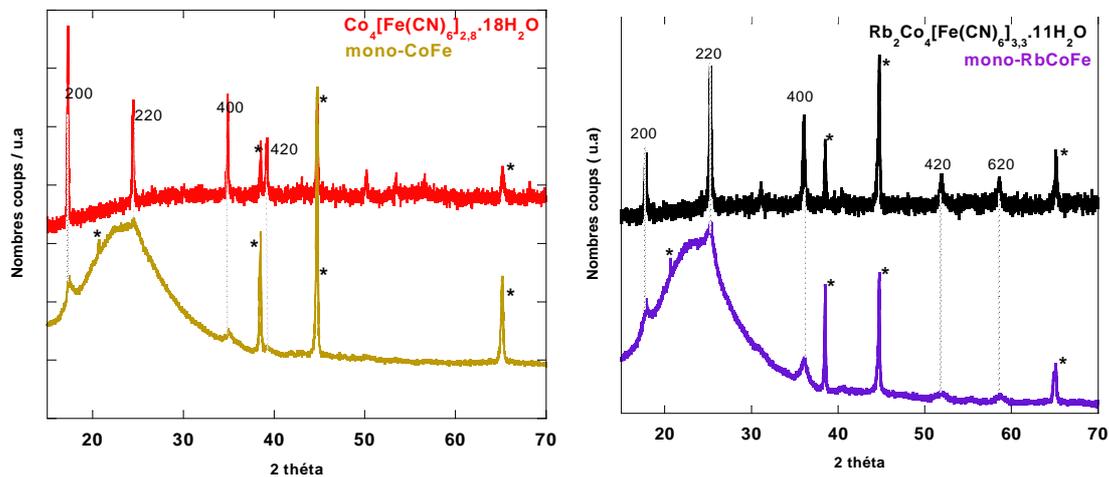
Les spectres UV-visible de ces composés sont proches. Ils présentent, tous deux, une bande entre 500 et 800 nm correspondant à une bande d'intervallence. Cette bande, visible sur le spectre de l'ABP Rb₂[Co₄Fe(CN)₆]_{3,3}·11H₂O en poudre est responsable des propriétés photomagnétiques des ABP

CoFe. La présence de cette bande sur le spectre du nanocomposite indique qu'un effet photomagnétique pourrait également être observé pour le nanocomposite **mono-RbCoFe**.

Les spectres UV-visible des deux nanocomposites sont similaires aux spectres des composés en poudre. Ceci signifie que les ions cobalt et fer contenus dans l'ABP formé dans la nanoporosité du monolithe sont dans le même environnement et présentent la même structure électronique que les ions cobalt et fer contenus dans les composés obtenus sous forme de poudre.

III.B.2.b Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de diffractions des rayons X (Annexe III.a) sur poudre des composés **mono-CoFe** et **mono-RbCoFe** sont comparés aux diffractogrammes de leurs homologues ABP obtenus sous forme de poudre. Ces diffractogrammes sont présentés sur la Figure III-31.



**Figure III-31 : a) Diffractogrammes des rayons X du composé mono-CoFe et de son homologue ABP en poudre
b) Diffractogrammes des rayons X du composé mono-RbCoFe et de son homologue ABP en poudre.**

Les diagrammes de diffraction des deux nanocomposites présentent une bosse de diffraction très large entre 15° et 30° caractéristique de la silice amorphe.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des ABP en poudre nous ont servi de référence pour attribuer les raies de diffractions observées sur les diffractogrammes des composés **mono-CoFe** et **mono-RbCoFe**.

Les deux nanocomposites présentent des pics de diffraction peu intenses dont les positions concordent avec celles de leurs homologues ABP en poudre. La présence de ces pics de diffraction indique que les composés sont cristallisés et qu'ils présentent un ordre à longue distance suffisant pour diffracter les rayons X.

Les raies de diffraction du nanocomposite **mono-CoFe** et celles de l'ABP **CoFe** étant situées à la même position, nous pouvons conclure que l'analogue CoFe du bleu de Prusse dans le composé **mono-CoFe** présente, aussi, une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées avec un même paramètre de maille de 10,30 Å. Ceci correspond bien au paramètre de maille attendu pour l'état électronique Co^{II}(HS)-Fe^{III}(BS).

Les raies de diffraction du composé **mono-RbCoFe** et celles de l'ABP **RbCoFe** étant à la même position, nous pouvons conclure que l'ABP formé dans le monolithe **mono-RbCoFe** présente une structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées dont le paramètre de maille est également 9,95 Å. Ceci indique que les particules d'ABP CoFe ainsi formés sont bien cristallisées et la distance Co-Fe correspond bien à celle attendue pour l'état électronique Co^{III}(BS)-Fe^{II}(BS).

III.B.2.c Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X

Les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt (Annexe IV) des composés **mono-CoFe** et **mono-RbCoFe** ont été enregistrés et comparés aux spectres des ABP **CoFe** et **RbCoFe**. Comme pour l'étude des produits de l'imprégnation (page 88) ces derniers ont servi de composés de référence pour les ions cobalt(III) Bas Spin et cobalt(II) Haut Spin dans les ABP CoFe. Les spectres XANES de ces quatre composés sont présentés Figure III-32.

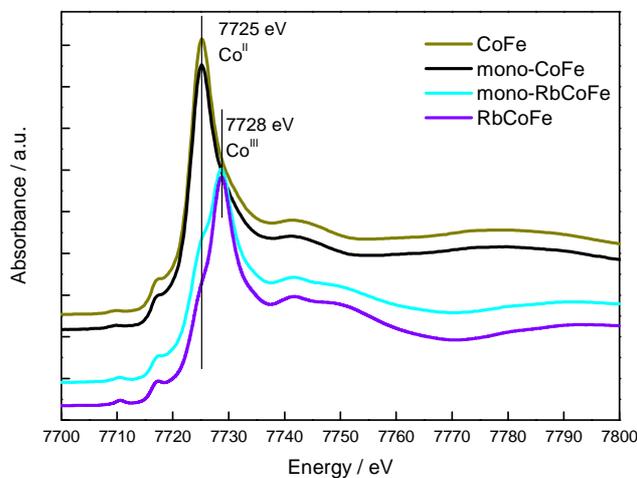


Figure III-32 : Spectres XANES au seuil K du cobalt des nanocomposites mono-CoFe et mono-RbCoFe comparés à ceux des composés de référence CoFe et RbCoFe.

Les spectres XANES du composé **mono-CoFe** et de l'ABP **CoFe** sont très proches. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe III.A.4.b, les ions cobalt(II) dans l'ABP CoFe sans cations alcalins confinés dans la porosité et les ions cobalt dans l'ABP **CoFe** présentent la même structure électronique.

Les spectres XANES du composé **mono-RbCoFe** et de l'ABP **RbCoFe** sont proches. Ils présentent un maximum d'absorption à 7728 eV et un épaulement à 7725 eV. La bande à 7728 eV

correspond à la contribution des ions cobalt(III) Bas-Spin et l'épaulement à 7725 eV correspond à la contribution des ions cobalt(II) Haut Spin. Cette contribution est plus intense pour le nanocomposite que pour l'ABP **RbCoFe**.

La formule chimique du composé **RbCoFe**, s'écrit : $\text{Rb}_2\text{Co}^{\text{III}}_{3,3}\text{Co}^{\text{II}}_{0,7}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ puisque le composé est formé d'un nombre plus important d'ions cobalt que d'ions fer, la totalité des ions cobalt(II) ne s'est pas transformée en ions cobalt(III). Il reste dans la maille 0,7 ion cobalt(II) ce qui explique la présence de l'épaulement à 7725 eV.

Dans le cas du composé **mono-RbCoFe**, la présence d'ion cobalt(II) est également attendue. L'intensité plus importante de l'épaulement peut être due au rapport Surface/Volume plus important. Les ions cobalt se trouvant à la surface, ne présentent par un nombre maximal de ligands azotés dans leurs sphères de coordinations de sorte que la réaction redox $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ne se produit pas au cours de la synthèse pour ces ions.

Les modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS des composés sont présentés Figure III-33.

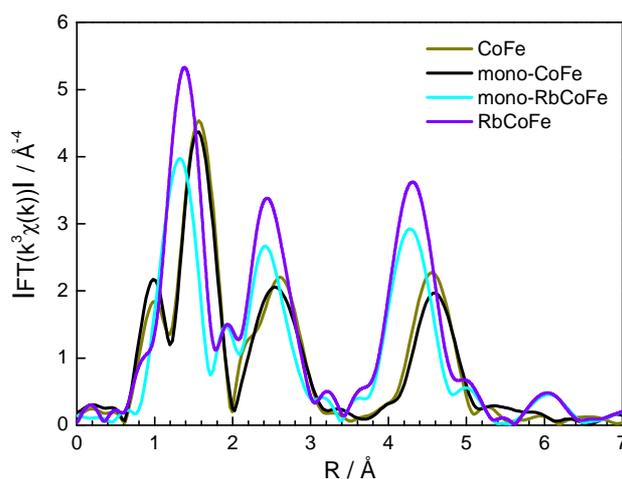


Figure III-33 : Modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt des nanocomposites mono-CoFe et mono-RbCoFe comparés à ceux de leurs homologues ABP.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'ABP **CoFe** et celui du composé **mono-CoFe** sont très proches. Ils présentent trois contributions que nous avons attribuées dans le paragraphe III.A.4.b aux contributions de l'azote, du carbone et du fer. Ces contributions sont quasiment aussi intenses pour les deux composés. Ceci indique que l'ABP dans le nanocomposite est aussi bien cristallisé que l'ABP obtenu sous forme de poudre.

Le module de la transformée de Fourier de l'ABP **RbCoFe** présente également trois contributions. Ces trois contributions sont décalées de 0,2 Å vers des distances plus courtes par rapport à celles présentées par le module de la transformée de Fourier de l'ABP **CoFe**. Ce déplacement est dû au fait que la liaison $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ -ligand est plus courte que celle de la liaison $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ -ligand. Cette diminution

s'explique par la structure électronique des ions cobalt. Dans le cas de l'ion Co^{II}(HS) deux électrons occupent les orbitales e_g anti-liantes tandis que les orbitales anti-liantes e_g de l'ion Co^{III}(BS) sont vides.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du composé **mono-RbCoFe** présente trois contributions proches de celles de l'ABP **RbCoFe**. L'intensité des contributions est plus faible pour le composé **mono-RbCoFe** que pour l'ABP **RbCoFe**. L'environnement des ions cobalt n'est pas exactement le même dans les deux composés. Les composés **mono-RbCoFe** et **RbCoFe** contiennent une majorité d'ions cobalt(III) Bas-Spin et des ions cobalt(II) Haut-Spin. La contribution cobalt(II) Haut Spin est plus importante dans le nanocomposite **mono-RbCoFe**. Ce composé présente donc un mélange de liaisons cobalt(II)-ligands longues et cobalt(III)-ligands courtes plus important que le composé **RbCoFe**. Ceci entraîne une fluctuation locale des distances cobalt-premiers voisins et une diminution de l'intensité des contributions des premiers voisins.

III.B.2.d Etude par microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission du composé **mono-RbCoFe** sont présentées Figure III-34.

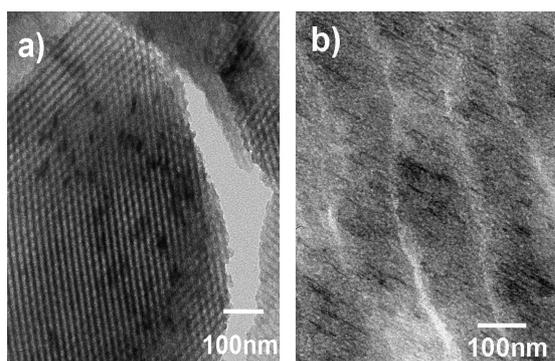


Figure III-34 : Clichés de microscopie électronique en transmission du composé mono-RbCoFe
a) coupe transversale
b) coupe longitudinale

La Figure III-34a, correspond à une coupe transversale par rapport à l'axe de la porosité du composé **mono-RbCoFe**. Ces clichés présentent des taches sombres reflétant la présence de nanoparticules d'ABP RbCoFe confinées dans les pores de la silice.

La Figure III-34b, correspond à une coupe longitudinale du composé **mono-RbCoFe**. Ce cliché montre des traits plus sombres qui correspondent également aux nanoparticules d'ABP CoFe contenant deux cations rubidiums par maille.

Des clichés de microscopie électronique à haute résolution (Annexe V) ont été effectués et l'un d'entre eux est présenté Figure III-35.

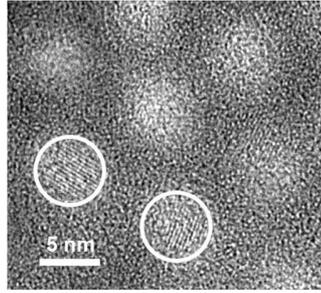


Figure III-35 : Cliché de microscopie électronique à haute résolution du composé mono-RbCoFe

Ce cliché permet de visualiser les pores ainsi que les particules confinées dans la porosité et d'estimer le diamètre des nanoparticules à 5 nm. Grâce à la haute résolution, nous pouvons voir les plans réticulaires. Ceci montre que ces particules sont monocristallines et leurs tailles sont déterminées par le diamètre des pores. La porosité du monolithe sert de moule pour la formation des particules d'ABP. Ce cliché confirme la bonne cristallinité des nanoparticules.

La microscopie électronique en transmission permet d'étudier localement l'échantillon. Pour avoir une vision de l'ensemble des particules, nous avons éliminé la silice par dissolution dans l'acide fluorhydrique.

Comme les particules d'ABP subissent des transformations dans l'acide fluorydrique, un traitement thermique à 800° C a été réalisé afin de transformer ces particules d'ABP CoFe en oxyde. Pour éliminer la silice, nous avons utilisé une solution d'acide fluorhydrique à 10%. L'acide fluorhydrique est éliminé après plusieurs lavages.

Le cliché de microscopie électronique en transmission des particules récupérées est représenté Figure III-36.

Les clichés de microscopie électronique en transmission (Annexe V.b) montrent que les particules d'oxyde présentent des diamètres de 5 nm en moyenne. Cette taille confirme le confinement des objets dans la porosité.

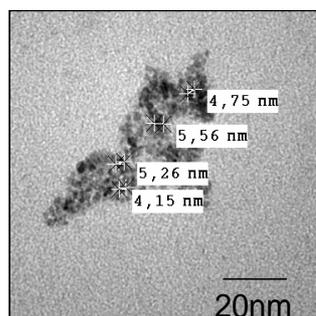


Figure III-36 : cliché de microscopie électronique en transmission du composé mono-RbCoFe après un traitement thermique à 800° C et un traitement à l'acide fluorhydrique.

III.B.3. Extension de la stratégie à l'élaboration d'autres analogues du bleu de Prusse

Nous avons synthétisé des nanoparticules d'analogue CoFe du bleu de Prusse dans un monolithe mésoporeux de silice. Nous souhaitons étendre cette méthode de synthèse à l'élaboration d'autres analogues du bleu de Prusse. Deux solutions s'offrent à nous. Soit nous changeons le cation métallique divalent dans l'ABP, soit nous changeons le métal de la brique cyanure. Il est alors possible d'obtenir une large variété d'analogues du bleu de Prusse.

III.B.3.a Métal de la brique cyanure variable

Cette méthode peut être étendue à d'autres briques M(CN)_x comme par exemple [Co(CN)₆]³⁻.

Ainsi Le ferricyanure a été remplacé par du cobalticyanure. Le monolithe **mono-réf-cal** a été plongé dans une solution 1,1 mol.L⁻¹ en acide nitrique et 0,1 mol.L⁻¹ en cobalticyanure. Le monolithe devient rose. Il est nommé **mono-CoCo** dans la suite.

Le composé a été étudié par Infrarouge et par analyse élémentaire.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ce composé sont rassemblés dans le Tableau III-20.

composé mono-CoCo						
	Co	K	C	H	N	Si
%théorique	0,82	0	0,39	1,12	0,45	38,28
%expérimental	0,81	<0,05	0,43	1,12	0,45	37,59
Co ₄ [Co(CN) ₆] _{2,6} @(SiO ₂) ₆₅₇ (H ₂ O) ₂₇₂						

Tableau III-20 : Analyse élémentaire et composition chimique du composé mono-CoCo.

L'analyse élémentaire de ce composé permet d'obtenir une formule chimique correspondant à celle d'un analogue du bleu de Prusse.

Le spectre Infrarouge du composé **mono-CoCo** est comparé au spectre Infrarouge de l'analogue CoCo en poudre. Ces spectres Infrarouge sont présentés sur la Figure III-37.

Les spectres Infrarouge du composé **mono-CoCo** et celui de l'analogue CoCo obtenu sous forme de poudre présentent, tous deux, deux bandes dont la plus intense est située à 2170 cm⁻¹. Cette bande est attribuée à la vibration d'élongation du cyanure dans les enchaînements Co^{II}-NC-Co^{III}.

Ces données montrent que nous avons bien obtenu un nanocomposite SiO₂/ABP CoCo.

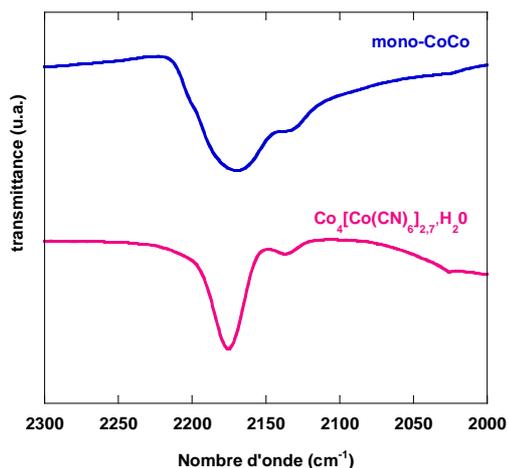


Figure III-37 : Spectres Infrarouges du nanocomposite mono-CoCo et de l'analogue CoCo obtenu sous forme de poudre.

Il n'est pas possible d'étendre cette méthode à toutes les briques $M(CN)_x$. En effet la brique $M(CN)_x$ doit être suffisamment stable en milieu très acide, ce qui n'est pas le cas du chromicyanure par exemple.

III.B.3.b Cation métallique hydraté variable

Dans le chapitre II, nous avons élaboré des monolithes contenant des ions fer et des ions nickel. Pour que ces monolithes soient utilisés comme nanoréacteur pour former des ABP NiFe et FeFe, il est nécessaire d'éliminer le copolymère. L'élimination du copolymère est réalisée par le même traitement thermique que pour les monolithes au cobalt du Chapitre III.

B.3.b.i Monolithe au nickel

Le monolithe **mono-Ni^{II}** a été synthétisé et son organisation a été discutée dans le chapitre II. Le traitement thermique décrit dans le chapitre II a été appliqué à ce monolithe. Ce composé est nommé **mono -Ni^{II}-cal**.

Le monolithe change de couleur durant le traitement thermique. Au départ, le monolithe **mono-Ni^{II}** est vert et devient jaune clair après le traitement thermique.

Nous avons vérifié l'accessibilité des ions nickel. Pour cela, nous avons plongé des fragments du monolithe **mono-Ni^{II}-cal** dans une solution aqueuse d'acide nitrique ($1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Après un certain temps, le monolithe se décolore et le surnageant devient vert. Ce test montre que les ions nickel sont accessibles et capables de réagir. Le monolithe **mono -Ni^{II}-cal** est ensuite immergé dans une solution acide de ferricyanure. Cette solution d'imprégnation contient $1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ferricyanure de potassium. Le monolithe est ensuite retiré de la solution pour être lavé plusieurs fois afin d'éliminer les espèces non réagies. Le composé est alors nommé **mono-NiFe**.

La photographie de ce monolithe, après imprégnation, est présentée Figure III-38.



Figure III-38 : Photographie du monolithe mono-NiFe.

La photographie de la Figure III-38 montre que le monolithe, après l'imprégnation, devient jaune orangé. La couleur de ce composé est bien la même que celle de l'analogue NiFe du bleu de Prusse.

Afin de vérifier que l'analogue NiFe s'est bien formé, nous avons effectué le spectre Infrarouge et l'analyse élémentaire du composé.

Le spectre Infrarouge du composé a été enregistré et a été comparé au spectre Infrarouge de l'ABP NiFe en poudre. Ces spectres Infrarouge sont représentés sur la Figure III-39.

Les spectres Infrarouge présentent, tous deux, une bande intense située à 2170 cm⁻¹. Elle est attribuée à la vibration d'élongation du cyanure dans les enchaînements Ni^{II}-NC-Fe^{III} [16]. Le spectre Infrarouge du composé **mono-NiFe** montre que des enchaînements Ni^{II}-NC-Fe^{III} se sont bien formés.

L'analyse élémentaire du **mono-NiFe** a été réalisée. La composition chimique déduite des analyses élémentaires est indiquée dans le Tableau III-20.

L'analyse élémentaire de ce composé permet d'obtenir une formule chimique correspondant à celle d'un analogue du bleu de Prusse.

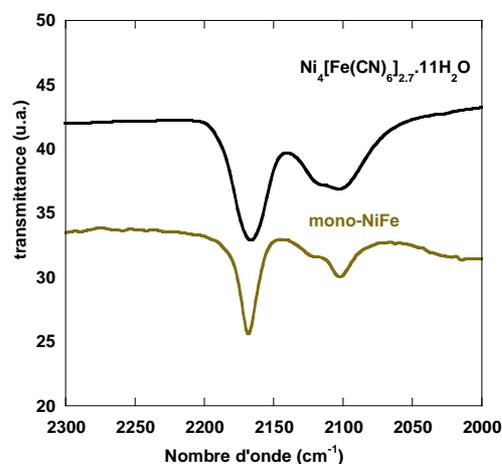


Figure III-39 : Spectres Infrarouge du composé mono-NiFe et de l'analogue NiFe en poudre.

composé mono-NiFe							
	Ni	Fe	K	C	H	N	Si
%théorique	0,41	0,28	0,027	0,38	1,12	0,43	
%expérimental	0,41	0,27	<0,05	0,43	1,12	0,45	Non défini
$K_{0,4}Ni_4[Fe(CN)_6]_{2,8}@SiO_2(H_2O)_{319}$							

Tableau III-20 : Analyse élémentaire du composé mono-NiFe et formule chimique proposée.

L'ensemble de ces données permet de montrer qu'un analogue NiFe du bleu de Prusse s'est formé dans la porosité. Afin de vérifier si ces particules sont bien confinées à l'intérieur des pores, des clichés de microscopie électronique en transmission du composé **mono-NiFe** ont été effectués. Deux clichés sont présentés Figure III-40.

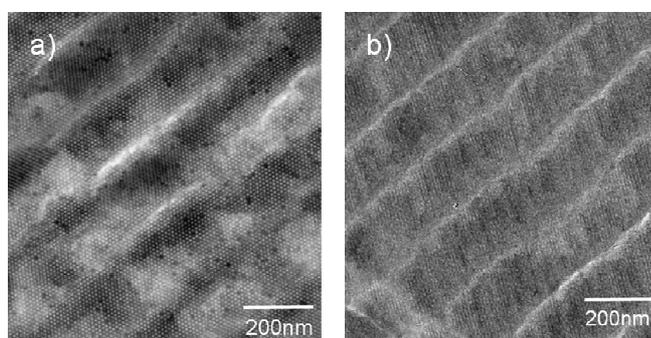


Figure III-40 : clichés de microscopie électronique en transmission du composé mono-NiFe

a) Coupe transversale

b) Coupe longitudinale

Le cliché de microscopie électronique en transmission (Figure III-40a) montre une coupe transversale de la porosité hexagonale du monolithe. Sur ce cliché, des taches sombres signalent la présence de particules d'ABP NiFe dans les pores du monolithe. Ce cliché permet d'estimer la taille des particules dans un plan perpendiculaire à l'axe des pores. Cette taille est estimée à 5 nm.

Le cliché de la Figure III-40b, correspond à une coupe longitudinale du composé. Cette image de microscopie électronique en transmission montre des rayures sombres sur l'ensemble du cliché.

B.3.b.ii Monolithe au Fer

Un monolithe contenant des ions fer(III) (**mono-Fe^{III}**) a été élaboré selon le même mode opératoire que le monolithe **mono-réf**. Ce monolithe **mono-Fe^{III}** a ensuite été traité thermiquement en utilisant le programme cal-monolithe afin de libérer les pores du copolymère. Ce composé est ensuite nommé **mono-Fe^{III}-cal**.

Le monolithe après traitement thermique est plongé dans une solution acide de ferrocyanure à 0,1 mol.L⁻¹

Les photographies du monolithe avant, après calcination et après imprégnation sont présentées Figure III-41.



Figure III-41 : Photographie des composés mono-Fe^{III}, mono-Fe^{III}-cal et du nanocomposite mono-FeFe.

Ces photographies montrent que le monolithe reste avant et après traitement thermique jaune clair. Après l'imprégnation, le monolithe change de couleur et devient bleu. Un nanocomposite SiO₂/bleu de Prusse a bien été synthétisé.

III.B.3.c Bilan

Nous constatons qu'il est possible d'étendre cette méthode d'imprégnation à d'autres briques M(CN)_x et à d'autres métaux divalent ou trivalent. Il est alors possible d'élaborer d'autres ABP et d'en étudier les propriétés.

Cependant compte tenu des conditions de synthèse cette méthode ne peut pas être étendue à tous les analogues du bleu de Prusse.

III.C. Conclusion

L'étude présentée dans cette partie a permis de mettre en place une méthode de traitement thermique qui élimine le copolymère et conduit à l'obtention d'un monolithe mésoporeux. Les données de diffraction des rayons X aux petits angles et les clichés de microscopie électronique montrent que l'organisation du monolithe est conservée et ce, malgré une contraction du paramètre de maille.

Les études par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'absorption des rayons X montrent que l'environnement des ions cobalt change durant le traitement thermique. Les ions cobalt(II) sont, au départ, en interaction avec les groupements du copolymère. Lors de la décomposition thermique du copolymère, les espèces cobalt s'hydroxyent formant des espèces faiblement condensés en interaction avec les murs de silice.

L'étude de la réactivité des ions cobalt(II), a montré que la solution d'imprégnation doit être acidifiée pour permettre aux ions cobalt(II) de réagir avec le ferricyanure et ainsi former un analogue CoFe du bleu de Prusse.

En contrôlant la quantité de cations alcalins dans la solution d'imprégnation, il est possible de contrôler la quantité de cations insérés dans une maille élémentaire de l'ABP formé en milieu confiné. Cette étude a permis d'obtenir un nanocomposite ne contenant pas de cation alcalin et un nanocomposite contenant deux cations rubidium par maille. Ces composés sont respectivement

formés majoritairement de paires Co^{II}-Fe^{III} et Co^{III}-Fe^{II}. L'ABP formé dans la porosité, présente une structure électronique proche des analogues **CoFe** et **RbCoFe** obtenus sous forme de poudre qui sont respectivement ferrimagnétique et photomagnétique.

Nous avons pu étendre la stratégie mise au point pour élaborer les nanocomposites SiO₂/ABP CoFe à d'autres analogues du bleu de Prusse. Pour cela, la nature du cation métallique contenu dans le monolithe a été changée et le ferricyanure a été remplacé par d'autres précurseurs (cobalticyanure et ferrocyanure). Nous avons ainsi pu élaborer les nanocomposites : SiO₂/ABP CoCo, SiO₂/ABP NiFe et SiO₂/ABP FeFe. Cependant cette méthode de synthèse a des limites. Le précurseur cyanométallate doit être suffisamment stable en milieu acide.

L'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques de ces nanocomposites est présentée dans le chapitre suivant.

Références

- ¹ P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière et A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9348–9354
- ² H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, D. Zhang, Y. Yan, B. Tu et D. Zhao *Chem. Mater.* **2003**, 15, 536-541
- ³ a) El Safty, S. A. *J. Porous Mater.* **2008**, 15, 369; b) El-Safty, S. A.; Hanaoka, T. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 384; c) S. A. El-Safty, T. Hanaoka *Chem. Mater.* **2004**, 16, 384.
- ⁴ a) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Colloids Surf. A*, **2002**, 203, 185; b) J. Jarupatrakorn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8380; c) H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, Fricke, R. *Solid State. Ionics* **1997**, 101-103, 271.
- ⁵ BRINKER C.J. SCHERER G.W Sol-Gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press New York.
- ⁶ a) P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, M. Benjelloun, E. Van Bavel, A. H. Janssen, A. V. Neimark, B. M. Weckhuysen et E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 5873; b) M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961.
- ⁷ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548; b) J. Fan, C. Yu, L. Wang, B. Tu, D. Zhao, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12113.
- ⁸ A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, **2001**, 17, 8328-8335.
- ⁹ B.N. Figis, *Nature*, **1958**, 182, 1568.
F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **1988**, 3.
- ¹⁰ C. Cartier dit Moulin *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1676
- ¹¹ a) C. Ehrhardt, M. Gjikaj, W. Brockner, *Thermochim. Acta* **2005**, 432, 36. b) G. Ortega-Zarzosa, C. Araujo-Andrade, M. E. Compéan-Jasso, J. R. Martínez, F. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, 24, 23.
- ¹² N. Morimoto, M. Tokonami, M. Watanabe, K. Koto, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 475-485.
- ¹⁴ a) R. Martinez-Garciaa, M. Knobelb, J. Balmasedaa, H. Yee-Madeirad, E. Regueraa, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 68, 290–298 b) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405.
- ¹⁵ a) T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Phys. Rev B: Condens. Matter* **1998**, 58, 8257–8266
b) T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, 60, 9340–9346. c) A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648 ; d) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12536 e) A. Bleuzen, J.-D. Cafun, A. Bachschmidt, M. Verdaguer, P. Münsch, F. Baudelet, J.-P. Itié, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 17709-17715.
- ¹⁶ C. W. Ng, J. Ding, L. Wang, L. M. Gan et C. H. Quek *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 8814-8822

**Chapitre IV : Etude des propriétés magnétiques et
photomagnétiques des nanocomposites**

IV.A. Etude d'un composé paramagnétique	110
IV.A.1. Etude de l'analogue CoCo du bleu de Prusse.....	110
IV.A.2. Etude de l'ABP CoCo dilué dans la silice.....	112
IV.A.3. Etude du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoCo.....	114
IV.B. Etude d'un composé ferrimagnétique	116
IV.B.1. Etude de l'analogue CoFe du bleu de Prusse.....	116
IV.B.2. Etude de l'ABP CoFe dilué dans une matrice de silice.....	117
IV.B.3. Etude du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoFe.....	119
IV.C. Méthode permettant le confinement complet des nanoparticules et étude des propriétés magnétiques des nanocomposites	121
IV.C.1. Méthode d'imprégnation.....	122
IV.C.2. Propriétés magnétiques du nanocomposite SiO ₂ /ABP CoFe.....	124
IV.C.3. Reproductibilité des mesures.....	126
IV.C.4. Etude des propriétés magnétique de l'ABP NiFe et du nanocomposite SiO ₂ /ABP NiFe.....	127
IV.C.4.a Etude de l'ABP NiFe.....	127
IV.C.4.b Etude du nanocomposite mono-NiFe-hex.....	127
IV.D. Etude d'un composé photomagnétique	128
IV.D.1. Etude de l'analogue RbCoFe.....	128
IV.D.2. Etude du nanocomposite photomagnétique.....	130
IV.E. Conclusion	132

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés photomagnétiques des nanocomposites. Il existe dans la littérature très peu d'études reportant les effets de mise en forme sur les propriétés photomagnétiques. Pour mettre au point les conditions expérimentales nous avons procédé par étapes. Nous avons, dans un premier temps, étudié un composé paramagnétique afin d'étudier l'effet de la dilution dans une matrice diamagnétique. Un effet de réduction en taille des particules d'ABP est attendu pour des composés ferrimagnétique ou ferromagnétique. Nous nous sommes donc intéressés dans un deuxième temps aux propriétés magnétiques de nanocomposites contenant des particules d'ABP ferrimagnétique et ferromagnétique. Enfin, nous avons étudié les propriétés photomagnétiques d'un nanocomposite.

Nous allons présenter les propriétés des nanocomposites: $\text{SiO}_2/\text{ABP CoCo}$, $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$, $\text{SiO}_2/\text{ABP NiFe}$ et $\text{SiO}_2/\text{ABP RbCoFe}$. Nous allons comparer leurs propriétés à celles des ABP correspondant obtenus sous forme de poudre.

IV.A. Etude d'un composé paramagnétique

Les nanocomposites, dont l'élaboration a été présentée dans le Chapitre III, présentent un rapport molaire Co/Si de l'ordre de 1%. Ce rapport Co/Si est limité par les concentrations en acide nitrique et en ferricyanure dans la solution d'imprégnation pour transformer la totalité des ions cobalt(II) en ABP. Cette faible quantité d'espèces magnétiques dans une matrice diamagnétique peut poser problème pour l'étude des propriétés magnétiques. Pour mettre au point les conditions de mesure et de traitement des données, nous avons choisi un composé paramagnétique : l'analogue CoCo du bleu de Prusse.

IV.A.1. Etude de l'analogue CoCo du bleu de Prusse

La formule chimique de l'analogue CoCo du bleu de Prusse obtenu sous forme de poudre est $\text{Co}^{\text{II}}_4[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2,7} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. La synthèse de cette analogue est présentée en Annexe (Annexe IX). Dans ce composé, l'ion Co^{II} est Haut Spin ($S=3/2$) tandis que l'ion Co^{III} est Bas Spin ($S=0$) diamagnétique. Cet analogue du bleu de Prusse est nommé **CoCo** dans la suite. La susceptibilité magnétique molaire (χ_M) ainsi que le produit de la susceptibilité molaire par la température ($\chi_M \cdot T$) de l'analogue **CoCo** sont représentés sur la Figure IV-1.

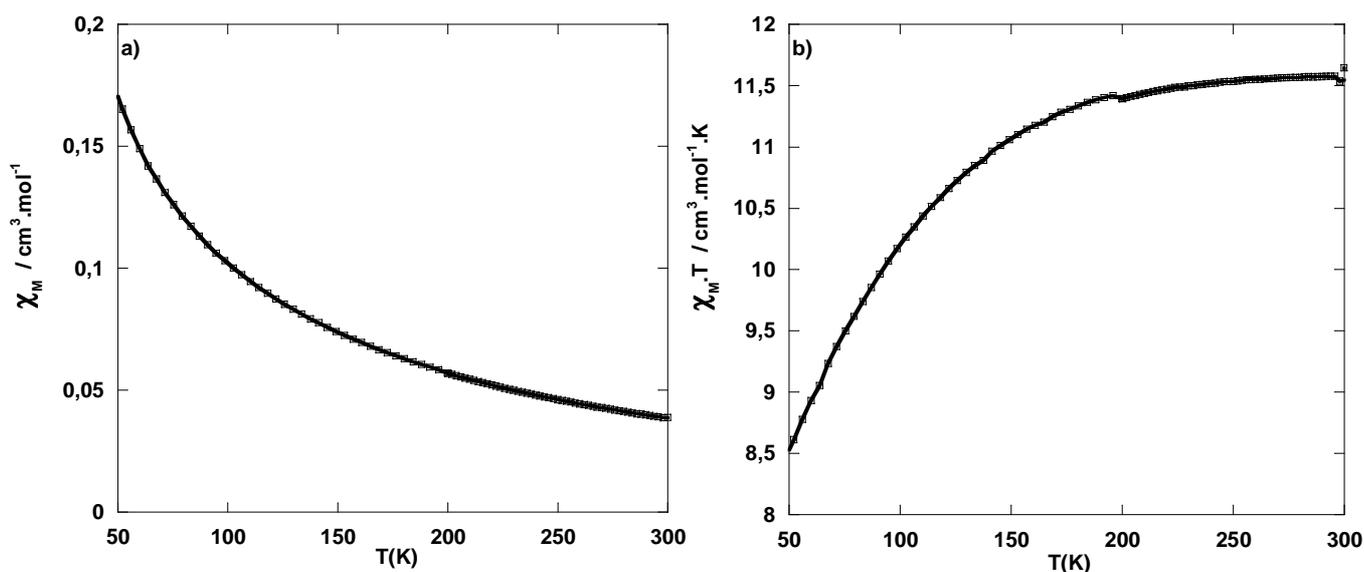


Figure IV-1: Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique et b) du produit $\chi_M T$ du composé CoCo.

La Figure IV-1 montre que la susceptibilité magnétique molaire décroît avec la température. Ce composé étant paramagnétique, il est possible de reproduire la dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire ou volumique en utilisant la loi de Curie-Weiss donnée respectivement par les équations (1) et (2).

$$\chi_M^{\text{para}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (1) \quad \chi^{\text{para}} = \frac{C \cdot m}{(T - \theta) \cdot M_{\text{mol}}} \quad (2)$$

Dans ces équations, C est la constante de Curie et θ est la température de Weiss. M_{mol} est la masse molaire de l'espèce paramagnétique et m correspond à la masse de l'espèce paramagnétique contenue dans la gélule.

La simulation de la dépendance en température de χ_M permet de déterminer la constante de Curie (C) et la température de Weiss (θ) de l'analogue **CoCo**. Nous obtenons comme valeurs pour la constante de Curie $12,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ et pour la température de Weiss $0,012 \text{ K}$.

Dans ce traitement, la contribution diamagnétique à χ_M est négligée. A partir des tables de Pascal, il est possible d'estimer la contribution diamagnétique à la susceptibilité molaire de ce composé. Elle est de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et la susceptibilité magnétique molaire du composé varie de $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La contribution diamagnétique est donc bien négligeable.

Le produit $\chi_M \cdot T$ (Figure IV-1) présente un plateau autour de $11,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ au dessus de 200 K. Cette valeur est légèrement inférieure à la constante de Curie obtenue précédemment. A

basse température le produit $\chi_M \cdot T$ diminue du au couplage spin-orbite des ions cobalt(II).

IV.A.2. Etude de l'ABP CoCo dilué dans la silice

Nous avons ajouté à l'ABP paramagnétique une contribution diamagnétique comparable à la contribution diamagnétique présente dans les nanocomposites. Pour cela, nous avons mélangé l'analogue CoCo du bleu de Prusse à de la silice en poudre et nous avons nommé cet échantillon **CoCo-dil**. Ce composé contient un rapport molaire Co/Si de quelques pourcents.

Pour préparer ce composé 1,9 mg de l'ABP **CoCo** sont broyés dans 95 mg de silice. 50 mg de ce composé sont introduits dans une gélule.

Les dépendances en température de la susceptibilité magnétique volumique (χ) et du produit de la susceptibilité magnétique volumique par la température ($\chi \cdot T$) de ce composé sont représentés Figure IV-2.

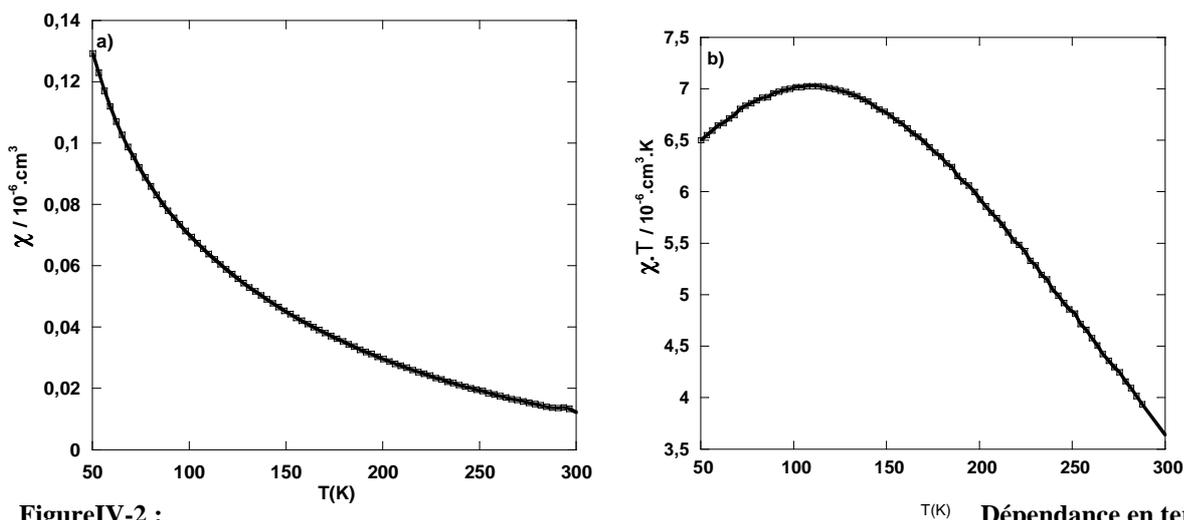


Figure IV-2 : a) de la susceptibilité magnétique volumique et b) du produit ($\chi \cdot T$) du composé CoCo-dil. Dépendance en température

Le produit χT (Figure IV-2 b) présente une allure différente de celle du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température de l'ABP **CoCo** (Figure IV-1 b). Le produit $\chi \cdot T$ du composé **CoCo-dil** est décroissant entre 100 et 300 K. Cette différence est due à l'importante contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique totale.

Pour un tel composé, la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique totale ne peut pas être négligée. La susceptibilité magnétique volumique totale est la somme des contributions diamagnétiques et paramagnétiques donnée par l'équation (3) :

$$\chi^{\text{tot}} = \chi^{\text{para}} + \chi^{\text{dia}} \quad (3)$$

χ^{dia} est la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale, indépendante de la température et négative.

Chapitre IV : Etude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des nanocomposites

χ^{para} est la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale. Ce terme est donné par l'équation (2).

Le produit de la température par la susceptibilité magnétique volumique totale ($\chi^{\text{tot}} \cdot T$) est alors donné par l'équation (4).

$$\chi^{\text{tot}} \cdot T = \frac{(C \cdot m) \cdot T}{(T - \theta) \cdot M_{\text{mol}}} + \chi^{\text{dia}} \cdot T \quad (4)$$

A hautes températures ($T \gg \theta$), le terme $(C \cdot m \cdot T) / [M_{\text{mol}} \cdot (T - \theta)]$ est quasiment constant (m_1 dans l'équation 5). Le produit $\chi^{\text{tot}} \cdot T$ varie donc linéairement et la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale (χ^{dia}) est obtenue en déterminant le coefficient directeur de la droite.

$$\chi^{\text{tot}} \cdot T = m_1 + \chi^{\text{dia}} \cdot T \quad (5)$$

On obtient une valeur expérimentale de $\chi^{\text{dia}} = -2,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$.

En considérant que la contribution diamagnétique provient essentiellement de la silice, la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique molaire est égale à $\chi_{\text{M}}^{\text{dia}} = -2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. A partir des tables de Pascal^[1] nous obtenons : $\chi_{\text{M}}^{\text{dia}} = -2,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La valeur de la susceptibilité magnétique molaire de la silice obtenue à partir des tables de Pascal est proche de la contribution diamagnétique obtenue expérimentalement. Cet accord valide le traitement des données réalisé.

La contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale correspond, en bonne approximation, à la susceptibilité magnétique volumique de l'analogue **CoCo**. Pour représenter cette contribution, nous avons soustrait à la susceptibilité magnétique volumique totale de l'échantillon la contribution diamagnétique.

Afin de comparer la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale de l'échantillon **CoCo-dil** à la susceptibilité magnétique molaire de l'ABP **CoCo**. La contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique de l'échantillon **CoCo-dil** a été convertie en susceptibilité magnétique molaire. Le produit $\chi_{\text{M}} \cdot T$ ainsi que la susceptibilité magnétique molaire du composé dilué **CoCo-dil** après la correction diamagnétique, sont représentés Figure IV-3.

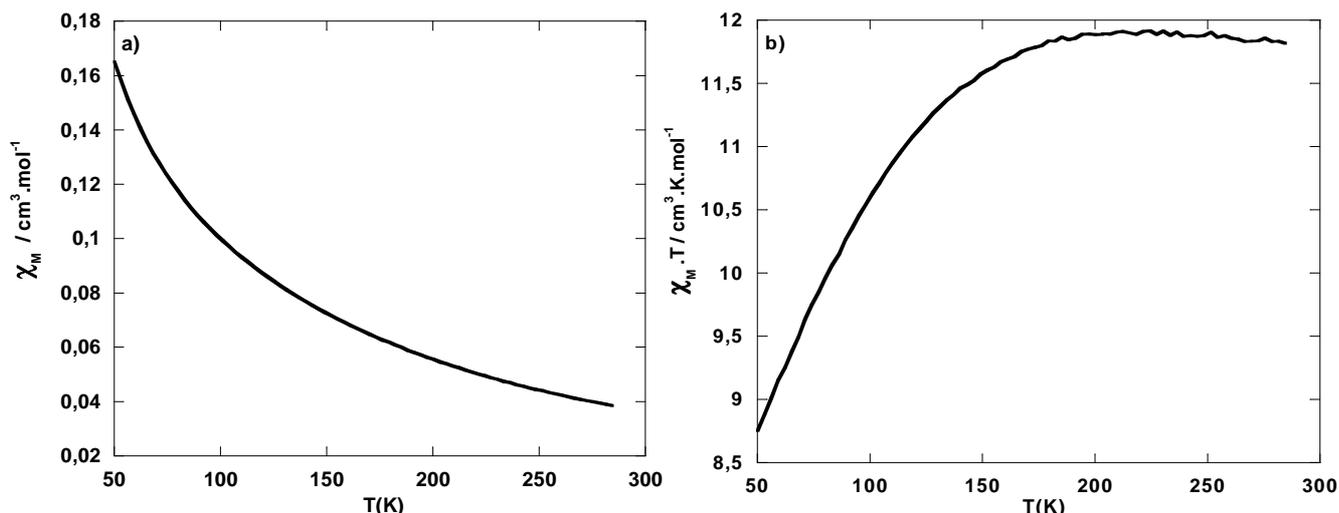


Figure IV-3 : Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique molaire et b) du produit $\chi_M \cdot T$ pour le composé CoCo-dil après correction diamagnétique.

Le produit $\chi_M \cdot T$ (Figure IV-3 b) a la même allure que le produit $\chi_M \cdot T$ de l'ABP **CoCo** (Figure IV-1 b). Cette courbe représente bien la réponse paramagnétique de l'ABP CoCo dans le composé dilué. Le produit $\chi_M \cdot T$ de l'ABP **CoCo** et du composé **CoCo-dil**, obtenu après soustraction de la contribution diamagnétique, présente un même plateau vers $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour déterminer la constante de Curie, la contribution paramagnétique du composé **CoCo-dil** a été ajustée par une loi de Curie-Weiss (équation 1). La constante de Curie obtenue est de $12,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la température de Weiss de $0,014 \text{ K}$.

Les constantes ainsi déterminées sont proches des données précédemment obtenues pour l'ABP CoCo. Le traitement des données tel que nous l'avons réalisé permet l'étude d'un composé paramagnétique dilué dans une matrice diamagnétique comparable à celle constituant les nanocomposites.

IV.A.1. Etude du nanocomposite SiO_2 /ABP CoCo

Le nanocomposite SiO_2 /ABP CoCo a été présenté chapitre III (page 106). Il est nommé **mono-CoCo** dans la suite. 52 mg de ce composé est introduit dans une gélule. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique volumique χ et le produit $\chi \cdot T$ du composé **mono-CoCo** sont représentés Figure IV-4.

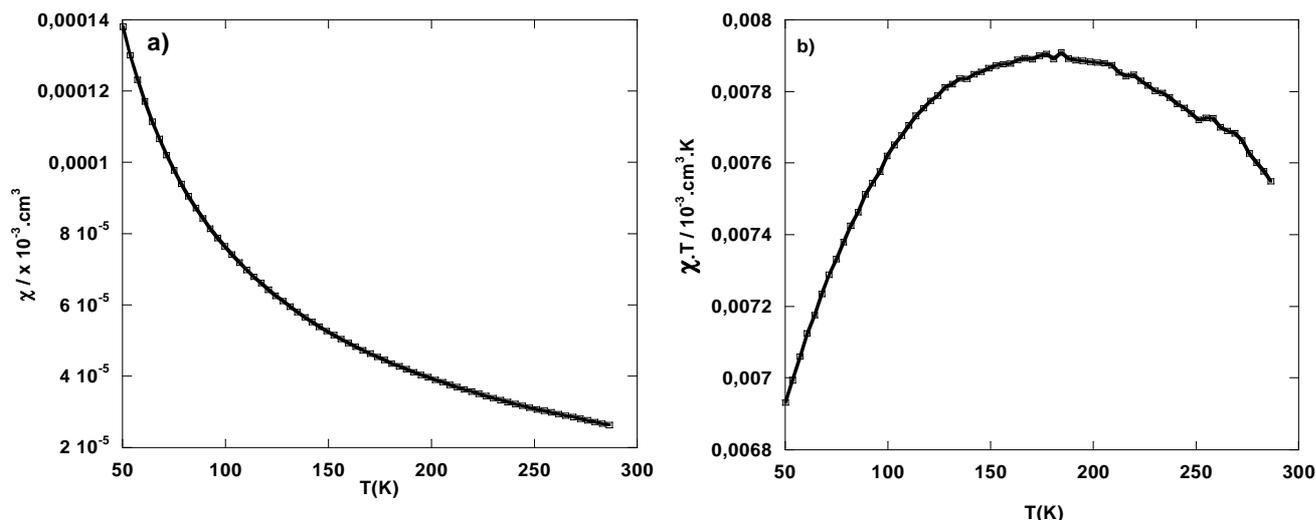


Figure IV-4 : Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique volumique et b) du produit $\chi.T$ du nanocomposite mono-CoCo.

L'allure du produit $\chi.T$ du nanocomposite **mono-CoCo** ressemble à l'allure du produit $\chi.T$ du composé **CoCo-dil** (Figure IV-2). Comme pour le composé précédent, l'allure de cette courbe est due à l'importante contribution diamagnétique de la silice.

En effectuant le même traitement que précédemment, nous obtenons la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale. La susceptibilité magnétique volumique et le produit $\chi.T$ après correction diamagnétique sont présentés Figure IV-5.

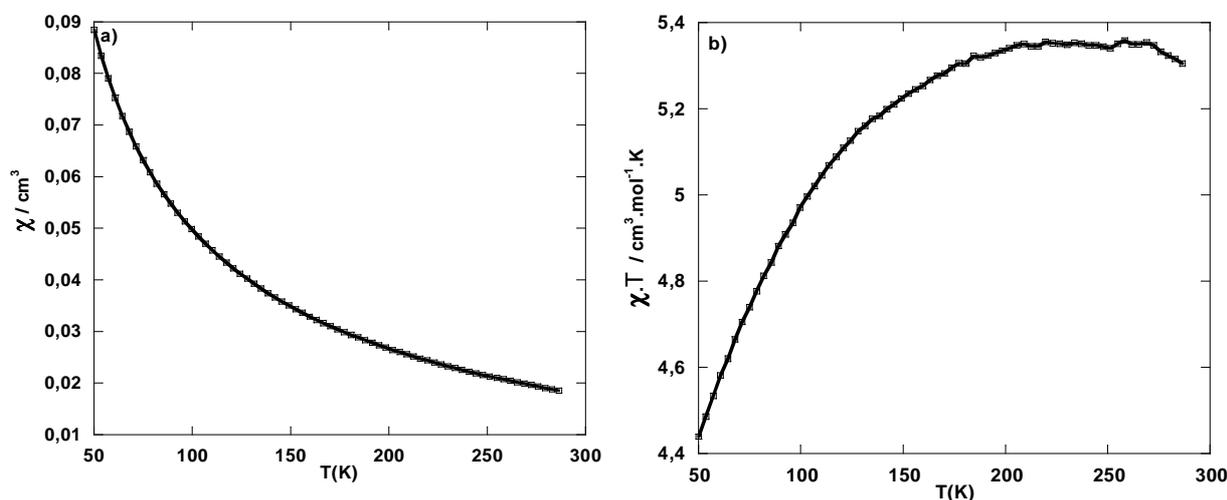


Figure IV-5 : Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique volumique et b) du produit $\chi.T$ du nanocomposite mono-CoCo après correction diamagnétique.

Le produit $\chi.T$ après soustraction de la contribution diamagnétique (Figure IV-5 a) présente la même allure que le produit $\chi_M.T$ du composé **CoCo-dil** après correction diamagnétique au coefficient m/M_{mol} près. A partir de la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique totale, il est possible de déterminer la constante et la température de Curie de l'ABP

CoCo contenu dans le monolithe en ajustant cette courbe par la loi de Curie Weiss (Equation 2) avec M_{mol} la masse molaire l'ABP CoCo et m correspond à la masse de l'espèce paramagnétique contenue dans le monolithe contenu dans la gélule. La masse molaire et la masse ont été déterminées à partir des analyses élémentaires du nanocomposite **mono-CoCo**.

La constante de Curie et la température de Weiss obtenues, sont respectivement $12,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ et $0,012 \text{ K}$ en accord avec les résultats précédents.

IV.B. Etude d'un composé ferrimagnétique

L'analogue CoFe sans cation alcalin est formé d'ions cobalt(II) Haut Spin et d'ions fer(III) Bas Spin. Ce composé est ferrimagnétique en dessous de sa température de Curie égale à 16 K .

IV.B.1. Etude de l'analogue CoFe du bleu de Prusse

La synthèse de l'analogue CoFe obtenu sous forme de poudre est présentée à l'annexe IX. Cet ABP est nommé **CoFe** dans la suite.

Les dépendances en température de la susceptibilité magnétique molaire et du produit $\chi_M \cdot T$ du composé **CoFe** sont représentées Figure IV-6.

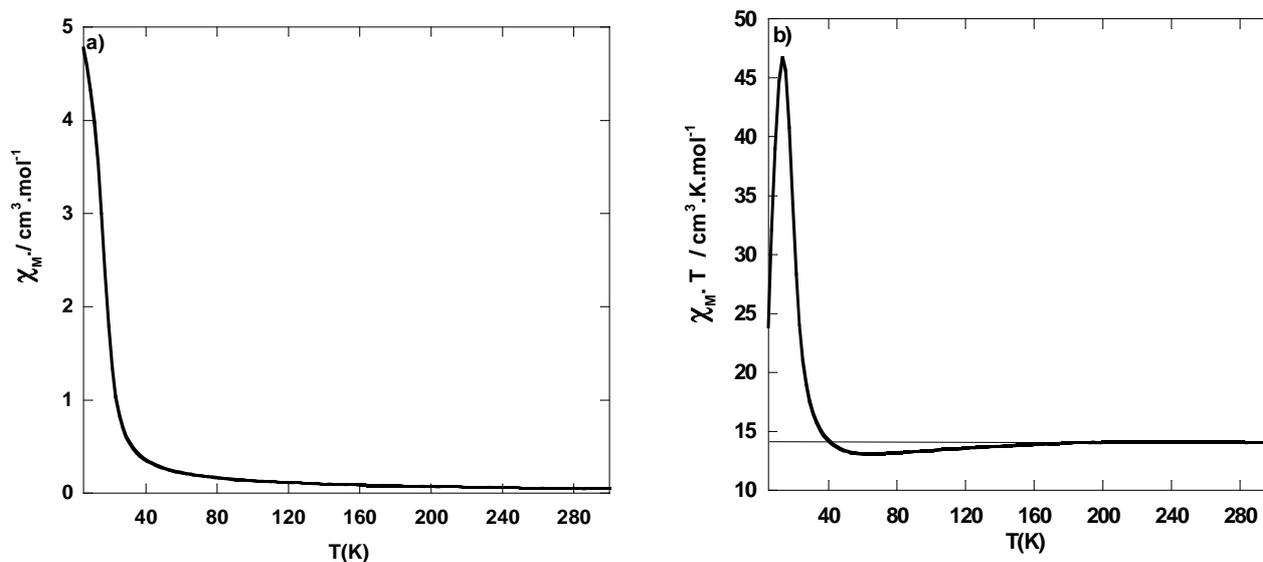


Figure IV-6 : Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique molaire et b) du produit $\chi_M \cdot T$ du composé CoFe.

A haute température, le composé est paramagnétique. La susceptibilité magnétique molaire de l'ABP **CoFe** suit la loi de Curie Weiss. L'ajustement de cette courbe par la loi de Curie Weiss (équation 1) permet d'obtenir la constante de Curie ($14,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) et la température de Weiss ($-7,01 \text{ K}$).

Le produit $\chi_M \cdot T$ présente un maximum à 13 K qui est dû à la mise en ordre des moments

magnétiques.

La température de Curie a été déterminée de deux manières :

- La température à laquelle les courbes FC et ZFC se rejoignent. La courbe ZFC correspond à la dépendance en température de l'aimantation du composé refroidi en champ nul et la courbe FC correspond à la courbe d'aimantation du composé refroidi sous champ (50 Oe).
- La température du minimum de la dérivée de l'aimantation par la température.

Les courbes d'aimantation FC/ZFC (Annexe VI.a) et la dérivée de l'aimantation en fonction de la température sont présentées Figure IV-7.

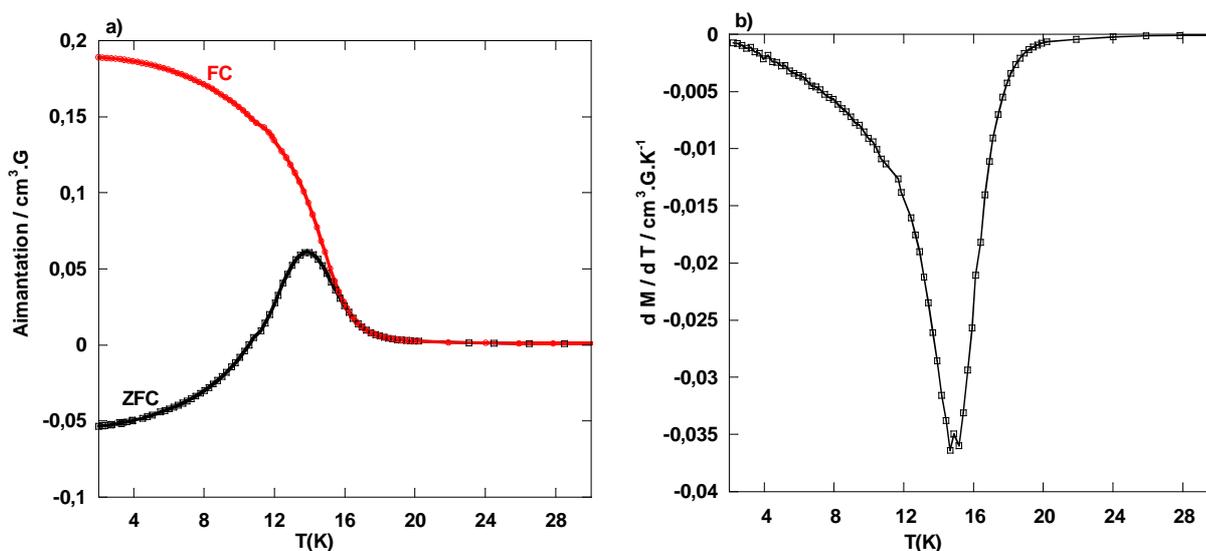


Figure IV-7 : a) Courbes d'aimantation FC/ZFC et b) dérivée l'aimantation par la température du composé CoFe.

Les courbes FC/ZFC se rejoignent à 16 K et le maximum de la ZFC est situé à 14 K. Le minimum de la dérivée se situe à 15,5 K. Ces deux méthodes donnent des valeurs de la température de Curie proches qui sont en accord avec les données de la littérature^[2].

IV.B.2. Etude de l'ABP CoFe dilué dans une matrice de silice

Comme nous avons préparé un ABP CoCo dilué, nous avons préparé un ABP CoFe dilué que nous appelons **CoFe-dil** par la suite. Il est obtenu en broyant 2,1 mg de l'ABP **CoFe** avec 93,5 mg de silice. 53,3 mg de ce composé sont introduits dans une gélule dont les propriétés magnétiques ont été étudiées. La gélule contient 1,1 mg de l'ABP **CoFe** et 52 mg de silice.

Le produit $\chi.T$ du composé **CoFe-dil** est présenté Figure IV-8.

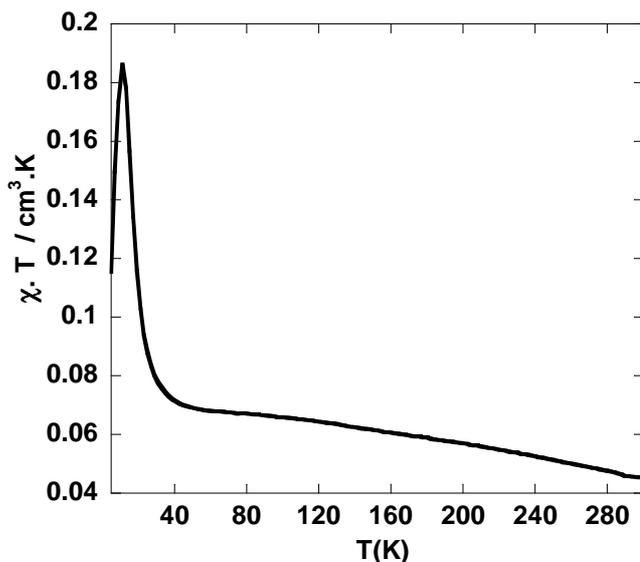


Figure IV-8 : Produit $\chi.T$ du composé CoFe-dil.

Le produit $\chi.T$ du composé **CoFe-dil** présente, comme le produit $\chi.T$ de l'ABP CoFe, un maximum vers 13 K. Ceci montre que la dilution dans la silice n'a pas d'effet sur la position de ce maximum. Dans la zone 150 - 300 K, le produit $\chi.T$ décroît de la même façon que le produit $\chi.T$ du composé **CoCo-dil**. Cette décroissance est due à la forte contribution diamagnétique de la silice.

La zone entre 200 et 300K du produit $\chi.T$ du composé **CoFe-dil** a été reproduite par l'équation 5 pour déterminer la contribution diamagnétique à la susceptibilité magnétique volumique de l'échantillon ($-5,99.10^{-9} \text{ cm}^3$).

Les dépendances en température de la susceptibilité magnétique volumique et du produit $\chi.T$ après correction diamagnétique sont présentées Figure IV-9.

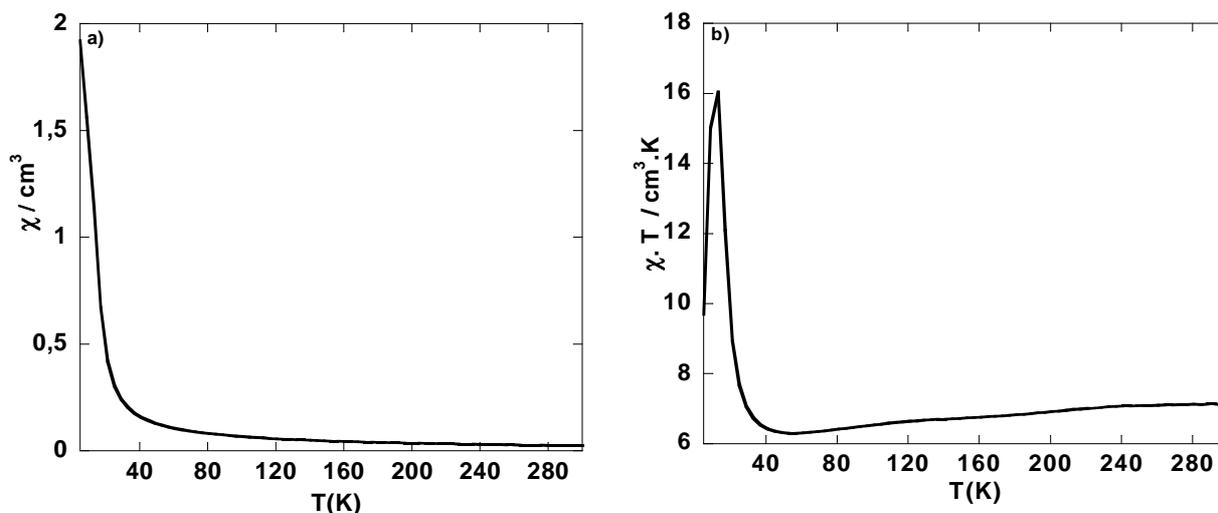


Figure IV-9 : Dépendance en température a) de la susceptibilité magnétique volumique et b) du produit $\chi.T$ du composé CoFe-dil après correction diamagnétique.

A haute température, il est possible d'ajuster à la contribution paramagnétique à la susceptibilité magnétique volumique en fonction de la température une loi de Curie Weiss (Equation 2). Une constante de Curie de $14,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ et une température de Weiss de $(-6,8 \text{ K})$ ont ainsi été déterminées. Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues pour l'ABP **CoFe**.

Les courbes FC/ZFC ainsi que la dérivée de l'aimantation du composé **CoFe-dil** sont présentées Figure IV-10.

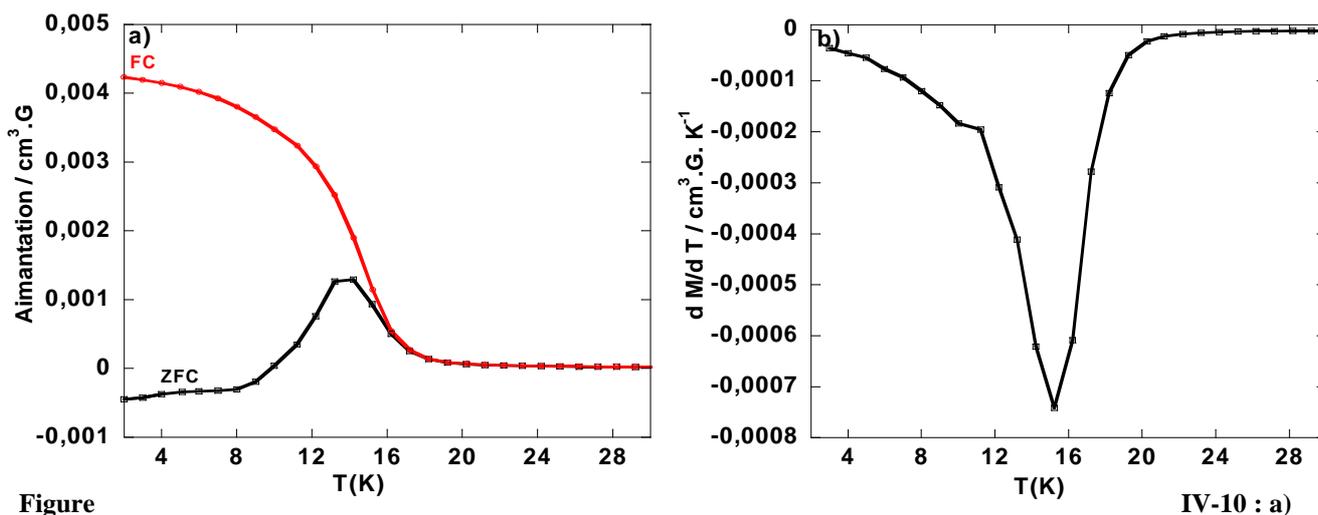


Figure IV-10 : a) Courbes d'aimantation FC/ZFC pour le composé **CoFe-dil** et b) dérivée de l'aimantation pour le composé **CoFe-dil**.

Les courbes d'aimantation FC/ZFC du composé **CoFe-dil** présentent les mêmes allures que celles de l'ABP **CoFe**. La courbe ZFC présente un maximum à 14 K et les courbes d'aimantation FC/ZFC se rejoignent à 16 K. La dérivée de l'aimantation par la température présente un minimum à 15,5 K. Ces deux températures sont très proches. Les valeurs obtenues coïncident avec les valeurs obtenues pour l'ABP **CoFe**. Nous constatons, sans surprise, que la dilution n'influe ni sur le maximum de la ZFC ni sur la position du minimum de la dérivée de l'aimantation par la température.

IV.B.3. Etude du nanocomposite **SiO₂/ABP CoFe**

La synthèse et la caractérisation du composé choisi pour l'étude ont été présentées dans le Chapitre III (paragraphe III.B.2). Il s'agit du composé **mono-CoFe**.

Le produit $\chi \cdot T$ du nanocomposite **mono-CoFe** est représenté Figure IV-11.

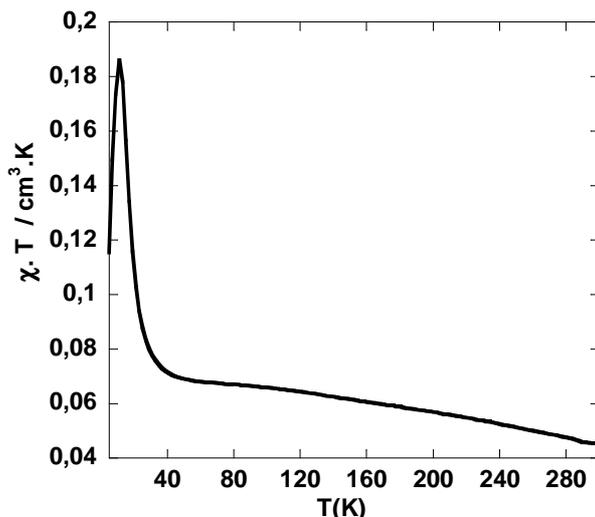


Figure IV-11 : Produit $\chi.T$ du nanocomposite mono-CoFe.

Le produit $\chi.T$ a la même allure que celui du composé **CoFe-dil** (Figure IV-8).

Nous effectuons le même traitement que pour les composés précédents afin de soustraire la contribution diamagnétique. Le produit $\chi.T$, après la correction diamagnétique, est représenté Figure IV-12.

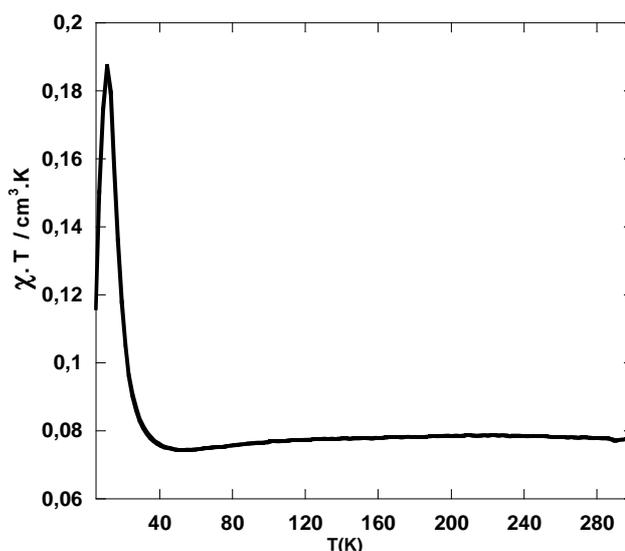


Figure IV-12 : Produit $\chi.T$ après correction diamagnétique du nanocomposite mono-CoFe.

L'allure de cette courbe est semblable à celle de l'ABP **CoFe**. Comme pour le composé **mono-CoCo**, la susceptibilité magnétique du composé **mono-CoFe** après correction diamagnétique peut être reproduite par une loi de Curie-Weiss (Equation 2). L'analyse élémentaire a permis de déterminer le pourcentage en masse et la masse molaire des particules d'ABP CoFe contenues dans le nanocomposite présent dans la gélule. La simulation de la contribution paramagnétique de la susceptibilité magnétique volumique totale permet de déterminer la constante de Curie (13 K) et la température de Weiss -7 K. Nous obtenons une constante de Curie légèrement plus faible que

celle de l'ABP CoFe obtenu sous forme de poudre. L'expérience a été réalisée plusieurs fois en élaborant plusieurs composés synthétisés suivant le même mode opératoire. Cet écart est reproductible. Cette différence peut être due à la présence d'ions cobalt(III) diamagnétique. En effet le spectre Infrarouge de la Figure III-25 (page 90) présente une bande à 2190 cm^{-1} que nous avons attribuée à la présence de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. A partir de cet écart, il est possible de déterminer le nombre d'ions cobalt(III) par maille soit 0,5 ions cobalt(III) par maille.

La température de Curie a été déterminée à partir de la dérivée de l'aimantation en fonction de la température (Figure IV-13).

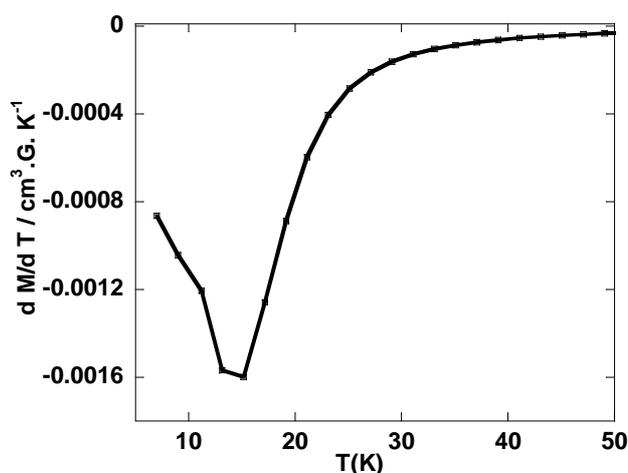


Figure IV-13 : Dérivée de l'aimantation en fonction de la température du composé mono-CoFe.

Le minimum de la dérivée par rapport à la température est situé vers 15,5 K. La même valeur a été obtenue pour l'ABP **CoFe**. Il est surprenant d'obtenir la même température de Curie pour l'ABP **CoFe** et pour le nanocomposite **mono-CoFe**. Des effets de taille sont en effet attendus pour des tailles de particules de l'ordre de 5 nm. Cette première étude laisse penser que quelques particules de tailles plus importantes pourraient s'être formées à l'extérieur des pores.

Nos précédents outils de caractérisation ne nous avaient pas permis de mettre en évidence ces particules du fait de leur faible quantité mais les propriétés magnétiques y sont extrêmement sensibles. Cette première étude nous a conduits à modifier la méthode d'imprégnation pour éliminer complètement la possibilité de former des particules d'ABP à l'extérieur de la matrice solide.

IV.C.Méthode permettant le confinement complet des nanoparticules et étude des propriétés magnétiques des nanocomposites

Afin de d'étudier les effets de la mise en forme sur les propriétés magnétiques des nanocomposites, nous avons modifié la méthode d'imprégnation. Cette modification de la méthode

permet d'introduire la totalité de la solution d'imprégnation dans les pores empêchant ainsi la formation de particules en surface.

IV.C.1. Méthode d'imprégnation

La méthode consiste à introduire le monolithe mésoporeux calciné dans un solvant apolaire dans lequel le ferricyanure n'est pas miscible. Nous y ajoutons un volume de solution aqueuse acide de ferricyanure inférieur au volume poreux du monolithe. Cette méthode est appelée méthode du « double solvant » dans la littérature^[3].

Le monolithe **mono-réf-cal** est plongé dans l'hexane. Un volume de la solution d'imprégnation, correspondant à 85% du volume poreux, est ajouté. Le volume poreux du monolithe a été déterminé par physisorption du diazote. Il est de $0,77 \text{ mL.g}^{-1}$.

En ajoutant $80 \mu\text{L}$ d'une solution d'imprégnation $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitrique et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ferricyanure de potassium à 125 mg du monolithe **mono-réf-cal**, nous obtenons le monolithe **mono-CoFe-hex**.

En ajoutant $100 \mu\text{L}$ d'une solution d'imprégnation $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitrique, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ferricyanure de potassium et $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate de rubidium à 150 mg du monolithe **mono-réf-cal** dans la solution d'hexane, nous obtenons le monolithe **mono-RbCoFe-hex**.

Les photographies du monolithe **mono-CoFe-hex** et **mono-RbCoFe-hex** sont présentées Figure IV-14.

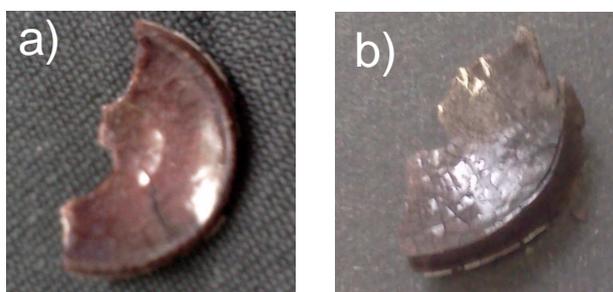


Figure IV-14 : Photographie des nanocomposites a) mono-CoFe-hex et b) mono-RbCoFe-hex obtenus par la méthode du « double solvant ».

Les photographies montrent que le composé **mono-CoFe-hex** a une couleur brune uniforme. Cette couleur témoigne de la formation d'analogue du bleu de Prusse CoFe. Le composé **mono-RbCoFe-hex** a une couleur violette uniforme due à la formation d'analogue CoFe du bleu de Prusse contenant des cations rubidiums.

Les composés ont été broyés pour être étudiés par spectroscopie Infrarouge et diffraction des rayons X.

Les spectres Infrarouge sont représentés Figure IV-15 sur la gamme spectrale $[2300-2000] \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des ponts cyanure.

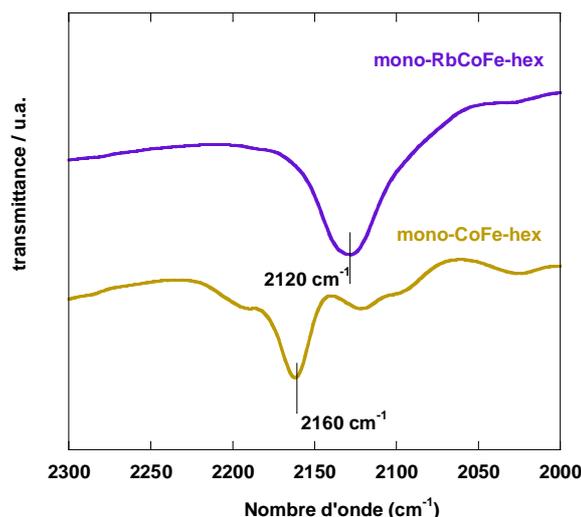


Figure IV-15 : Spectres Infrarouge des nanocomposites mono-CoFe-hex et mono-RbCoFe-hex.

Le spectre du composé **mono-CoFe-hex** présente une bande intense à 2160 cm^{-1} caractéristique de la présence de ponts cyanure dans l'enchaînement $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$.

Le spectre du composé **mono-RbCoFe-hex** présente une bande intense à 2120 cm^{-1} caractéristique de la présence de ponts cyanure dans l'enchaînement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$.

Ces spectres Infrarouge sont très proches de ceux obtenus en utilisant la première méthode d'imprégnation qui avait été réalisée en absence de cation alcalin et en présence d'un excès de cations rubidium. Cette nouvelle méthode permet bien de faire réagir les ions cobalt(II) avec le ferricyanure et former les deux types d'enchaînements majoritairement attendus : $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$.

La structure a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre (Annexe III.a). Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés Figure IV-16.

Le diffractogramme du composé **mono-CoFe-hex** présente les raies de diffraction caractéristiques de la structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées d'un ABP. Le paramètre de maille est de $10,30 \pm 0,05\text{ \AA}^{[4]}$. Ceci indique que des particules d'ABP CoFe tridimensionnelles sont bien formées et la distance Co-Fe correspond bien à la distance attendue pour l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$.

Le diffractogramme du composé **mono-RbCoFe-hex** présente les raies de diffraction caractéristiques de la structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées d'un ABP. Le paramètre de maille est de $9,95 \pm 0,05\text{ \AA}^{[5]}$. Les particules d'ABP CoFe ainsi formées sont bien cristallisées et la distance Co-Fe correspond bien à la distance attendue pour l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$.

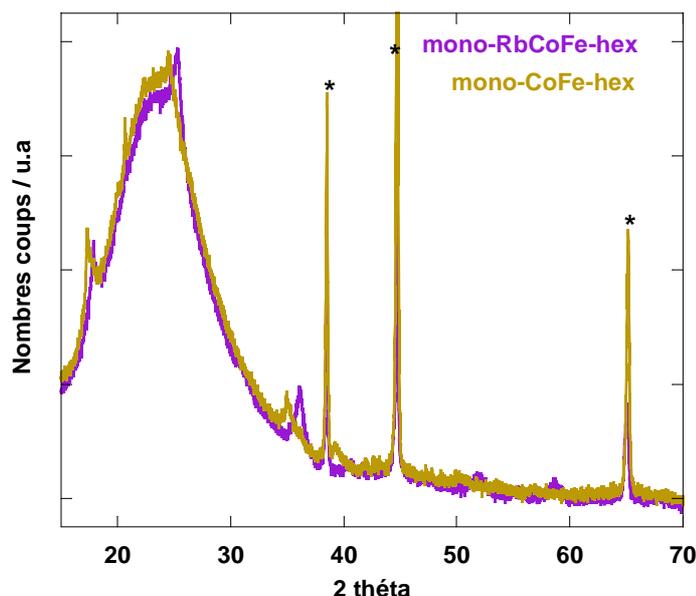


Figure IV-16 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des composés mono-CoFe-hex et mono-RbCoFe-hex.

Les diffractogrammes des rayons X montrent que cette méthode d'imprégnation permet de former des particules d'ABP bien cristallisées.

Une étude par microscopie électronique à transmission (Annexe V.a) du composé **mono-RbCoFe-hex** a été effectuée. Ce composé est plus stable sous le faisceau d'électrons que le composé **mono-CoFe-hex**. Deux clichés représentatifs sont présentés Figure IV-17.

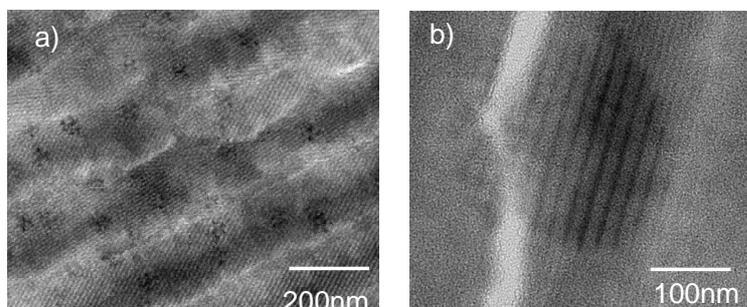


Figure IV-17 : a) cliché de microscopie électronique à transmission d'une coupe transversale du monolithe mono-RbCoFe-hex

b) cliché de microscopie électronique d'une coupe longitudinale du composé mono-RbCoFe-hex.

Ces clichés montrent des taches sombres correspondant aux particules d'ABP confinées à l'intérieur de la porosité organisée du monolithe. Le cliché de la Figure IV-17b correspond à une coupe longitudinale du composé. Il est possible d'y voir une tache zébrée qui semble correspondre à un amas de particules d'ABP confinées dans la porosité.

IV.C.2. Propriétés magnétiques du nanocomposite SiO₂/ABP CoFe

La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique volumique par la

température ($\chi.T$) du composé **mono-CoFe-hex** est représentée Figure IV-18.

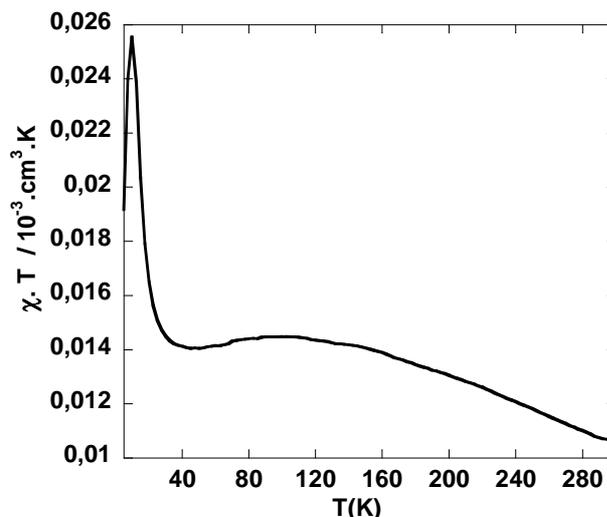


Figure IV-18 : Dépendance en température du produit $\chi.T$ du composé **mono-CoFe-hex**

Le produit $\chi.T$ présente un maximum à 9 K. Ce maximum est situé à plus basse température que le maximum du produit $\chi.T$ observé pour l'ABP **CoFe** et le nanocomposite **mono-CoFe**.

Les courbes d'aimantation FC/ZFC (Annexe VI.a) enregistrées en utilisant un champ magnétique de 50 Oe et la dérivée de l'aimantation par la température sont représentées Figure IV-19.

L'allure des courbes FC/ZFC du nanocomposite est proche de celle des courbes FC/ZFC de l'ABP **CoFe**. Cependant, la courbe ZFC de l'ABP **CoFe** présentait un maximum à 14 K tandis que celle du nanocomposite présente un maximum d'aimantation à 4,8 K.

La figure IV-19 b, montre que la dépendance en température de la dérivée de l'aimantation du nanocomposite présente un minimum à 5,5 K.

Les températures du maximum de la ZFC et du minimum de la dérivée de l'aimantation sont plus basses pour le nanocomposite que pour l'ABP **CoFe**. Ceci est probablement dû à un effet de réduction en taille des particules qui présentent un comportement superparamagnétique. Ces données semblent indiquer que le confinement des particules à l'intérieur de la porosité a bien été réalisé. Des mesures de susceptibilité magnétique alternative sont en cours pour confirmer l'origine de l'effet responsable de la modification des propriétés magnétiques.

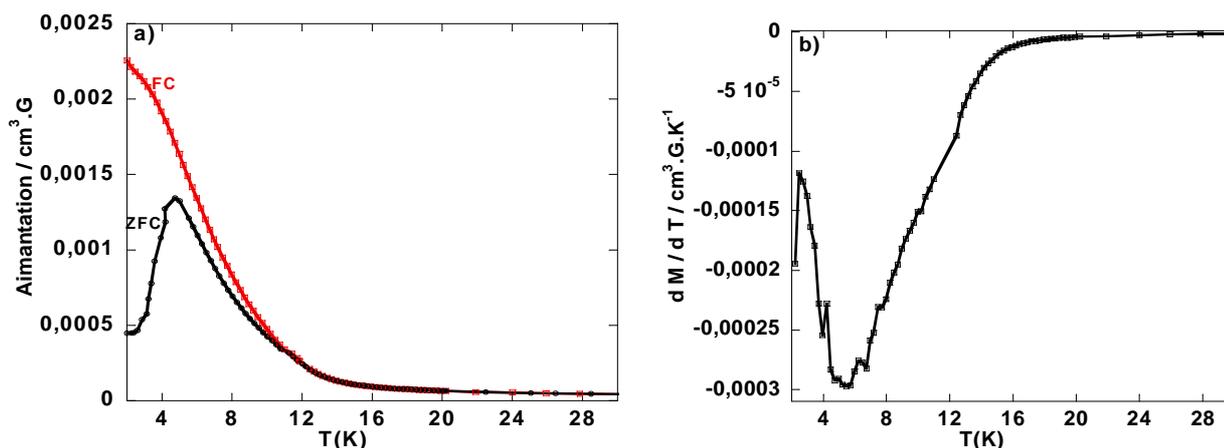


Figure IV-19 : dépendance en température a) des courbes d'aimantation FC/ZFC et b) de la dérivée de l'aimantation du composé mono-CoFe-hex.

IV.C.3. Reproductibilité des mesures

Afin d'étudier la reproductibilité des résultats précédents, plusieurs composés ont été synthétisés en suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour élaborer le composé **mono-CoFe-hex**. Il s'agit des composés **mono-CoFe-hex-1** et **mono-CoFe-hex-2**. Les courbes FC/ZFC de ces composés ont été enregistrées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude du composé **mono-CoFe-hex**. Elles sont comparées Figure IV-20.

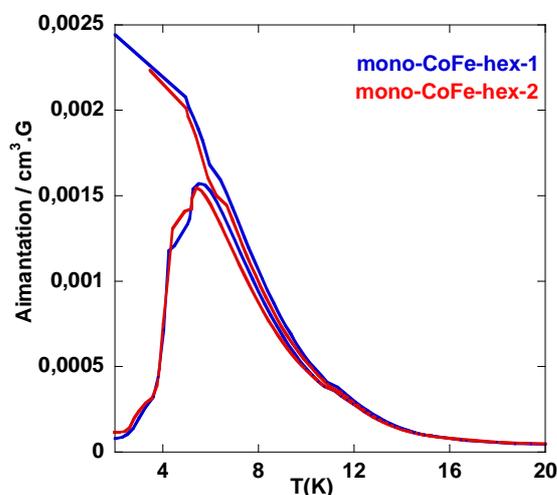


Figure IV-20 : Courbes FC/ZFC des composés mono-CoFe-hex-1 et mono-CoFe-hex-2.

Les courbes FC/ZFC de ces composés sont très proches. Ces résultats comparables montrent la reproductibilité des propriétés magnétiques des composés synthétisés selon la méthode du «double solvant». La modification des propriétés magnétiques est due à un effet de la mise en forme. Cependant, la chimie des ABP CoFe en milieu confiné est encore mal connue. L'ABP formé dans le nanocomposite peut contenir plus de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ou d'ions cobalt(III) que l'ABP **CoFe**. Ces effets peuvent aussi modifier les propriétés magnétiques.

En étudiant un composé ferromagnétique tel que l'ABP NiFe nous nous affranchissons de ces effets. En effet le potentiel redox du couple $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ est bien plus élevé que celui du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$.

IV.C.4. Etude des propriétés magnétique de l'ABP NiFe et du nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{ABP NiFe}$

Le nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{ABP NiFe}$ a été synthétisé en utilisant la méthode d'imprégnation du «double solvant». En procédant de la même manière que pour l'élaboration du composé **mono-CoFe-hex**, nous obtenons le composé **mono-NiFe-hex**.

Les propriétés magnétiques de ce composé ont été comparées à celles de l'analogue NiFe obtenu sous forme de poudre appelé **NiFe**.

C.4.a Etude de l'ABP NiFe

La synthèse de l'analogue du bleu de Prusse NiFe obtenu sous forme de poudre est présentée à (Annexe IX), cet analogue est nommé dans la suite **NiFe**.

Les courbes d'aimantation FC/ZFC ainsi que la dépendance en température de la dérivée de l'aimantation par la température du composé **NiFe** sont présentées Figure IV-21.

Le maximum de la courbe d'aimantation ZFC est situé à 21,6 K et les courbes d'aimantation FC et ZFC se rejoignent à 23 K. La dérivée de l'aimantation par la température présente un minimum à 22 K. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature^[6].

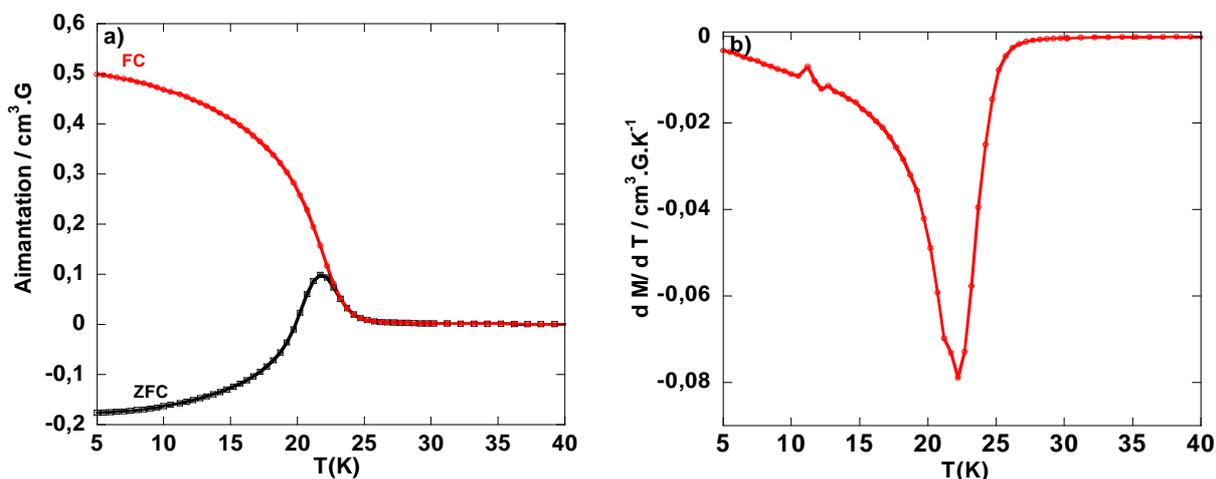


Figure IV-21: Dépendance en température a) de l'aimantation FC et ZFC et b) de la dérivée de l'aimantation par la température de l'analogue NiFe.

C.4.b Etude du nanocomposite mono-NiFe-hex

Les dépendances en température des courbes d'aimantation FC/ZFC ainsi que la dérivée de l'aimantation par la température du composé **mono-NiFe-hex** sont représentées Figure IV-22.

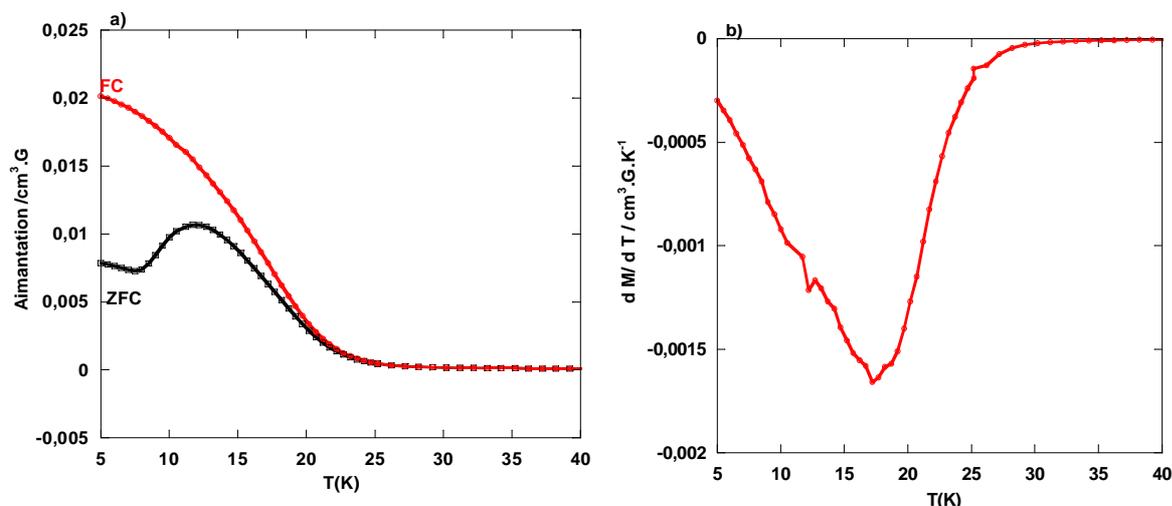


Figure IV-22 : Dépendance en température a) des courbes d'aimantation FC, ZFC et b) de la dérivée de l'aimantation du composé **mono-NiFe-hex**.

Les courbes d'aimantation FC/ZFC du nanocomposite et de l'ABP **NiFe** ont une allure proche. Le maximum de la ZFC du nanocomposite est situé à 12 K et le minimum de la dérivée de l'aimantation est centré à 17,2 K. La température du minimum de la dérivée de l'aimantation et la température du maximum d'aimantation de la ZFC sont plus basses dans le nanocomposite que dans l'ABP **NiFe**. Cette modification des propriétés magnétiques est comparable à celles observées dans le cas du nanocomposite **mono-CoFe-hex**.

Comme les modifications des propriétés magnétiques du nanocomposite **mono-NiFe-hex** sont comparables à celles observées dans le cas du nanocomposite **mono-CoFe-hex**. Ceci confirme un effet de la mise en forme.

L'étude des propriétés magnétiques des composés **mono-NiFe-hex** et **mono-CoFe-hex** montre que la méthode d'imprégnation du « double solvant » permet bien de confiner les particules d'ABP dans la porosité du monolithe.

IV.D. Etude d'un composé photomagnétique

Dans cette partie, nous étudions les propriétés photomagnétiques de l'analogue CoFe du bleu de Prusse en poudre contenant deux cations rubidium par maille appelé **RbCoFe** puis celles du nanocomposite **mono-RbCoFe-hex**.

IV.D.1. Etude de l'ABP **RbCoFe**

L'ABP **RbCoFe** présente un comportement photomagnétique connu qui est dû à un transfert d'électron photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ sous l'effet d'une irradiation dans le visible.

Le composé a été irradié 15 heures à 640 nm, (puissance 32mW) (Annexe VI.b). La Figure IV-

23 représente l'aimantation de l'ABP **RbCoFe** avant et après irradiation ainsi que la courbe représentant le produit $\chi.T$ de la partie de l'échantillon transformée par la lumière. Ce produit est obtenu en multipliant la différence entre l'aimantation avant et après irradiation par la température $[(M_{ap} - M_{av})]/H \times T$.

La Figure IV-23 a, montre que l'aimantation avant irradiation est faible. Le composé est diamagnétique de formule chimique $Rb_2Co^{III}_{3,3}Co^{II}_{0,7}[Fe(CN)_6]_{3,3} \cdot 0,7 \cdot 12H_2O$. A basse température, l'aimantation augmente légèrement, ceci est dû à la contribution des 0,7 ions cobalt(II) par maille.

L'aimantation après irradiation est supérieure à l'aimantation avant irradiation au dessous de 110 K. L'irradiation provoque à basse température un transfert d'électron photo-induit $Co^{III}-Fe^{II} \rightarrow Co^{II}-Fe^{III}$ et l'état $Co^{II}-Fe^{III}$ présente une longue durée de vie.

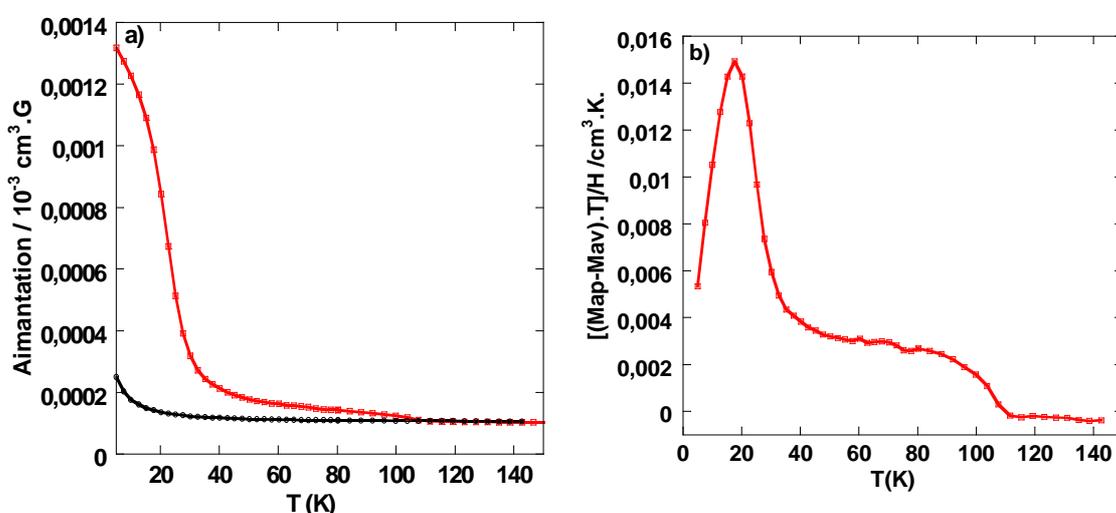


Figure IV-23 : Dépendance en température a) de l'aimantation avant et après irradiation et b) de la différence de l'aimantation avant et après irradiation multipliée par la température pour le composé RbCoFe.

Entre 90 et 110 K l'aimantation après irradiation diminue et rejoint l'aimantation avant irradiation à 110 K. Sur cette gamme de température l'état $Co^{II}-Fe^{III}$ relaxe vers l'état $Co^{III}-Fe^{II}$.

La Figure IV-23 b, montre que le produit $\chi.T$ de la partie irradiée du composé **RbCoFe** présente un maximum à 17,5 K.

La dérivée de l'aimantation après irradiation par la température du composé **RbCoFe** est représentée Figure IV-24.

La courbe présente un minimum à 20 K. L'état excité métastable de l'ABP **RbCoFe** est ferrimagnétique en dessous de cette température^[7].

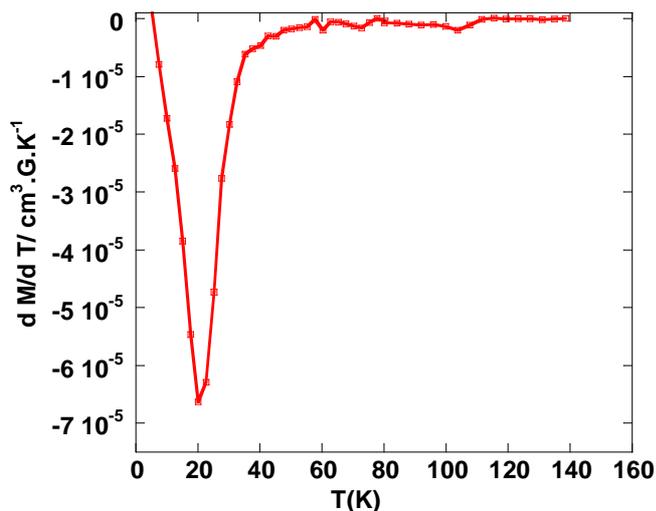


Figure IV-24 : Dépendance en température de la dérivée de l'aimantation du composé RbCoFe.

IV.D.2. Etude du nanocomposite SiO₂/ABP RbCoFe

Les propriétés photomagnétiques du composé **mono-RbCoFe-hex** ont été étudiées. Le composé a été irradié 40 min à 640 nm (puissance 35mW). Les courbes d'aimantation avant et après irradiation ainsi que le produit $\chi.T$ de la partie irradiée sont présentées Figure IV-25.

Les courbes d'aimantation avant et après irradiation ne sont pas superposables en dessous de 80 K. Dans cette zone de températures, la courbe après irradiation présente une aimantation légèrement plus importante indiquant que le composé présente bien un effet photomagnétique dû au transfert d'électron photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Les propriétés de commutation sont conservées dans le nanocomposite. A partir de 80 K, ces deux courbes sont superposables et le composé a entièrement relaxé.

Cependant, la différence entre l'aimantation avant et après irradiation est plus importante pour le composé **RbCoFe** que pour le nanocomposite **mono-RbCoFe-hex**. Ceci peut être dû au fait que le nanocomposite est formé d'une importante quantité de silice diamagnétique ou bien à un effet de la mise en forme sur les propriétés magnétiques de l'état photo-excité.

La Figure IV-25 b, montre que le produit $\chi.T$ de la partie irradiée du nanocomposite présente un maximum à 13,3 K située à une température inférieure à celle de l'ABP **RbCoFe**. A partir de 14,5 K, le produit $\chi.T$ de la partie irradiée décroît. La température de relaxation n'est pas marquée, elle s'étend de 40 K à 80 K.

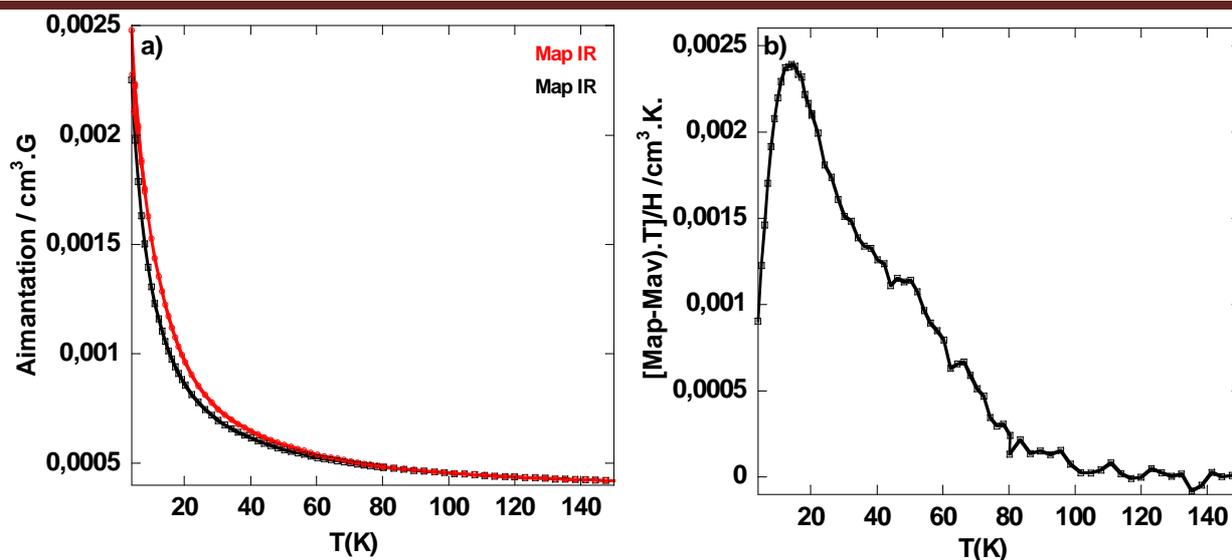


Figure IV-25 : Dépendance en température a) de l'aimantation avant et après irradiation et b) différence de l'aimantation avant et après irradiation multipliée par la température pour le composé mono-RbCoFe-hex.

Les produits $\chi.T$ de la partie irradiée du composé **RbCoFe** et **mono-RbCoFe-hex** sont superposés sur la Figure IV-26. Le produits $\chi.T$ de la partie irradiée du composés **mono-RbCoFe-hex** a été multiplié par un facteur de manière à ce que le plateau entre 40 K et 60 K soit au même niveau pour les deux courbes.

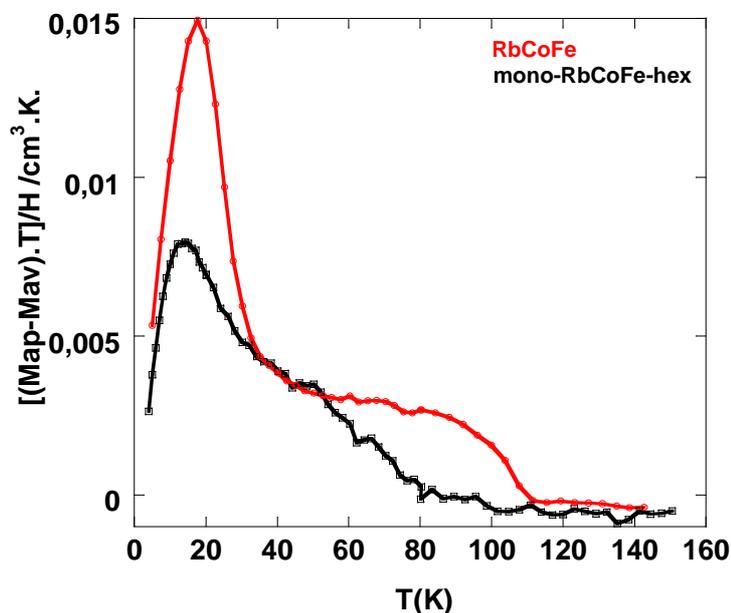


Figure IV-26 : Dépendance en température de la différence de la susceptibilité magnétique avant et après irradiation multipliée par la température pour les composé **RbCoFe** et **mono-RbCoFe-hex**.

La Figure IV-26 montre que le maximum du produit $\chi.T$ de la partie irradiée est atteint pour une température plus faible dans le cas du nanocomposite **mono-RbCoFe-hex**.

Cette figure montre également que le nanocomposite photoexcité ne relaxe pas de la même manière que le composé **RbCoFe**. En effet le nanocomposite relaxe à 80 K sur une gamme de

température plus large que le composé **RbCoFe** qui peut être dû soit à une perte des effets coopératifs, soit à un effet du confinement.

La dépendance en température de la dérivée l'aimantation après irradiation par la température du composé **mono-RbCoFe-hex** est présentée Figure IV-26.

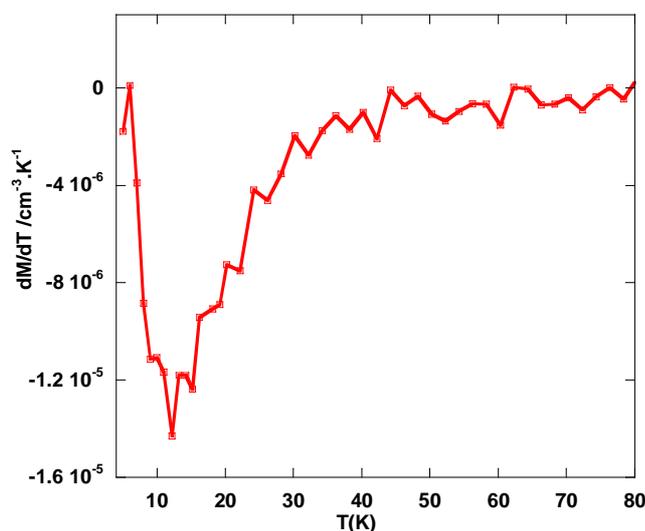


Figure IV-26 : Dépendance en température de la dérivée de l'aimantation après irradiation du composé **mono-RbCoFe-hex**.

La Figure IV-26 présente un minimum à 15,2 K. La température de ce minimum est plus basse que la température du minimum de la dérivée de l'aimantation par la température de l'ABP **RbCoFe**.

Cette étude a permis de montrer que le composé **mono-RbCoFe-hex** est bien photomagnétique. Les propriétés de commutation des ABP CoFe sont bien conservées à l'échelle nanométrique. Comme le maximum du produit $\chi \cdot T$ de la partie irradiée et le minimum de la dérivée de l'aimantation du monolithe **mono-RbCoFe-hex** sont situés à des températures plus basses que celles de leurs homologues ABP **RbCoFe**, nous pouvons conclure que cette étude a montré un effet de la mise en forme sur les propriétés photomagnétiques.

IV.E. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques et photomagnétiques des nanocomposites. Nous avons, tout d'abord mis au point un traitement permettant de s'affranchir de l'importante contribution diamagnétique de la silice et d'étudier la contribution des espèces paramagnétiques.

L'étude des composés ferrimagnétiques et ferromagnétiques a permis de montrer que la

Chapitre IV : Etude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des nanocomposites

méthode d'imprégnation présentée au chapitre III ne permettait pas un confinement total des particules ABP. La méthode d'imprégnation a été modifiée en y combinant la méthode dite du « double solvant » afin de confiner complètement les particules d'ABP. L'étude des nanocomposites **mono-CoFe-hex**, **mono-NiFe-hex** a permis de mettre en évidence l'effet de la mise en forme sur les propriétés magnétiques. Le nanocomposite SiO₂/ABP RbCoFe synthétisé en utilisant la méthode du « double solvant » a enfin été étudié. Cette étude a montré que ce nanocomposite est bien photomagnétique. Nous avons pu montrer que des nanoparticules de l'ordre de 5 nm d'ABP CoFe contenant des cations rubidium conservent un effet photomagnétique et que les propriétés photomagnétiques des nanocomposites sont différentes de celles de l'ABP Rb₂[Co₄Fe(CN)₆]_{3,3}.11H₂O en poudre.

Référence :

¹ G. A. Bain et J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.

² a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704. b) M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698.

³ a) I. Lopes, N.E. Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5826–5828 ; b) M. Impéror-Clerc, D. Bazin, M.-D. Appay, P. Beaunier, A. Davidson, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 1813.

⁴ V. Escax, A. Bleuzen, J.P. Itie, P. Munsch, F. Varret et M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763.

⁵ A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648.

⁶ a) S. Juszcyk, C. Johansson, M. Hanson, A. Ratuszna, G. Malecki, *J. Phys. Condens. Matter*, **1994**, 6, 5697; b) M. Liu, X.F. Bian, Y.F. Xia, Z. Bao, H.S. Wu, M.X. Xu *Current Applied Physics* **2011**, 11, 271.

⁷ O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima et K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405-4412

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre au point une méthode permettant de confiner les analogues du bleu de Prusse dans des monolithes de silice afin d'obtenir des nanocomposites SiO_2/ABP photomagnétiques.

Pour élaborer un tel nanocomposite, une première étape a consisté à mettre au point et optimiser les conditions de synthèse d'un monolithe mésoporeux contenant des ions cobalt(II) présentant une structure hexagonale. Nous avons mis en évidence qu'en changeant le rapport P_{123}/Si et Co/Si , il a été possible de faire varier la structuration. Des monolithes contenant différentes teneurs en ions de cobalt(II) et d'autres cations métalliques ont été obtenus pour être utilisés comme nanoréacteurs pour l'élaboration de nanoparticules d'ABP.

Pour précipiter des analogues du bleu de Prusse dans les pores des monolithes, les pores ont été libérés en effectuant un traitement thermique. L'étude des monolithes montre que l'organisation du monolithe est conservée et ce, malgré une contraction du paramètre de maille de l'ordre de 18%. L'environnement des ions cobalt durant le traitement thermique a été étudié par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les ions cobalt(II) sont, au départ, en interaction avec les groupements du copolymère. Ces interactions permettent de répartir les ions cobalt(II) de manière homogène dans la porosité. Au cours du traitement thermique, la décomposition du P_{123} entraîne un changement d'environnement des ions cobalt(II) qui passent en symétrie tétraédrique. Les ions cobalt subissent une thermo-hydrolyse mais restent sous forme d'espèces faiblement condensées en interaction avec la silice ce qui permet de stabiliser les espèces cobalt(II) tétraédriques dans les pores et éviter la formation d'oxyde de cobalt lors du traitement thermique.

Dans un troisième temps, nous avons optimisé l'étape de formation des ABP dans la nanoporosité.

L'étude de la réactivité des ions cobalt(II), a permis de montrer que la solution d'imprégnation doit être acidifiée pour rendre les ions cobalt(II) réactifs vis-à-vis du ferricyanure et former un analogue CoFe du bleu de Prusse.

En contrôlant la quantité de cations alcalins dans la solution d'imprégnation, il a été possible de contrôler la quantité de cations insérés dans une maille de l'ABP formé en milieu confiné. Cette étude a permis d'obtenir un nanocomposite contenant deux cations rubidium par maille. Ce composé est majoritairement formé de paires $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$. L'ABP formé dans la porosité, présente une structure électronique proche de celle de l'analogue **RbCoFe** qui est photomagnétique.

Nous avons pu étendre la stratégie mise au point pour élaborer les nanocomposites $\text{SiO}_2 / \text{ABP}$ CoFe à d'autres analogues du bleu de Prusse. Pour cela, la nature du cation métallique contenu dans

Conclusion

le monolithe a été changée et le ferricyanure à été remplacé par d'autres précurseurs (cobalticyanure et ferrocyanure). Nous avons ainsi pu élaborer les nanocomposites : $\text{SiO}_2/\text{ABP CoCo}$, $\text{SiO}_2/\text{ABP NiFe}$ et $\text{SiO}_2/\text{ABP FeFe}$. Cependant cette méthode de synthèse a des limites. Le précurseur cyanométallate doit être suffisamment stable en milieu acide.

Nous avons terminé ce travail en étudiant les propriétés photomagnétiques et magnétiques des nanocomposites SiO_2/ABP . Pour étudier et comprendre les éventuels effets de taille, de dilution et de confinement. Il a fallu procéder par étapes. Le nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{ABP CoCo}$ (paramagnétique) a permis de mettre au point un traitement permettant d'éliminer la contribution diamagnétique de la silice. Les nanocomposites $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$ (ferrimagnétique) et $\text{SiO}_2/\text{ABP NiFe}$ (ferromagnétique) ont permis de montrer que la méthode d'imprégnation ne permettait pas un confinement total des particules d'ABP. Une nouvelle méthode d'imprégnation dite du «double solvant» a été élaborée et les nanocomposites ferrimagnétiques et ferromagnétiques obtenus ont permis de mettre en évidence l'effet de la mise en forme sur les propriétés magnétiques.

Ce travail s'est terminé en étudiant le nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{ABP RbCoFe}$. Cette étude a montré que ce nanocomposite est bien photomagnétique. Nous avons pu montrer que des nanoparticules d'ABP **RbCoFe** de l'ordre de 5 nm présentent un effet photomagnétique, et ces propriétés photomagnétiques sont différentes de l'ABP RbCoFe obtenu sous forme de poudre. Nous avons montré les effets de la mise en forme sur les propriétés photomagnétiques.

Des mesures de susceptibilité magnétiques alternatives peuvent être effectuées afin de compléter l'étude concernant les effets de la mise en forme des nanoparticules d'ABP.

Maintenant que nous avons établi un traitement permettant d'éliminer la contribution diamagnétique dû à la silice, il est possible d'étudier d'autres propriétés électroniques comme les transitions thermo-induites. Le composé (**mono-Rb1**) présentait un mélange de paires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, il peut éventuellement présenter une transition thermo-induite.

Comme des monolithes présentant des structures hexagonal, cubique et lamellaire ont pu être obtenus, il peut être intéressant d'élaborer des nanocomposites $\text{SiO}_2/\text{ABP CoFe}$ et $\text{SiO}_2/\text{ABP RbCoFe}$ présentant différentes nanostructures. Cette étude permettra de compléter l'effet de la mise en forme et de visualiser l'influence de l'organisation sur les propriétés magnétiques.

Il peut être possible d'obtenir un morceau de nanocomposite dans laquelle les pores présentent la même orientation et de l'orienté différemment dans le SQUID.

Conclusion

Une fois ces études concernant la mise en forme terminés, il peut être possible d'effectuer un traitement thermique sur le composé mono-CoFe-hex afin d'obtenir un oxyde mixte. Nous ouvrons ainsi une nouvelle méthode permettant d'élaborer des oxydes mixtes nanoconfinés.

Annexes

Annexes

Les annexes présentées ci-dessous décrivent brièvement les différentes techniques de caractérisation des échantillons utilisés dans ce travail. Ces techniques nous ont été très utiles pour étudier l'organisation des monolithes avant et après le traitement thermique, afin de comprendre le mécanisme permettant l'élaboration des nanocomposites CoFe et d'étudier leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques.

Annexe I : Analyses thermiques

Les analyses ATD/ATG présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sous air (débit 100 mL.min⁻¹) avec une rampe de chauffage de 5°C.min⁻¹.

Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer les variations de masses que subit un échantillon (au cours du chauffage) et elle est réalisée sous atmosphère contrôlée (air, Ar...). Cette analyse est souvent couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) qui permet de suivre l'évolution de la chaleur libérée (exo) ou absorbée (endo) par le composé au cours de la variation de température.

Annexe II : Adsorption et la désorption du diazote

Cette technique permet de déterminer les caractéristiques des matériaux poreux telles que la surface spécifique et d'analyser la porosité des matériaux (micro, méso- et macroporeux).

Principe

Les isothermes d'adsorption et de désorption du diazote ont été mesurés à la température du diazote liquide en utilisant un appareil Belsorp-Mini (BelJapan Inc.) dans un mode d'utilisation standard. Avant analyse, les monolithes obtenus après calcination à 500°C ont été broyés puis dégazés pendant 7 heures à 120°C sous vide ($P < 2 \times 10^{-3}$ torr).

La surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été obtenue pour P/P_0 compris entre 0,5 et 0,30. Le volume poreux a été déterminé à $P/P_0 = 0,98$. Le diamètre poreux a été calculé suivant le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche de désorption.

Les différents rapports de pression P/P_0 sont nommés pression relative d'équilibre. En traçant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 , nous obtenons l'isotherme d'adsorption-désorption du diazote de ces matériaux. La forme de ces isothermes renseigne

sur la nature de la porosité (micro-, méso- et macroporeux). Les isothermes d'adsorption et de désorption sont classés en six types (définis par l'IUPAC) qui sont présentés sur la Figure I.

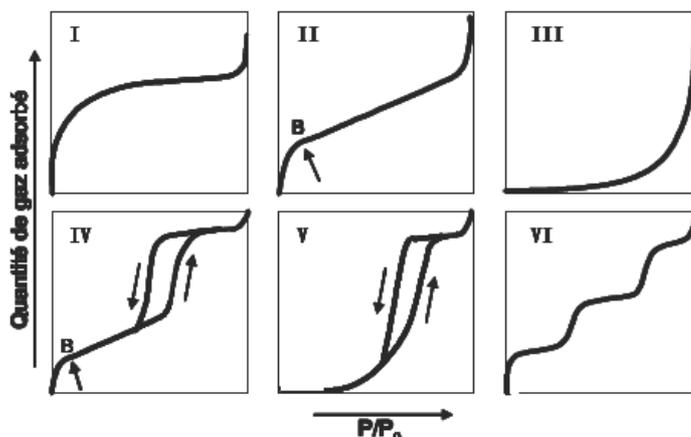


Figure I : Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

Selon cette classification les matériaux mésoporeux présentent une isotherme de types IV. Il est fréquent d'observer pour ces matériaux des boucles d'hystérésis, dont la forme donne une indication sur l'allure physique des pores. Il existe quatre types de boucles d'hystérésis et sont présentées sur la Figure II.

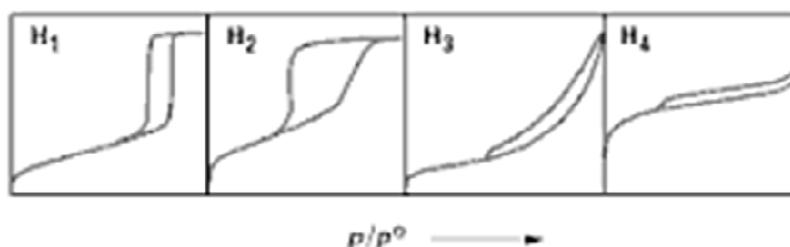


Figure II : Différentes formes hystérésés des isothermes de physisorption.

La boucle H_1 : présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles. Elle est observée dans le cas d'absorbant ayant une distribution en taille des pores très étroite.

La boucle d'hystérésis H_2 est observée dans le cas d'absorbant ayant des pores en intercommunication.

Les boucles d'hystérésis notées H_3 et H_4 ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

La boucle d'hystérésis H_3 , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide. Elle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

a) Méthode B E T (Brunauer, Emmett, Teller)

La théorie BET a été mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Cette théorie suppose que les molécules, dans les couches adsorbées supérieures, sont en équilibre dynamique avec la vapeur.

Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique correspond à la surface développée (interne et externe) est rapportée à l'unité de masse produite ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette valeur peut varier fortement selon la taille, la forme et la porosité des particules.

Ainsi la détermination de la surface spécifique de la poudre analysée est fondée sur l'exploitation de l'isotherme d'absorption- désorption d'un gaz inerte sur l'échantillon. Il s'agit de calculer la quantité de gaz adsorbé nécessaire à former une couche monomoléculaire. Nous calculerons ensuite l'aire de cette couche. Elle donne accès à la surface spécifique. L'équation de l'isotherme est donnée par l'équation BET :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1) \cdot P}{(C \cdot V_m) \cdot P_0}$$

P : pression partielle du gaz inerte à l'équilibre

P_0 : Pression de vapeur saturante à la température de travail (-196°C)

V : volume de gaz adsorbé à la pression P (cm^3 STP/g)

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface totale de l'absorbant (cm^3 STP/g)

C : constante liée aux chaleurs molaires d'adsorption et de désorption de la première couche à la surface du matériau et de liquéfaction du fluide, dépendant de l'échantillon.

Pour des pressions relatives P/P_0 allant typiquement de 0,05 à 0,35, l'isotherme est généralement une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder aux valeurs V_m et C.

On peut calculer la valeur de la surface spécifique S_{BET} , selon l'équation suivante.

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = 4,35 \cdot V_m$$

S_{BET} : Surface spécifique BET exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

σ : Surface de projection d'une molécule d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$)

N : nombre d'avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_m : Volume de gaz dans les conditions normales de températures et de pression (22,414 L.mol⁻¹).

b) Méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda)

Pour déterminer la distribution de taille de pores, il est préférable d'utiliser l'isotherme de désorption.

Volume poreux

Quand les pressions d'équilibre de l'adsorbat approchent la saturation, les pores deviennent complètement remplis par l'adsorbat. Connaissant la densité de l'adsorbat, le volume occupé par l'adsorbat peut être calculé et par conséquent, le volume poreux total de l'échantillon déterminé. Le volume poreux correspond au volume des pores accessibles rapporté par unité de masse (cm³.g⁻¹) La différence entre le volume poreux total et le volume microporeux permet de déterminer le volume mésoporeux.

Annexe III : Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de déterminer l'organisation de la matière.

a) Diffraction des rayons X et ordre à grande distance

Les analogues du bleu de Prusse cristallisent, pour la plupart, dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées. Afin de déterminer la structure des composés, la diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée sur les monolithes imprégnés broyés.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre X'Pert Philips pour des angles 2θ compris entre 10 et 60 degrés avec un pas de 0,01° et un temps d'acquisition de 10 min. La source qui émet le faisceau incident correspond à un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les distances inter-réticulaires d_{hkl} sont obtenues en utilisant la formule de Bragg :

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

n = ordre de réflexion

λ = longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents

d_{hkl} = distance inter réticulaire séparant 2 plans cristallographiques de même famille (h,k,l)

θ = angle entre la direction des rayons X incidents et le plan cristallographique considéré.

Connaissant le groupe d'espace, il est possible d'indexer les raies de diffraction et ensuite de calculer le paramètre de maille.

b) Diffraction des rayons aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles a été réalisée en la collaboration avec D. Durand (IBBMC, Université d'Orsay). Une photographie du montage expérimental est représentée sur la Figure III. Sur cette figure, les différents éléments nommés y sont annotés.

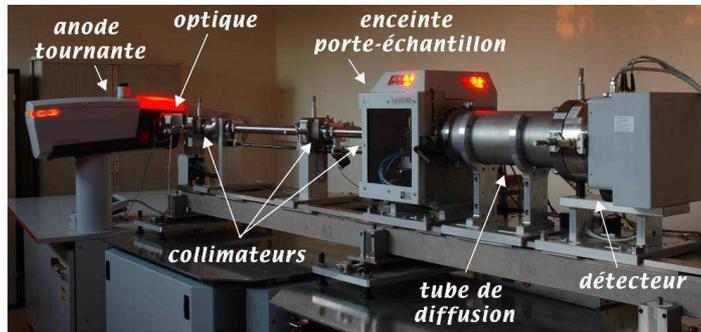


Figure III : Photographie du montage de diffractions aux petits angles.

Les mesures de diffraction aux petits angles ont été réalisées sur un générateur de laboratoire nommé Nanostar de chez Bruker-AXS. Le faisceau de rayons X (anode en cuivre fournissant une longueur d'onde ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) est généré par une anode tournante Microstar. Le faisceau de rayons X produit par cette anode tournante est carré ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) passe par une optique de type miroir multicouche à double réflexion Monte1200. Ce miroir est suivi de trois collimateurs respectivement 0,75, 0,4 et 1 mm de diamètre et la distance échantillon-détecteur est de 67 cm. Les échantillons sont réduits en poudre et placés dans des capillaires en verre scellés de 1,5 mm de diamètre et sont placés sur un porte échantillon dans l'enceinte de l'appareil qui est mise sous vide (vide primaire). Le signal est enregistré sur un détecteur bidimensionnel Vantec 2000. Pour chaque échantillon, on obtient ainsi l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q ($q=4\pi \sin(\theta/\lambda)$) sur une gamme de q comprise entre 0,012 et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$.

L'indexation des pics est réalisée en effectuant les rapports des positions de chaque pic par la position du premier pic.

Le vecteur de diffusion est lié à la distance inter réticulaire par l'équation :

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \qquad q_{hkl} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Pour chaque type de structuration, une relation relie le paramètre de maille et le vecteur de diffusion q .

Hexagonal $p6mm$:

$$a = \frac{4\pi\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{q_{hk}\sqrt{3}}$$

Indexation des pics Hexagonal $p6mm$				
h	k	$k^2 + h^2 + hk$	$(k^2 + h^2 + hk)^{1/2}$	q_{hk}/q_{100}
1	0	1	1,00	1,00
1	1	3	1,73	1,73
2	0	4	2,00	2,00
2	1	7	2,65	2,65
3	0	9	3,00	3,00
3	1	13	3,61	3,61

cubique:

$$a = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{q_{hkl}}$$

Structure $Ia\bar{3}d$:

Indexation des pics cubiques $Ia3d$					
h	k	l	$h^2 + k^2 + l^2$	$(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$	q_{hkl}/q_{211}
2	1	1	6	2,45	1
2	2	0	8	2,83	1,155
3	2	1	14	3,74	1,53
3	3	2	22	4,69	1,91
4	3	1	26	5,10	2,08
5	2	1	30	5,48	2,24
5	4	1	42	6,48	2,65

Structure $Fm\bar{3}m$:

Indexation des pics cubiques Fm3m					
h	k	l	$h^2+k^2+l^2$	$(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$	q_{hkl}/q_{111}
1	1	1	3	1,73	1,00
2	0	0	4	2	1,15
2	2	0	8	2,83	1,63
3	1	1	11	3,32	1,91
2	2	2	12	3,46	2,00
3	3	3	27	5,20	3,00

lamellaire:

$$a = \frac{2\pi n}{q_{hkl}}$$

Indexation des pics Lamellaire			
n	$h^2+k^2+l^2$	$(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$	q_{hkl}/q_{100}
1	1	1	1,00
2	4	2	2,00
3	9	3	3,00
4	16	4	4,00
5	25	5	5,00

Annexe IV : Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X a été utilisée pour étudier l'environnement local des ions cobalt. Les mesures ont été effectuées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA^[1] avec la collaboration de V. Briois.

Les seuils d'absorption correspondent à transition $1s \rightarrow 4p$ pour le seuil K des métaux de transition. Le seuil K du cobalt est situé à 7709 eV.

Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles de surface d'environ 1 cm^2 pressées sous 10 tonnes par cm^2 . L'échantillon en poudre est dispersée de façon homogène par broyage dans de la cellulose. La masse de poudre utilisée est telle que le saut au seuil d'adsorption soit proche de 1. La masse de composé nécessaire peut être calculée grâce au programme Ascorbix, connaissant la formule chimique du composé et la surface de la pastille.

a) Enregistrement des données XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Les spectres XANES ont été enregistrés entre 7695 et 7765 eV avec un pas de 0,2 eV puis avec un pas de 0,5 eV dans la zone 7765-7830 eV.

b) Traitements des données EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

L'analyse du signal EXAFS a été effectuée par V. Briois à l'aide des logiciels Athena et Artemis^[2].

¹ V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, F. Villain, *UVX 2010 EDP Sciences*, **2011**, 41.

² B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537-541.

Annexe V : Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour visualiser la structuration des monolithes et la morphologie des nanocomposites.

a) Cliché effectué sur une coupe microtomée

Les images de microscopie électronique à transmission ont été réalisées grâce à un microscope JEOL JEM 100CXII à une tension de 100 kV.

Les nanocomposites ont été analysés après ultramicrotomie (épaisseur 70 nm). Pour cela les échantillons ont préalablement été broyés, puis placés dans une résine. La résine ainsi obtenue est ensuite coupée avec une lame en diamant.

Les images de microscopie à haute résolution ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM 2010 équipé d'un filament LaB₆ et opérant à 200 kV. Les images ont été collectées sur une caméra CCD (Gatan Orius Sc 1000) avec 4008 x 2672 pixels.

b) cliché effectué sur des particules en suspension

Les images ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission (MET) Philips EM208 (1996) équipé d'une caméra d'acquisition CCD grand champ AMT.

Annexe VI : Magnétomètre à Squid

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre à Squid (Superconducting Quantum Interference Device) de modèle Quantum Desig MPMS 5 pouvant être équipé d'une fibre optique de silice à canaux multiples.

Cet appareil permet de mesurer l'aimantation du composé magnétique sur une gamme de température allant de 1,8 à 400 K et une gamme de champ magnétique de ± 50000 Oe. La sensibilité de l'appareil est de 10^{-8} emu à 5000 Oe.

a) Mesures magnétiques

Pour étudier les propriétés magnétiques des composés, ces derniers ont été préalablement broyés. La masse de poudre étudiée a été pesée puis introduite dans une gélule. Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sous un champ de 5000 Oe en faisant varier la température de 300 K à 5 K et de 5 K à 300 K.

La courbe d'aimantation Zero Field Cool (ZFC) a été obtenue avec un champ de 100 Oe en faisant varier la température de 2 K à 50 K. La courbe d'aimantation Field Cool (FC) est obtenue en effectuant un balayage de 50 K à 2 K avec un champ de 100 Oe.

b) Mesures photomagnétiques

Les mesures de magnétisme sous éclairage ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un magnétomètre à Squid et d'une diode monochromatique ($\lambda = 642$ nm, $P = 35$ mW.cm⁻²). Ce dispositif permet d'irradier l'échantillon pendant les mesures magnétiques.

La poudre est mélangée à du nujol de manière à obtenir une pâte que nous déposons sur un carton circulaire de 5,5 mm. Ce carton est introduit dans une paille avec pastille ferromagnétique (NiO). Cette paille est placée au bout de la canne fibrée puis est introduite dans le Squid. L'autre extrémité de la canne est reliée à la diode laser.

L'aimantation des échantillons est mesurée sur une gamme de températures allant de 5 à 150 K sous un champ de 5 000 Oe pour le composé **RbCoFe** et sous un champ 15 000 Oe pour le composé **mono-RbCoFe**.

L'échantillon est refroidi jusqu'à 10 K (une vitesse de l'ordre de 10 K.min⁻¹) puis est irradié une nuit entière pour le composé **RbCoFe** et 40 min pour le composé **mono-RbCoFe**.

On mesure ensuite l'aimantation de 5 K à 150 K (avec une montée en température 2 K.min⁻¹ avec un pas en température 0,5 K) et on obtient ainsi la courbe d'aimantation après irradiation.

Annexe VII : Spectrométrie Infrarouge

Cette technique est une spectroscopie vibrationnelle qui renseigne sur la nature des liaisons chimiques dans un environnement donné.

Pour étudier les composés, nous avons utilisé deux appareils :

- Un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 en transmission
- Un spectromètre IR Bruker IFS 66 en mode réflexion (cf Figure IV).

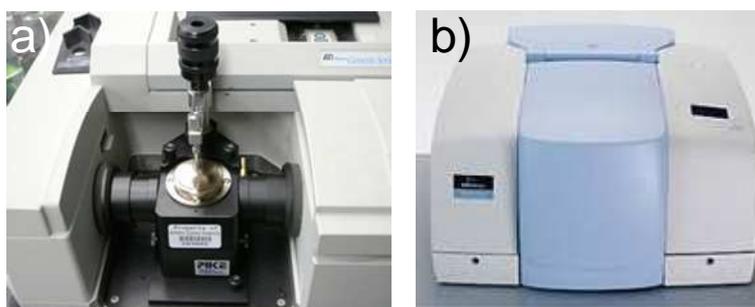


Figure IV : Photographie des spectromètres a) IR Bruker IFS 66 en mode réflexion et b) Perkin Elmer Spectrum 100 en transmission.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Dans le cas de l'infrarouge à transmission les composés ont été broyés puis mélangé à du nujol afin d'obtenir une pâte. Cette pâte est ensuite placée entre deux fenêtres de KBr.

Dans le cas de l'infrarouge à réflexion, les composés ont été broyés puis simplement déposés sur le support.

Annexe VIII : Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour étudier l'environnement des ions cobalt.

Appareillage

Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre Varian Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration DRA 2500. Ils ont été enregistrés entre 300 et 800 nm avec une résolution de 0,5 nm et un pas de 300 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Annexe IX : Elaboration des ABP obtenus sous forme de poudre

a) Elaboration des ABP sans cation alcalin

Pour élaborer les différents ABP CoFe, NiFe et CoCo, Nous avons utilisé comme précurseur les sels commerciaux suivant :

	$K_3[B(CN)_6]$	$A(NO_3)_2$
ABP CoFe	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Co(NO_3)_2$
ABP NiFe	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Ni(NO_3)_2$
ABP CoCo	$K_3[Co(CN)_6]$	$Co(NO_3)_2$

Tableau I : liste des précurseurs pour élaborer les différents ABP CoCo, CoFe et NiFe.

Les ABP sans cation alcalin ont été synthétisés en utilisant le mode opératoire suivant :

400 mL d'une solution d'hexacyanometallate de potassium $K_3[B(CN)_6]$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ est additionné goutte à goutte à 100 mL d'une solution aqueuse contenant le nitrate de métal $A(NO_3)_2$ à $50 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ contenant quelques gouttes d'acide nitrique concentré (pH=3)

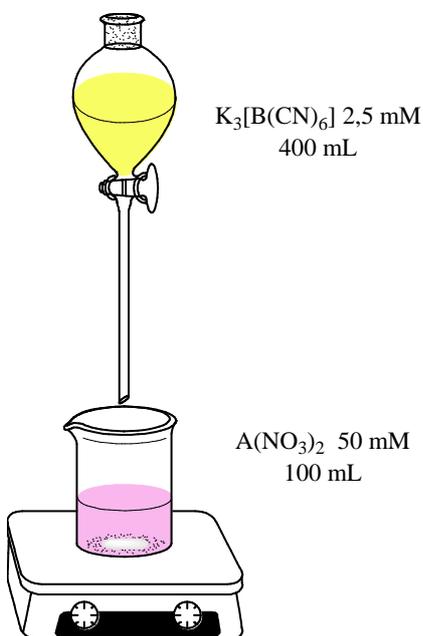


Figure V : Dispositif expérimental pour la synthèse des ABP sans cation alcalin

Le goutte à goutte est réglé de façon à ce que l'addition dure environs deux heures.

Le précipité ainsi obtenu est récupéré par centrifugation (une demi-heure à 10 000 tr. min⁻¹) puis est lavé trois fois à l'eau distillée. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'air.

b) Elaboration de l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

400 mL d'une solution, contenant du nitrate de cobalt(II) à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et du nitrate de rubidium à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sont additionnées goutte à goutte à 50 mL d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

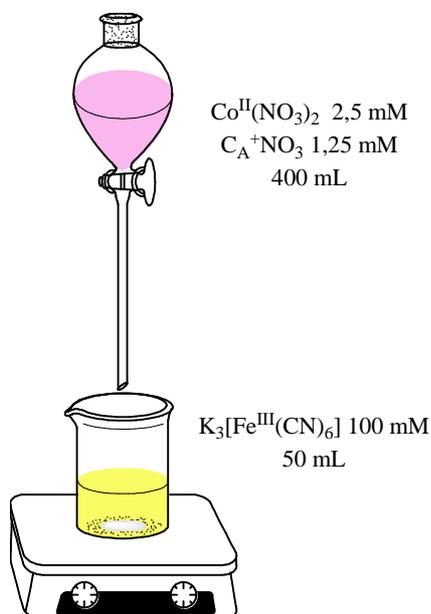


Figure VI : Dispositif expérimental pour la synthèse de l'ABP $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Pour l'élaboration de l'ABP **RbCoFe** le pH des solutions est ajusté à 3 à l'aide d'une solution d'acide nitrique concentrée.

Le goutte à goutte est réglé de façon à ce que l'addition dure environs deux heures.

Le précipité ainsi obtenu est récupéré par centrifugation (une demi-heure à $10\,000 \text{ tr. min}^{-1}$) puis est lavé trois fois à l'eau distillée. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'air.

Annexe X : Contrôle de l'humidité

Pour pouvoir obtenir une atmosphère contrôlée, nous devons surveiller le taux d'humidité du bain-marie. Une plaque de plexiglas a été mise sur le bain-marie pour permettre au bain marie d'être « hermétique ». La plaque de plexiglas est faite de telle sorte qu'elle permette, à la fois, les échanges d'air « sec » et d'air « humide ». La présence d'un hydromètre permet de contrôler le taux d'humidité.

Le montage du contrôle de l'humidité est présenté sur le Figure VII.

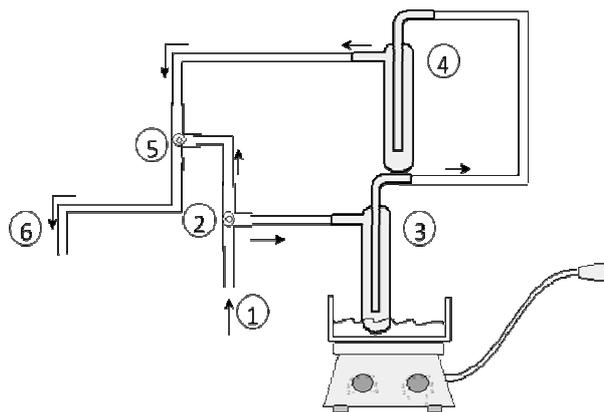


Figure VII : Schéma du montage de contrôle de l'humidité

- 1- Entrée de l'air comprimé l'air comprimé a été préalablement filtré de manière à ce que les traces d'humidité soient éliminées. Nous obtenons ainsi un air « sec ».
 - 2- L'air « sec » est réparti en deux flux d'air grâce à un raccord en T.
Le premier flux d'air est emmené au point 5.
Le second flux d'air est dirigé vers 2 barboteurs montés en série au point 3 et 4.
 - 3- 4 - Le montage en série des deux barboteurs va permettre d'obtenir un air saturé en humidité. Le premier barboteur, est chauffé à 80°C de manière à enrichir l'air en humidité. Le second barboteur est, quant à lui, mis à température ambiante, ce qui permettra de refroidir l'air afin d'obtenir ainsi un taux maximal d'humidité Cet air humide arrive au point 5.
 - 5- Un accord en T va permettre de relier le flux d'air « sec » venant de 2 et le flux d'air humide venant de 4.
Avec un jeu de robinets, il sera possible de faire varier le taux d'humidité dans le bain marie. Nous pouvons avoir un taux d'humidité de 95% si le robinet d'air humide est ouvert au maximum alors que le robinet d'air sec est fermé. Inversement, si le robinet d'air humide est fermé et le robinet d'air sec est ouvert, il est possible d'avoir un taux d'humidité dans le bain marie de 10%.
-

Publications

- Chemical Communication: Chem. Commun. **2010**, 46, 8061-8063.

Fully controlled precipitation of photomagnetic CoFe Prussian blue analogue nanoparticles within the ordered mesoporosity of silica monoliths

G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Beaunier, P. Beaunier, E. Rivière et A. Bleuzen

- MRS Proceeding San Francisco: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2011**, 1359, 87-93

Co²⁺ ions-containing ordered silica monoliths: Influence of the copolymer P123/Si and Co²⁺ ions/Si

ratios on the organization of the monoliths

E. Delahaye, M. Aouadi, D Durand, P. Beaunier, G. Fornasieri et A. Bleuzen

- Chemistry a European Journal: Chem. Eur. J. **2012**, 18, 2617-2623

Chemistry of cobalt(II) confined in the pores of ordered silica monoliths: from the elaboration of the

monolith to the CoFe Prussian blue analogue nanocomposite.

M. Aouadi, G. Fornasieri, V. Briois, P. Durand et A. Bleuzen

- Materials: Materials **2012**, 5, 385-403;

Elaboration of Prussian Blue Analogue/Silica Nanocomposites: Towards Tailor-Made Nano-Scale

Electronic Devices

G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, P-A. Albouy, F. Brisset et A. Bleuzen

Fully controlled precipitation of photomagnetic CoFe Prussian blue analogue nanoparticles within the ordered mesoporosity of silica monoliths†

Giulia Fornasieri,^a Merwen Aouadi,^a Pierrick Durand,^a Patricia Beaunier,^b Eric Rivière^a and Anne Bleuzen^{*a}

Received 8th July 2010, Accepted 2nd September 2010

DOI: 10.1039/c0cc02439b

The porosity of ordered mesoporous silica monoliths has been successfully used as nanoreactor for the elaboration of CoFe Prussian blue analogue nanoparticles. The nanocomposite exhibits a reversible photomagnetic effect different from that of typical powdered compounds due to particle size reduction.

Prussian blue analogues (PBA) showing a bistability in their physical properties as a function of an applied stimulus offer appealing perspectives for the elaboration of switching molecular devices.^{1–6} Their successful integration into real applications however depends on an additional processing step. As the physical properties of the functional objects depend on their size and shape, the control of these parameters and the study of their effect on the properties are a prerequisite for future applications.

In order to control the morphology of CoFe PBA particles the use of the pores of a chemically inert hard template as nanoreactors has been preferred to the use of chemical processes because CoFe PBA switching properties strongly depend on the chemical conditions for PBA precipitation. Surfactant-templated silica afford optically transparent and chemically inert silica matrices exhibiting well-defined pore size, shape and spatial organization, which can besides be processed as powders, monoliths, thin films...⁷ Owing to this exceptionally high processing flexibility, the porosity of sol-gel derived nanostructured oxides has been widely used as nanoreactor for particles formation.^{8–10} Very few works however report the elaboration of PBA particles within mesoporous oxides.^{11–13} This necessitates indeed the introduction of two very reactive precursors ($[M(H_2O)_6]^{p+}$ and $[M'(CN)_6]^{q-}$) within the porosity, which generally leads to external precipitation and pore obstruction. Recently, we have developed an original strategy to control PBA precipitation within silica gels and xerogels exhibiting disordered porosity and pore size distribution.¹⁴ This strategy involving a reversible protection of the hexaaquametal ion by hydroxylation in basic condition was the starting point to successfully confine CoFe PBA precipitation within the ordered mesoporosity of silica monoliths. The fully controlled precipitation of CoFe PBA within

the porosity is achieved thanks to four synthetic key points: (i) the choice of poly(alkylene oxide) copolymers as self-assembling liquid crystalline templates for the synthesis of the ordered mesostructured silica monolith¹⁵ allows the full and homogeneous introduction of the Co^{2+} ions into the micelles thanks to interactions of the metal ions with the $-O-$ groups of these copolymers;^{8,16} (ii) thermal decomposition of the copolymer is accompanied by the hydroxylation of the Co^{2+} complexes which makes them unreactive towards $[Fe(CN)_6]^{3-}$ species, and allows the introduction of the second precursor into the mesoporosity by a simple impregnation process without instantaneous precipitation; (iii) the rapid deprotection of the Co^{2+} species in acidic impregnation conditions allows the rapid and full precipitation of the Co^{2+} ions within the mesoporosity for sufficiently high $[Fe(CN)_6]^{3-}$ concentration; (iv) the formation of monoliths rather than powders allows a full control of the amount of Co^{2+} ions and then the amount of PBA formed within the mesoporosity. The PBA/silica nanocomposite exhibits switching properties different from those of powdered compounds of the same stoichiometry due to particle size reduction.

The ordered silica-copolymer monolith containing Co^{2+} ions corresponding to a Co/Si molar ratio of 10^{-2} was synthesized by adapting a procedure described by El-Safty using Pluronic P123 (poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol) with $M_n = 5750$) as a structure-directing agent.¹⁷ 2.4 g of Pluronic P123 was added to 4 g of TMOS (tetramethoxysilane) in a polypropylene vial and the solution was stirred in a water bath at 55 °C until the polymer had completely dissolved. After cooling to room temperature, 2 ml of an aqueous acidic cobalt(II) nitrate hexahydrate solution [pH = 1.4, 80 mg of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] was added to the silicate-block copolymer clear solution to initiate silica polymerisation and promote self-organization of the Co-containing polymer. Then the vial was sealed and placed for one hour in a water thermostated bath at 23 °C without stirring. After removing the vial lid, the sol gelled in 6 hours to give after one week a pink glassy silica-copolymer monolith containing Co^{2+} ions in octahedral (O_h) symmetry as shown by UV-visible spectroscopy (Fig. S1a, ESI†).

Investigation of the Co^{2+} -containing silica-copolymer monolith by Transmission Electron Microscopy (TEM) showed that the monolith is wholly structured by the block copolymer and composed of a majority fraction exhibiting a 2D hexagonal structure as shown in Fig. 1 and S2a (ESI†) and a minority wormlike fraction. Work is in progress to obtain a full control of the structuration.

^a Université Paris-Sud, ICMO UMR 8182-Equipe de Chimie Inorganique, 91405 Orsay, France. E-mail: anne.bleuzen@u-psud.fr

^b UPMC – Université Paris 6 and CNRS, UMR 7197 Laboratoire de Réactivité de Surface, 75252 Paris, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: TEM, UV-visible spectra, FTIR spectrum, elemental analysis, adsorption-desorption N_2 isotherm, magnetization curves. See DOI: 10.1039/c0cc02439b

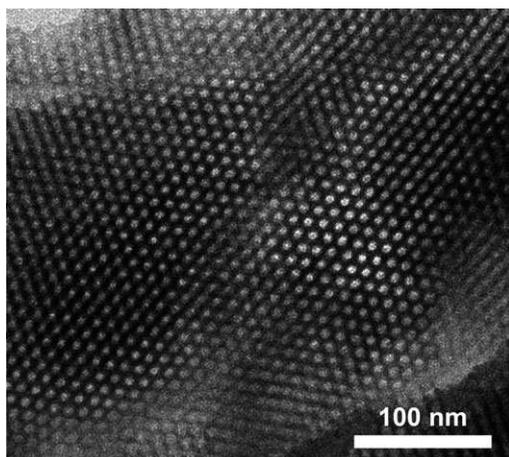


Fig. 1 TEM micrograph of the Co^{2+} -containing silica-copolymer monolith (microtomed samples) with 2D-hexagonal structure (transverse section).

In order to liberate the porosity, the copolymer was removed by thermal treatment consisting in heating from room temperature to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 6 h, followed by an isothermal plateau during 6 hours at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air. During the thermal treatment, the monolith cracked in some subcentimetre size fragments and its colour changed from pink to blue.

The colour change of the monolith during the thermal treatment reflects an O_h to tetrahedral (T_d) geometry change of the Co^{2+} coordination polyhedron as shown by UV-visible spectroscopy (Fig. S1b, ESI†). This O_h to T_d geometry change is due to the thermohydrolysis of the Co^{2+} complexes giving hydroxylated T_d species unreactive towards hexacyanoferrate(III) as already observed by the authors in silica gels after alkalization.¹⁴ The calcined monolith shows a type IV isotherm adsorption and H_1 hysteresis loop indicative of uniform open-ended cylindrical mesopores of 5 nm in diameter (Fig. S3, ESI†).

In order to form CoFe PBA within the mesoporosity, the blue monolith was impregnated with a 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) and 0.5 M rubidium nitrate aqueous solution containing nitric acid (1.13 M). The impregnation solution was acidified to allow the rapid transformation of the unreactive hydroxylated Co^{2+} T_d species into reactive $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ PBA precursor. The $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ concentration was chosen higher than the concentration of Co^{2+} ions redissolved within the monolith's mesoporosity to afford the precipitation of all the Co^{2+} ions initially introduced in the sol. Rb^+ cations were added in excess since powdered CoFe PBAs obtained in such condition show a remarkable photomagnetic effect.¹⁸ As soon as the monolith was immersed in the impregnation solution, its colour changed from blue to violet, indicative of PBA precipitation. After one hour in the impregnation solution, the monolith was carefully washed with water to eliminate all unreacted species and was allowed to dry at room temperature.

The formation of CoFe PBA was confirmed by infrared spectroscopy (Fig. S4, ESI†) and elemental analysis (Table 1). The PBA/silica ratio (Table 1) shows the complete precipitation of the Co^{2+} ions initially introduced in the sol into PBA, which confirms the full accessibility and reactivity of the Co^{2+}

Table 1 Elemental analyses and proposed chemical composition for the CoFe PBA–silica nanocomposite

	Si	Co	Fe	K	Rb	C	N	H
% Exptl	37.74	0.76	0.56	<250 ppm	0.52	0.88	0.87	1.56
(calc.)	38.44	0.78	0.60	129 ppm	0.51	0.78	0.91	1.59
Proposed composition: $\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}(\text{SiO}_2)_{416}(\text{H}_2\text{O})_{240}$								

species. The chemical formula of the nanoparticles formed within the monolith's porosity ($\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}$) is similar to that of powdered compounds synthesized in aqueous diluted solution with excess of Rb^+ cations.¹⁸ No electron diffraction pattern could be recorded due to the small size of the particles, but high resolution transmission microscopy (HRTEM) images (Fig. 2 and S2b, ESI†) show in the 2D-hexagonal mesoporosity of the silica monolith single-crystal nanoparticles with average measured lattice planes spacing ($0.363 \pm 0.004\text{ nm}$, $0.300 \pm 0.004\text{ nm}$, $0.25 \pm 0.004\text{ nm}$ and $0.22 \pm 0.004\text{ nm}$) consistent with the (220), (222), (400) and (422) d -spacing of CoFe PBA. The formation of CoFe PBA was also confirmed by EDX analysis showing the homogeneous presence of Co and Fe ions in comparable proportion within

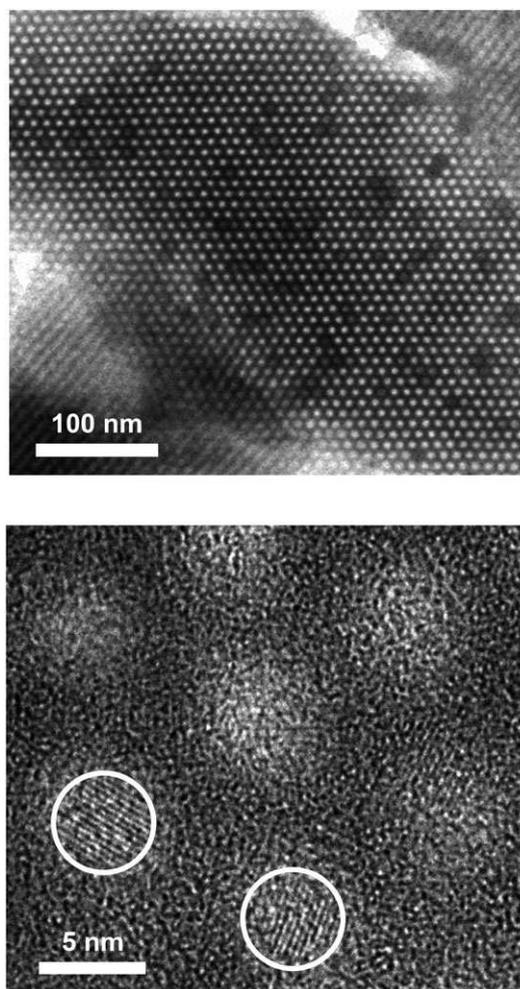


Fig. 2 TEM (top) and HRTEM (bottom) micrographs of the CoFe PBA-containing silica monolith (microtomed samples) with 2D hexagonal mesostructure (transverse section). White circles surround the CoFe PBA nanoparticles.

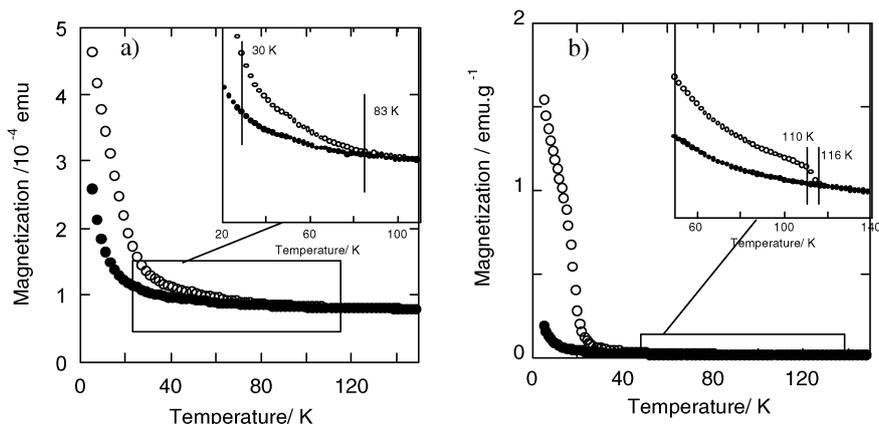


Fig. 3 Temperature dependence of the magnetization of (a) the PBA–silica nanocomposite and (b) powdered PBA of the same stoichiometry before (●) and after (○) irradiation ($H = 5000$ Oe, irradiation condition: $\lambda = 642$ nm, $T = 10$ K, $P = 15$ mW cm $^{-2}$). Because the magnetization of the nanocomposite is too weak to be directly measured, a NiO antiferromagnetic thin pellet was placed under the sample in order to optimize the signal to noise ratio (Fig. S8, ESI †).

the whole monolith (Fig. S5, ESI †). No TEM image of the nanocomposite revealed PBA particles outside the monolith. In order to confirm the fully confined PBA precipitation without PBA particles formed outside the mesoporosity, the silica hard template was removed using hydrofluoric acid (HF). The size of the particles recovered after HF treatment doesn't exceed the pores diameter size (Fig. S6, ESI †), which confirms the fully confined precipitation. The nanocomposite thus contains CoFe single-crystal nanoparticles confined in cylindrical pores of 5 nm diameter.

Fig. 3a shows the temperature dependence of the magnetization of the nanocomposite before and after irradiation. The CoFe PBA–silica monolith nanocomposite shows a net increase of magnetization after irradiation. CoFe PBA nanoparticles confined in the mesopores of the monolith show the photo-induced $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ electron transfer but their switching properties are different from those of powdered PBA of the same stoichiometry (Fig. 3b) typically composed of cubic single-crystal particles with size around 100 nm (Fig. S7, ESI †). At 5 K, the magnetization is multiplied by 10 in the powdered compound after irradiation in the same irradiation conditions whereas it is only multiplied by 2 in the nanocomposite. This difference is due to particle size reduction in the nanocomposite accompanied by a loss of the magnetic ordering temperature in the photo-induced metastable state. Thermal relaxation occurs around 60 K in the nanocomposite and spreads over a 50 K wide temperature range whereas it occurs much more abruptly at 110 K in the powdered PBA. This global decrease of the relaxation temperature associated with a more gradual relaxation in the nanocomposite can be explained by a strong decrease of long-range cooperative interactions also associated with particle size reduction.

This work presents an original strategy to control PBA precipitation within the porosity of ordered mesoporous silica monoliths. Study of the photomagnetic properties shows that CoFe PBA switching properties persist in nanoparticles confined in silica mesopores and are different from those of bulk compounds. This work opens new perspectives for the elaboration and study of the electronic properties of PBA nanoparticles with controlled size and shape.¹⁹

We thank the CNRS, University Paris-Sud, the European community (contract NMP3-CT-2005-515767 NoE “MAGMANET”), the French government (ANR “Blue Memory” ANR-06-BLAN-0083) for financial support.

Notes and references

- O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, 1996, **272**, 704.
- S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1830.
- A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathonière, B. Sieklucka and M. Verdager, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3453.
- A. Dei, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1160.
- S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **473**, 245.
- E. Coronado, M. C. Giménez-López, T. Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Alfredo Segura, V. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner and M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15519.
- U. Ciesla and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 131.
- A.-H. Lu and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1793.
- H. Yang, Q. Lu, F. Gao, Q. Shi, Y. Yan, F. Zhang, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1377.
- E. Kockrick, P. Krawiec, W. Schnelle, D. Geiger, F. M. Schappacher, R. Pöttgen and S. Kaskel, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3021.
- B. Folch, Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi and A. Guérin, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 273.
- V. Vo, N. V. Minh, H. I. Lee, J. M. Kim, Y. Kim and S. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 78.
- R. Mouawia, J. Larionova, Y. Guari, S. Oh, P. Cook and E. Prouzet, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2449.
- G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 7750.
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548.
- O. Celik and O. Dag, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3799.
- S. A. El-Safty, *J. Porous Mater.*, 2008, **15**, 369.
- A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, C. Cartier dit Moulin and M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6648; V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret and M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12536.
- P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière and A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.*, 2010, DOI: 10.1039/c0jm01552k.

Co²⁺ ions-containing ordered silica monoliths: Influence of the copolymer P123/Si and Co²⁺ ions/Si ratios on the organization of the monoliths

Emilie Delahaye¹, Merwen Aouadi¹, Dominique Durand², Patricia Beaunier³, Giulia Fornasieri¹, Anne Bleuzen^{1*}

¹ Université Paris-Sud, UMR 8182 ICMMO - Equipe de Chimie Inorganique, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay, France

² Université Paris-Sud, UMR 8619 Institut de Biochimie et Biophysique Moléculaire et Cellulaire, Bâtiment 430, 91405 ORSAY, France

³ Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface-UMR 7197, 3 rue Galilée, 94200 Ivry, France

ABSTRACT

Among the different possibilities to control the size, the shape and the spatial organization of nano-objects, one consists in the use of the ordered mesoporosity of silica matrices as nanoreactors for their synthesis. This strategy has been used to elaborate Prussian Blue Analogues (PBA) exhibiting photomagnetic properties. Since the synthesis of these nanocomposites begins with the obtention of mesoporous silica monoliths containing Co²⁺ ions, we focus in this paper on the effect of the quantity of Co²⁺ ions and the amount of surfactant on the nanostructuration of these monoliths.

INTRODUCTION

Prussian Blue Analogues (PBA) are cyano-bridged coordination polymers, which have attracted many researches due to their outstanding electronic properties. In particular, the photomagnetic effect exhibited by some of them is very promising for the elaboration of high density information storage devices (i.e. optical memories and switching devices) [1-4].

However, the use of PBA for such applications requires a further processing step to elaborate a real functional device. In order to finely control the size, the morphology and the organization of the functional objects different approaches have been developed. Among them, we can cite the synthesis of PBA nanoparticles with the use of reverse micellar solutions or stabilizing ligands, [5-7] or the confined formation of PBA nanoparticles within different matrices such as polymers, [8-9] structured alumina, [10] disordered or nanostructured porous silica [11-14]. The latter strategy is really interesting since the size and type of the porosity can be finely tuned allowing a good control of the size, shape and spatial organization of the nanoparticles in the porosity of ordered silica matrices. In this context, we proposed an original elaboration strategy consisting in the precipitation of PBA in the porosity of ordered Co²⁺-containing mesoporous silica monoliths [12-13].

The mesoporous silica monoliths containing Co²⁺ ions are synthesized by hydrolysis and condensation of tetramethylorthosilicate (TMOS) in presence of the structure-directing agent Pluronic (P123) and cobalt ions. In order to liberate the porosity of the silica monoliths, P123 is removed by calcination at 500°C in air. The monolith is then immersed in a solution of potassium hexacyanoferrate (III) leading to the precipitation of CoFe PBA in the porosity of the silica monolith. This method allowed us to obtain some photomagnetic nanocomposites.

During the synthesis, different parameters can affect the organization of the porosity in the monoliths. Thus, it has been shown that the nature or the amount of surfactant, [15-16] the nature of the solvent or cosolvent, [17] the temperature, the humidity, [18-19] can modify this organization. Here, we discuss the effect of two parameters on the organization of the porosity of silica monoliths containing Co^{2+} ions. We have analyzed firstly the effect of the quantity of surfactant P123 and secondly the effect of the quantity of Co^{2+} ions on the organization of the porosity of the silica monoliths. All the samples have been characterized by Small Angle X Ray Scattering (SAXS), Transmission Electron Microscopy (TEM), nitrogen physisorption.

EXPERIMENT

Experimental

P123, namely $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Aldrich and Acros respectively and they were used as received.

The mesostructured silica monoliths were synthesized using tetramethylorthosilicate (TMOS) as silica source and an amphiphilic block copolymer poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) with $M_n=5750$ g/mol (Pluronic P123) as structure-directing agent.

For a typical synthesis, a first solution was prepared by mixing various amounts of P123 with 4 g of TMOS in a 30 ml polypropylene vial. This solution was stirred in a water bath at 50°C until the polymer was completely dissolved and then cooled at room temperature. 2 ml of an aqueous acidic solution at pH 1.4 and containing different amounts of cobalt(II) nitrate hexahydrate was added to the precedent cooled solution. The mixture was stirred for 2 minutes and then divided in four vials. Then, the vials were sealed and the homogenous pink viscous sols were transferred in a thermostated water bath at 23°C to be aged one hour without stirring. After removing the caps of the vials, they were left one week in the water bath at 23°C to give homogenous pink glassy Co^{2+} -containing silica-copolymer monoliths. Finally, the P123 agent was removed by calcination at 500°C under air. The shape of the monoliths is determined by the shape of the vial.

The samples will be named as following: MonoCoX-Y where X corresponds to the weight ratio between P123 and TMOS and Y corresponds to the % molar ratio between the Co and Si atoms. All the synthetic parameters for the different monoliths are gathered in table I.

Materials characterization

Small angle X-ray diffraction measurements were performed on a Nanostar laboratory instrument from Bruker-AXS (Karlsruhe, Germany). X-Rays (wavelength 1.54 \AA) from a rotating anode generator Microstar with microfocus ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) go through a double multilayer element optics in a Montel arrangement followed by three circular pinholes of 0.75, 0.4 and 1 mm diameter respectively. For each sample we obtain the scattered intensity $I(q)$ as a function of the momentum transfer q ($q = 4\pi\sin(\theta/\lambda)$) over the q -range [0.012 \AA^{-1} - 0.5 \AA^{-1}]. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature using a Belsorp-Mini (BelJapan Inc.), in a standard operating mode. Prior to analysis, all samples were outgassed seven hours at 120°C under vacuum ($P < 2 \times 10^{-3}$ torr). The single-point total pore volume was estimated *ca.* $P/P_0 = 0.85$ in order to avoid the macroporosity. The pore diameters

were calculated according to the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model on the desorption branch. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was obtained in the 0.05–0.30 relative pressure range.

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded with a JEOL JEM 100CXII electron microscope operating at an acceleration voltage of 100 kV. Materials were analysed after ultramicrotomy.

Table I. Experimental parameters for the synthesis of MonoCoX-Y.

Weight ratio X=P123/TMOS	Weight ratio Co/Si precursors (in %)	Molar ratio Y=Co/Si (in %)	Sample
0.4	2	1.0	MonoCo0.4-1.0
0.6	2	1.0	MonoCo0.6-1.0
0.8	2	1.0	MonoCo0.8-1.0
1.0	2	1.0	MonoCo1.0-1.0
1.2	2	1.0	MonoCo1.2-1.0
0.6	5	2.6	MonoCo0.6-2.6
0.6	10	5.2	MonoCo0.6-5.2
0.6	20	10.5	MonoCo0.6-10.5
0.6	45	23.6	MonoCo0.6-23.6
1.0	5	2.6	MonoCo1.0-2.6
1.0	10	5.2	MonoCo1.0-5.2
1.0	20	10.5	MonoCo1.0-10.5
1.0	45	23.6	MonoCo1.0-23.6

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the amount of P123

In this series of compounds, the Co/Si ratio is fixed and corresponds to Y=1% and the amount of P123 is comprised between 1.6 g to 4.8 g (X ranging from 0.4 to 1.2). The X-ray diffraction patterns of the compounds with different X values are shown on figure 1a and figure 1b before and after calcination respectively. When the amount of P123 varies, the XRD pattern profile is modified. Different organizations of the porosity can be clearly identified for specific values of X. Thus, for increasing values of X, it is possible to identify a wormlike, a 2D-hexagonal, a cubic and a lamellar organization of the mesoporosity of the monoliths. For MonoCo0.4-1.0 with a low value of X, the XRD pattern shows only one large peak at 116 Å corresponding to a wormlike organization. For MonoCo0.6-1.0 with X = 0.6, the XRD pattern shows four diffraction peaks which can be attributed to the (100), (110), (200) and (210) diffraction lines of the 2D-hexagonal (*P6mm*) structure. The d-spacing associated with the first diffraction peak (100) obtained for this 2D-hexagonal phase is equal to $d_{100} = 100$ Å. For MonoCo0.8-1.0 with X = 0.8, the diffraction pattern shows four well defined peaks, respectively assigned to the (211), (220), (321) and (332) diffraction lines of the cubic (*Ia3d*) structure. The d-spacing for the (211) diffraction line is $d_{211} = 98$ Å. For higher value of X, typically X = 1.0, a

lamellar structure is clearly observed. Indeed, we can clearly identify the (100), (200), (300), (400) diffraction peaks which correspond to an interlamellar distance d_L of 113 Å. These different mesostructures were also confirmed by electronic transmission microscopy (see figure 2). For the other values of X, the XRD patterns (data not shown) reveal the presence of multiple phases.

After calcination, the organization is maintained for all compounds (see figure 1b). The position of the peaks is shifted towards higher q values indicating an expected contraction of the silica matrix. This shift is much more important in the case of the lamellar compound since the surfactant itself supports the interlamellar space before calcination. Thus, the d-spacing decreases to 97 Å for the wormlike, to 79 Å for the 2D-hexagonal organization, to 79 Å for the cubic organization and to 38 Å for the lamellar organization. The d-spacing and the unit cell parameter (noted a) of the different organizations are listed in table II.

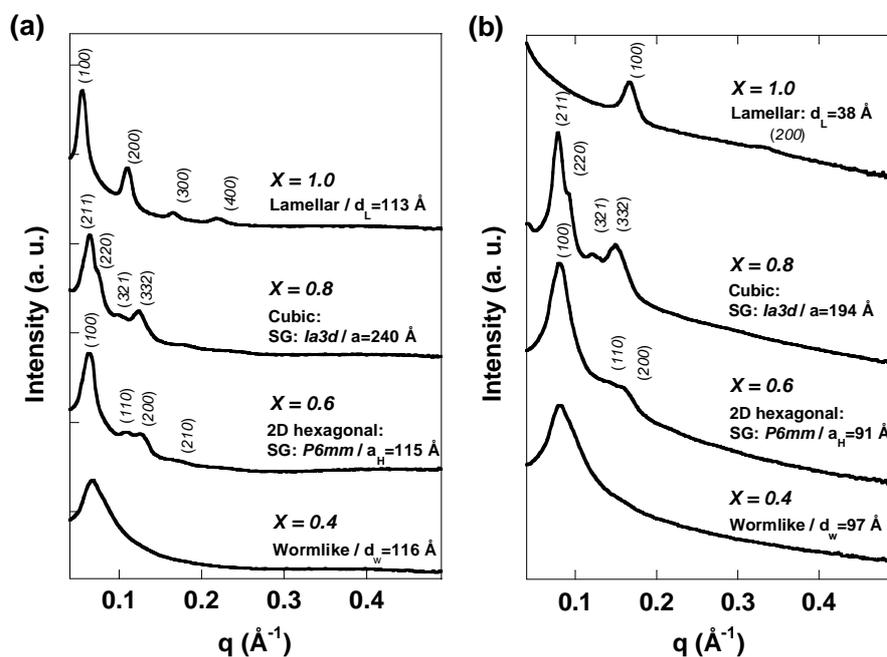


Figure 1. XRD patterns of the monoliths containing 1 mol % of Co^{2+} ions with different values of X (a) before calcination and (b) after calcination.

The N_2 adsorption and desorption isotherms of the samples obtained after calcination are shown in figure 2. The samples MonoCo0.6-1.0 and MonoCo0.8-1.0 exhibit isotherms of type IV with a hysteresis loop of type H_1 , while in the case of the sample MonoCo1.0-1.0, the isotherm is of type IV with a very small hysteresis loop of type H_3 . The results are in good agreement with the fact that samples MonoCo0.6-1.0 and MonoCo0.8-1.0 are 2D-hexagonal and cubic respectively and the sample MonoCo1.0-1.0 is lamellar. Moreover, this hysteresis loop is shifted to higher values of P/P_0 in the order wormlike, lamellar < hexagonal < cubic which is in good agreement with the increase of the pores size as shown in table II. The pores diameter (D_p), the BET surface areas (S_{BET}), the pores volume (V_p) of the different samples are gathered in table II.

The structuration of the Co^{2+} ions-containing silica monoliths evolves as reported in literature from the P123 copolymer phase diagram when the X ratio increases : wormlike <

hexagonal < cubic < lamellar.¹⁵ So at first glance, the presence of Co²⁺ ions does not seem to modify a lot the structuration of the monoliths. In order to evidence the effect of the presence of Co²⁺ ions on the structuration, their amount has been varied.

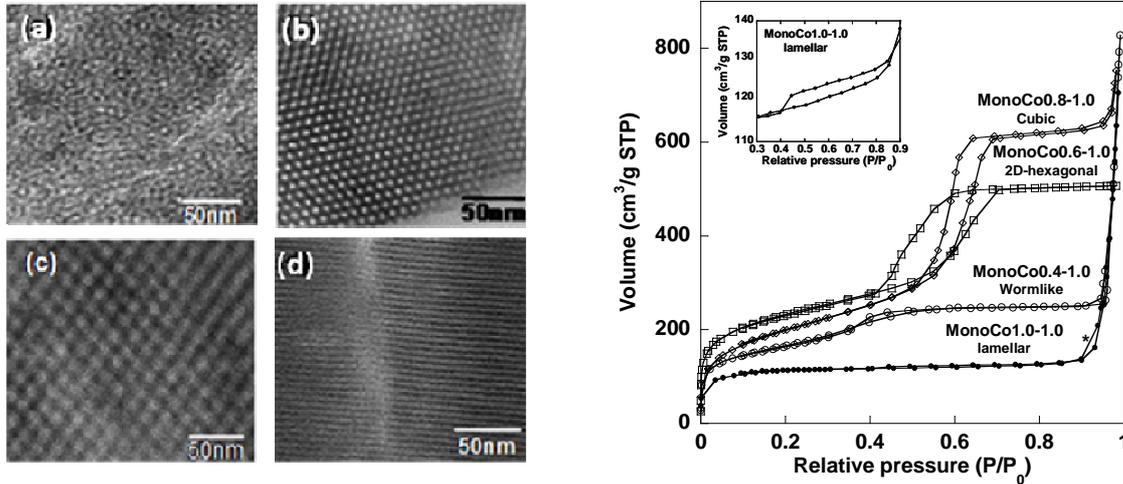


Figure 2. On the left, TEM micrographs of monoliths containing 1.0 mol % of Co²⁺ ions (microtomed samples) obtained after calcination for different organizations (a) wormlike, (b) 2D-hexagonal (P6mm), (c) cubic (Ia3d) and (d) lamellar. On the right, nitrogen adsorption-desorption isotherm plot of the calcined monoliths for MonoCo0.4-1.0 (open circle), for MonoCo0.6-1.0 (open square), for MonoCo0.8-1.0 (open diamond) and for MonoCo1.0-1.0 (closed circle). Insert in the left corner shows an enlargement of the hysteresis loop of the sample MonoCo1.0-1.0.*Missing point due to the experimental setup.

Table II. Physicochemical parameters determined from the physisorption of N₂ and small angle X-ray diffraction.

Sample	Organization	d-spacing (Å) ^a	a (Å) ^{a, c}	D _p (Å) ^d	S _{BET} (m ² /g) ^d	V _p (cm ³ /g) ^d
MonoCo0.4-1.0	Wormlike	116 (97) ^b	-	33	578	0.39
MonoCo0.6-1.0	2D-hexagonal	100 (79)	115 (91)	38	777	0.78
MonoCo0.8-1.0	Cubic	98 (79)	240 (194)	49	704	0.96
MonoCo1.0-1.0	Lamellar	113 (38)	113 (38)	33	342	0.20

^a Before calcination and (after calcination)

^b d_w was calculated as following: d_w = 1.23*(2π/q)

^c Unit cell parameters were calculated as following: a = √6*d₂₁₁, a_h = (2/√3)*d₁₀₀, d_L = d₁₀₀

^d Determined after calcination of the monoliths

Effect of the amount of Co²⁺ ions

In these experiments, Y (Co/Si molar ratio) was varied over the 1.0-23.6% mol range (i.e. between 80 mg and 1.8 g of the Co(NO₃)₂.6H₂O salt), for two fixed values of X = 0.6 and X = 1.0. These two values are chosen since they respectively correspond to a well defined 2D-hexagonal and lamellar structuration for Y=1%. The diffraction patterns for these two values of

X are shown on figure 3 for different amount of Co^{2+} ions before calcination. The changes from one XRD pattern to the other clearly show the effect of the amount of Co^{2+} ions on the structuration of the monoliths. For the samples with $X = 0.6$, when the quantity of Co^{2+} ions increases from 1.0% mol to 23.6% mol, the intensity of the peaks progressively decreases. At 23.6% mol of Co^{2+} ions, only one peak can be evidenced. This change of intensity of the peaks is accompanied by a progressive increase of the d-spacing. This evolution can be attributed to a modification of the nanostructuration from 2D-hexagonal to wormlike organization through an undetermined phase for $Y = 5.2\%$ and 10.5% mol. A 2D-hexagonal to wormlike change in the structuration was already observed when the ratio X (i.e. $X = m_{\text{P123}}/m_{\text{TMOS}}$) decreases for fixed Y value. An analogous behavior is observed for the series of compounds with a value of $X = 1$. Indeed, the initial peaks of the lamellar phase ($Y=1\%$ and 2.6%) disappear while the peaks of the cubic phase appear for the sample with $Y=5.2\%$ and finally to the hexagonal phase for $Y=10.5\%$. The d-spacing calculated from the first peak obtained for these 2D-hexagonal and cubic phases before calcination are equal to 111 \AA and 104 \AA respectively. For 23.6% mol of Co^{2+} ions in the sample, the 2D-hexagonal organization is significantly altered. Thus, for $X = 0.6$, the porosity changes from 2D-hexagonal to wormlike organization and for $X = 1.0$, from lamellar to 2D-hexagonal with an intermediate cubic organization.

The structuration of the Co^{2+} ions-containing silica monoliths evolves in the opposite way with the cobalt ions and P123 contents. It increases with X and decreases with Y.

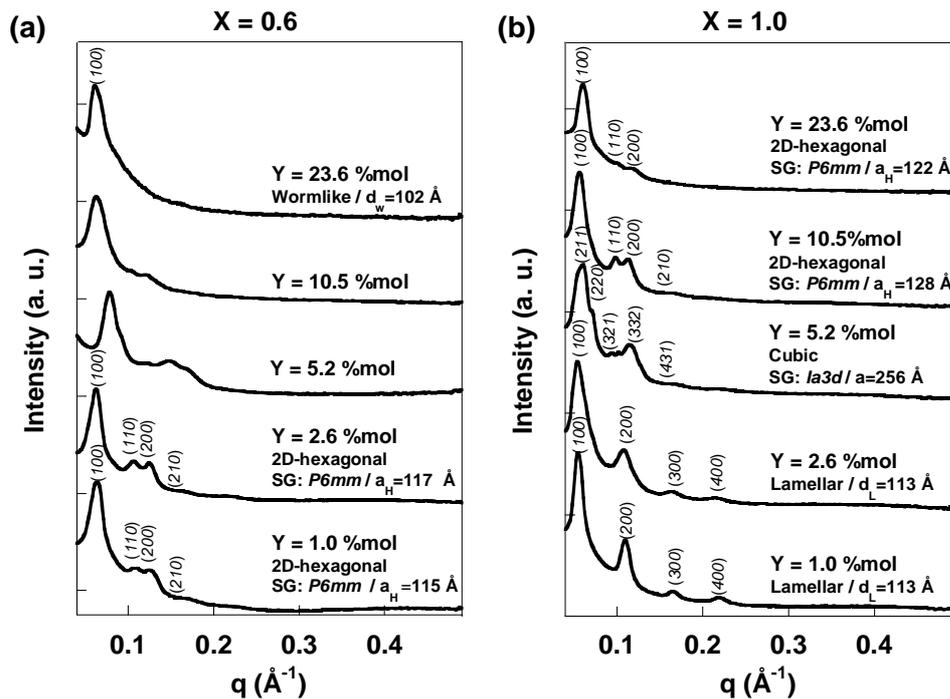


Figure 3. XRD patterns of the monoliths containing 1.0-23.6 mol % of Co^{2+} ions before calcination **(a)** for a value of $X = 0.6$ and **(b)** for a value of $X = 1.0$.

CONCLUSIONS

We have shown in this paper that the amount of surfactant and the amount of Co^{2+} ions strongly affect the organization of the structuration of ordered silica monoliths. On the one hand,

when the amount of P123 increases, the porosity structuration changes from wormlike to lamellar through 2D-hexagonal and cubic organizations. On the other hand, when the amount of Co^{2+} ions increases, the organization evolves in the opposite way. This work demonstrates the importance of the control of these two parameters in order to obtain the desired organization with the desired quantity of Co^{2+} ions. Such a control is crucial to control the shape, size and spatial organization of PBA particles precipitated in the porosity of silica monoliths and to study the effect of the processing step on the electronic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Université of Paris Sud, the CNRS and the French Government through the ANR C Blue (2010-BLAN-91302). Delahaye thanks the ANR for the financial support and Aouadi thanks the French Government for the PhD financial support.

REFERENCES

1. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **272**, 704 (1996).
2. M. Verdaguer, *Science* **272**, 698, (1996).
3. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *JACS* **122**, 6648 (2000).
4. E. Coronado, M. C. Giménez-López, T., Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Segura, V. N. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *JACS* **130**, 15519 (2008).
5. S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin, S. Mann, *Nano Letters* **2**, 225 (2002).
6. L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, É. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Adv. Mater.* **15**, 826 (2003).
7. M. Yamada, M. Arai, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, *JACS* **126**, 9482 (2004).
8. T. Uemura, M. Ohba, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **43**, 7339 (2004).
9. L. Catala, C. Mathoniere, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **6**, 746 (2005).
10. A. Johansson, E. Widenkvist, J. Lu, M. Boman, U. Jansson, *Nano Letters* **5**, 1603 (2005).
11. G. Fornasieri, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Edit.* **47**, 7750 (2008).
12. P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Riviere, A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.* **20**, 9348 (2010).
13. G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Riviere, A. Bleuzen, *Chem. Commun.* **46**, 8061 (2010).
14. B. Folch, Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi, C. Guerin, *New J. Chem.* **32**, 273 (2008).
15. S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, A. Gibaud, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15157 (2006).
16. S. A. El-Safty, *J. Porous Mater.*, **15**, 369 (2008).
17. S. A. El-Safty,; T. Hanaoka, *Chem. Mater.* **16**, 384 (2004).
18. S. Fall, M. Kulij, A. Gibaud *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 474005 (2010).
19. D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayrat, H. Amenitsch, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **13**, 1848 (2001).

Chemistry of Cobalt(II) Confined in the Pores of Ordered Silica Monoliths: From the Formation of the Monolith to the CoFe Prussian Blue Analogue Nanocomposite

Merwen Aouadi,^[a] Giulia Fornasieri,^[a] Valérie Briois,^[b] Pierrick Durand,^[a] and Anne Bleuzen*^[a]

Abstract: Recently we conceived of an original strategy that allows the precipitation of Prussian blue analogues (PBAs) in the ordered pores of silica monoliths to lead to photomagnetic CoFe PBA–silica nanocomposites. To determine the critical parameters and fully control the synthesis of the photoactive CoFe PBA in the pores of the silica matrix, X-ray absorption spectroscopy was performed at the cobalt K-edge. This study showed that cobalt cation chemistry is the keystone of the

entire process. The local environment and the electronic structure of the cobalt cation undergo several modifications during the formation process: first the incorporation of the cation as an octahedral complex into the ordered block copolymer phase, then the de-

protonation by thermohydrolysis to give a fourfold-coordinated deprotonated lowly condensed species and finally the formation of the 3D coordination network of CoFe PBA in acidic conditions through a rapid reprotonation followed by nucleophilic substitution accompanied by the electronic transfer, thus leading to the photomagnetic Co^{III}(LS)–Fe^{II}(LS) (LS=low spin) pairs.

Keywords: cobalt • electron transfer • mesoporous materials • silicates • X-ray absorption spectroscopy

Introduction

In the past decade Prussian blue analogues (PBAs) have attracted growing interest on account of the tunability of their magnetic properties by external stimuli that make them good candidates for future optical memories or switching devices.^[1–8] Several works report on the comprehension of the phenomenon and on the optimisation of the synthetic route, based on precipitation in aqueous solution, to improve the switching properties.^[9–14]

Nevertheless the design of PBA-based electronic devices requires an additional processing step to elaborate a nanocomposite material with full control of the stoichiometry, the size, the shape and the organisation of PBA particles. The confined precipitation of CoFe PBA particles by impregnation of a Co^{II}-containing mesoporous silica monolith with a ferricyanide solution, as already reported by the au-

thors, can lead to PBA–silica nanocomposites with photomagnetic behaviour.^[15] The reported formation strategy allows one to control the size and the organisation of the CoFe PBA particles in the silica matrix.

In this work, we focus on the chemistry of precipitation of PBAs within the ordered mesopores of silica monoliths. We report how it is possible to fully control the synthesis of CoFe PBA in the pores of silica monoliths from the insertion of the precursors up to the formation of a photomagnetic compound. We present a detailed cobalt K-edge X-ray absorption spectroscopy study of the different processing steps to understand the chemistry of the overall process. Actually, cobalt cation chemistry controls the entire synthetic procedure: the investigation of the local environment and of the electronic structure of the cobalt species showed a versatile chemistry including interactions with the structuring copolymer, protection towards exchange reaction by thermohydrolysis, deprotection by an acidic treatment and nucleophilic attack by the hexacyanometallate species accompanied (or not) by an electronic transfer.

This study is a mandatory step toward full control of the precipitation of CoFe PBA in the pores of silica matrices to give nanocomposites with optimised switching properties.

Results and Discussion

Conventional precipitation of CoFe Prussian blue analogue in aqueous solution involves the substitution of water mole-

[a] M. Aouadi, Dr. G. Fornasieri, Dr. P. Durand, Prof. A. Bleuzen
Institut de Chimie Moléculaire et
des Matériaux d'Orsay
Equipe de Chimie Inorganique UMR 8182
Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)
Fax: (+33)169154754
E-mail: anne.bleuzen@u-psud.fr

[b] Dr. V. Briois
Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers,
BP48, Saint Aubin, 91192 Gif sur Yvette (France)

Supporting information for this article is available on the WWW
under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201102783>.

cules of the hexaaquacobalt(II) complex by $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions to give a 3D coordination network.

The facile fabrication process of the photomagnetic nanocomposites consists of the one-pot synthesis of Co^{II} -containing ordered mesoporous silica monoliths followed by impregnation with a hexacyanoferrate(III) solution to precipitate the CoFe PBA inside the pores. The precipitation is wholly confined inside the pores without precipitation on the external surface of the silica monolith nor in the suspending medium.

The general synthetic procedure of these materials is reported and discussed elsewhere;^[15,16] in this work we focus on the chemistry of the synthetic process of precipitation of CoFe PBA inside the ordered mesopores of silica monoliths.

Chemistry of Co^{II} cations in the pores of silica monoliths:

The synthesis of Co^{II} -containing ordered mesoporous silica monoliths was obtained by hydrolysis and condensation of a silicon alkoxide in the presence of a structure-directing agent (Pluronic P123: $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}$), initiated by the addition of an acidified aqueous solution of cobalt(II) nitrate hexahydrate. The formation process gave a pink glassy Co^{II} -containing hybrid silica-copolymer monolith with a structuration at the nanometric scale (Figure S1 in the Supporting Information).^[16] The pores of the monolith were opened by elimination of the templating agent by a thermal treatment at 500 °C. The calcination was accompanied by a colour change from pink to blue, as shown by UV-visible spectroscopy (Figure S2 in the Supporting Information), thereby suggesting a geometry change of the Co^{II} coordination polyhedron from octahedral (Oh) to tetrahedral (Td). (Depending on the complex and on the considered band, the molar extinction coefficient of the Co^{II} Td species can be from one to three orders of magnitude higher than that of Co^{II} Oh complex. Therefore UV-visible spectroscopy cannot be quantitative.) X-ray absorption spectroscopy was performed at the Co K-edge to evaluate the degrees of the Oh \rightarrow Td transformation and of the condensation of the Co species.

The X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of silica monoliths that contain 1 wt % Co^{II} ions before (called "1% Co^{II} RT") and after thermal treatment ("1% Co^{II} 500 °C") are compared with the spectra of two aqueous solutions of Co^{II} references, the octahedral $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and the tetrahedral $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ complexes, in Figure 1a. All the spectra show an absorption maximum at 7725 eV (allowed $1s \rightarrow 4p$ transition) consistent with an oxidation state of the cobalt ions of +II for every sample. The spectra of 1% Co^{II} RT and $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ are practically superimposable, which signifies that cobalt ions in the silica monolith at room temperature are sixfold-coordinated Co^{II} species. The spectra of the 1% Co^{II} 500 °C and of the $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ reference show a lower intensity for the white line than the octahedral samples. Moreover, they present a more pronounced pre-edge peak at 7709 eV. This peak is assigned to the $1s \rightarrow 3d$ transition, which is angular-momentum-forbidden in a centrosymmetric site (Oh) and becomes

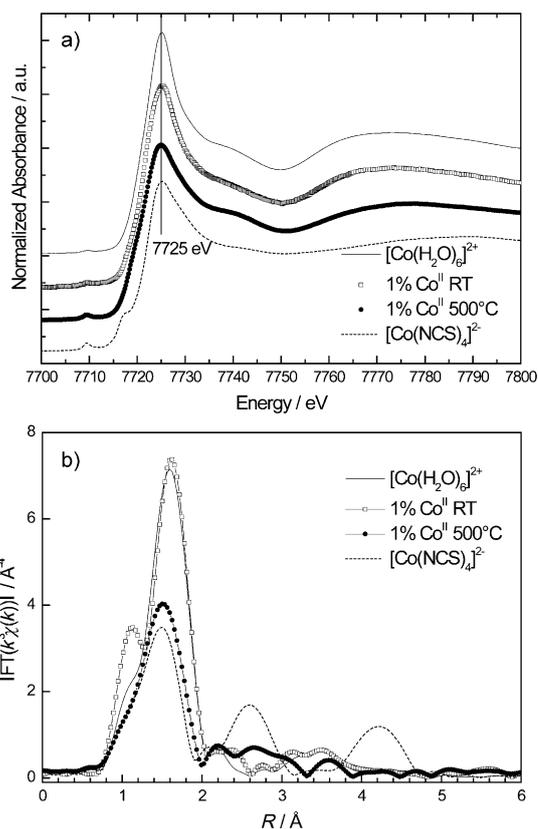


Figure 1. a) Co K-edge XANES spectra of 1% Co^{II} RT, 1% Co^{II} 500 °C and the model $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ aqueous solutions. b) Moduli of the Fourier transforms of the EXAFS signals of 1% Co^{II} RT, 1% Co^{II} 500 °C and the model $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ aqueous solutions.

allowed in a non-centrosymmetric site (such as a tetrahedral site) due to important molecular orbital mixing between the 3d and 4p orbitals of the metal ion. (The shoulder before the maximum of the absorption of the $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ XANES spectrum is peculiar to π -bonding ligands such as NCS and has been attributed to the $1s \rightarrow \text{MO}^*(d-\pi^*)$.^[17] This shoulder is obviously absent in the 1% Co^{II} 500 °C spectrum.) Then XANES results provide evidence that calcination induces a change of the geometry of the coordination polyhedron without modification of the oxidation state of the cobalt ion.^[18–20]

The Fourier transform (FT) moduli of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) signals (Figure 1b) of the as-synthesised Co^{II} -containing monolith and the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reference exhibit only one intense peak located at approximately 1.7 Å related to the first oxygen coordination shell. By least-squares fitting procedures, the shell of the as-synthesised Co^{II} -containing monolith was determined to be composed of 6.1 ± 0.5 oxygen atoms at 2.07(1) Å, thereby confirming the already proposed octahedral symmetry around Co (Table 1). It is noteworthy that the absence of contributions at higher distance indicates ill-defined second- and higher-neighbour shells. This result supports the localisation of Co^{II} cations in the as-synthesised monoliths as oc-

Table 1. Results of $k^2\chi(k)$ EXAFS curve fitting for as-synthesised, thermally treated samples and model compounds (k window = 2.3–11.8 Å⁻¹, R window = 0.9–3.2 Å, except for [Co(H₂O)₆]²⁺ for which the R window was 0.9–2.0 Å and Co₂SiO₄ for which the R window was 0.9–3.5 Å; $S_0^2 = 0.96$ and $E_0 = (7719.9 \pm 1.2)$ eV). The accuracy in the determination of R and σ is 2 and 20%, respectively.

Sample	N	R [Å]	σ^2 [10^{-3} Å ²]	R_F
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	6O	2.08	7.9	0.0006
1% Co ^{II} RT	6.1O ± 0.5	2.07	8.1	0.0159
1% Co ^{II} 500 °C	4.6O ± 0.6	2.04	11.7	0.0014
	0.7Si ± 0.9	2.69	11.4	
	0.6Co ± 0.9	3.09	9.9	
19.5% Co ^{II} 500 °C	3.6O ± 0.4	2.01	8.8	0.0062
	0.5Si ± 0.3	2.68	3.4	
	0.3Co ± 0.2	3.06	3.4	
Co ₂ SiO ₄	6O	2.13	17.4	0.0754
	1.5Si	2.79	5.0	
	1Co	3.07	2.7	
	2Co	3.24	2.7	

tahedral complexes dispersed in the polymeric organic phase and not in the silica skeleton.^[16] This finding can be explained by the preferential interactions of the Co^{II} species with the ether groups of the templating agent,^[21] thereby producing a homogeneous dispersion of the metal ion in the organic micelles rather than in the silica matrix.

Upon thermal treatment, the first peak of the FT of the EXAFS signal of cobalt species displays a strong decrease in intensity and a slight shift to a shorter distance. Actually, the 1% Co^{II} 500 °C sample shows a first backscatterer shell close to that of the tetrahedral [Co(NCS)₄]²⁻ complex, which was determined by least-squares fitting procedures to be equal to 4.6 ± 0.6 oxygen atoms at 2.04(1) Å (Table 1). The observed decrease in coordination number and shortening of distances relative to the first coordination shell that characterises the as-prepared monoliths, together with the XANES results, which suggested the formation of tetrahedral species, allows us to propose that a great majority of Co^{II} ions in the calcined sample are tetracoordinated in a tetrahedral environment. Furthermore, the absence of well-defined second- and higher-neighbour shells highlights the low condensation degree of the Co species despite the thermal treatment. The modification of the geometry of the Co^{II} coordination polyhedron upon thermal treatment is ascribed to a thermally activated hydrolysis of the hexaaquacobalt(II) complexes that leads to tetrahedral species of the type [Co(OH)₄]²⁻ without condensation to cobalt oxide or hydroxide, as already observed by the authors in silica gels after alkalisation.^[22] This behaviour is quite atypical, since literature reports that the thermal treatment of cobalt(II) nitrate (pure or in the pores of mesoporous oxides) leads to the condensation to the spinel oxide Co₃O₄.^[23,24]

The XANES spectra and the Fourier transform moduli of the EXAFS signals of thermally treated samples that contained various content of Co^{II} ions (1, 6.5 and 19.5 wt%) are reported in Figure 2a and b. All of them are close to those of the 1% Co^{II} 500 °C.

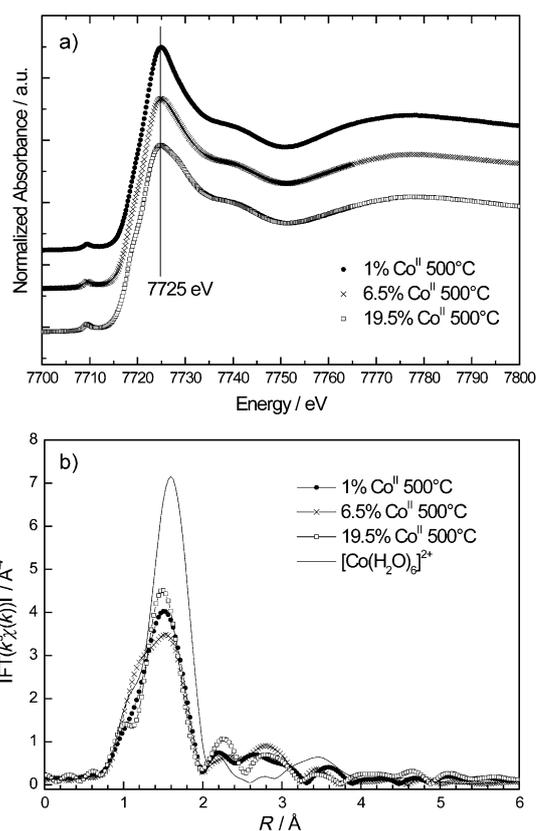


Figure 2. a) Co K-edge XANES spectra of calcined monoliths with different wt% Co contents. b) Moduli of the Fourier transforms of the EXAFS signals of calcined monoliths with different wt% Co contents and the model [Co(H₂O)₆]²⁺ aqueous solution.

The XANES spectra of all the calcined monoliths exhibit an absorption maximum at 7725 eV, thus indicating an oxidation state of +II and a pre-edge peak at 7709 eV that is characteristic of a tetrahedral geometry.

The Fourier transform moduli of the EXAFS signals of the Co^{II}-containing monoliths after thermal treatment (Figure 2b) exhibit one main peak that corresponds to the backscatterer shell of the first neighbours with lower magnitude than the reference octahedral [Co(H₂O)₆]²⁺ and no pronounced further neighbouring shells, which is in line with lowly condensed tetrahedral species. The thermal treatment at 500 °C of all the monoliths leads to deprotonation with modification of the geometry from octahedral to tetrahedral of the Co^{II} species. Lowly condensed species are obtained even with high Co^{II} content.

To better characterise these lowly condensed species and their possible interaction with the silica wall, the EXAFS spectra of the two extreme compounds (1 and 19.5 wt%) were simulated using cobalt orthosilicate α -Co₂SiO₄ as reference. This compound is isostructural to olivine and it is constituted by chains of octahedral Co^{II} cross-linked by SiO₄²⁻ tetrahedra to form two-dimensional layers.^[25] It is worth noting that the first neighbour shell of α -Co₂SiO₄ (Figure 3) is abnormally low for an octahedral compound. This is due to the distortion of the cobalt octahedral in the structure;

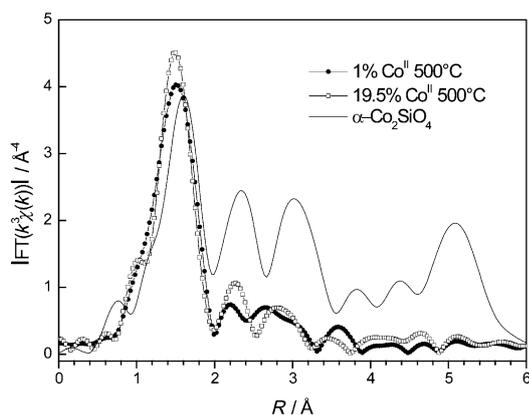


Figure 3. Moduli of the Fourier transforms of the EXAFS signals of calcined monoliths with 1 and 19.5 wt% Co contents and the α - Co_2SiO_4 reference.

actually, the Co–O distances vary from 2.08 and 2.23 Å with a mean value of 2.13 Å.^[25] The Fourier transform moduli of the EXAFS signals of the calcined monoliths show some similarities to the fast Fourier transform (FFT) modulus related to the cobalt olivine (Figure 3). On one hand, all the samples exhibit a first backscatterer shell that corresponds to O atoms with a longer distance for the octahedral cobalt of α - Co_2SiO_4 . On the other hand, the thermally treated monoliths, whatever the cobalt content, exhibit second- and third-neighbour shells at close positions but with lower intensity than those displayed by the α - Co_2SiO_4 reference sample and mainly ascribed to silicium and cobalt second neighbours. Taking into account the known structure of the cobalt silicate, this compound was first used as reference for checking the transferability of the FeFF phase and amplitude phase functions for the Co–Si and Co–Co pairs. Then the filtered EXAFS signals in the R window including the first, second and third coordination shells (R window = 0.9–3.2 Å) for the monoliths were simulated by using the electronic parameters previously determined on the α - Co_2SiO_4 reference (see Figure S3 in the Supporting Information). The similarity of the shape of the filtered EXAFS for both calcined monoliths leads us to use for both samples the same model including the contribution of silicium and cobalt atoms at larger distances like for the α - Co_2SiO_4 reference. The least-squares fitting procedure clearly confirms the formation of tetrahedral species around Co for the 19.5% Co calcined sample with 3.6 ± 0.4 oxygen atoms at 2.01(1) Å (Table 1) and provides evidence of the contributions of silicium and cobalt atoms as longer neighbouring shells.

The Co–Si distances shorter than those found in the α - Co_2SiO_4 reference are consistent with the formation of Co–O–Si bonds with average Co–O distances (2.01 Å) shorter than that encountered in the reference (2.13 Å). The low coordination number found for the Co–Si and pairs, 0.5 ± 0.3 , suggests the formation of lowly condensed fourfold-coordinated species grafted at the surface of the silica pores. Thermal treatment produces the decomposition of the poly-

meric phase and the concurrent deprotonation of the well-dispersed Co^{II} complexes, thereby leading to tetrahedral deprotonated species that could interact with the silica matrix to give lowly condensed species without polymerisation to the corresponding cobalt oxide, even at high cobalt content. It is noteworthy that this transformation is reversible since we previously reported that the initial octahedral Co^{II} species can be recovered by simple impregnation with an acidic aqueous solution.^[22]

Confined precipitation of CoFe PBA in the pores of silica monoliths:

Conventional precipitation of CoFe PBA is obtained by mixing diluted aqueous solutions of cobalt(II) nitrate and potassium ferricyanide. After thermal treatment, our samples constituted a mesoporous silica matrix that contained Co^{II} lowly condensed species homogeneously distributed, some of them probably grafted, at the surface of the pores and therefore fully accessible to any chemical species introduced into the pores by impregnation. Hence the precipitation of CoFe PBA in the pores can be achieved by simple impregnation of the blue silica monoliths with a potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution. Actually, as previously reported,^[22] the tetrahedral deprotonated blue cobalt complex is not reactive towards hexacyanoferrate(III). As already mentioned, the hydroxylation reaction is reversible and the reactive $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex can be easily recovered by impregnation with an acidic aqueous solution.^[22]

It is well known in the chemistry of Prussian blue analogues that when using a divalent cation, such as Co^{II} , and a three negatively charged hexacyanometallate, like $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, two extreme stoichiometries may be obtained, according to the electroneutrality of the solid. A lacunary $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.7n}\text{H}_2\text{O}$ structure can be obtained in which the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ vacancies are filled with water molecules, either coordinated to the Co^{II} cations or zeolitic. Using an excess amount of alkali cation C^{I} can lead to a perfect face-centred cubic (FCC) structure $\text{C}_4\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4n\text{H}_2\text{O}$ in which the C^{I} alkali cations occupy half of the interstitial tetrahedral sites. In intermediate cases, the divalent cation occupies all the FCC sites, whereas the occupation of the octahedral sites varies from 67 to 100% as a function of the amount of alkali cation in the structure. The general chemical formula of one unit cell of CoFe PBA is given by $\text{C}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}n\text{H}_2\text{O}$. When the amount of alkali cation introduced into the 3D structure is well tuned, an electron transfer from Co^{II} to Fe^{III} ions occurs during the synthesis with the formation of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{–Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ (LS = low spin; HS = high spin) pairs, which is mandatory to observe a photomagnetic effect.^[6] These diamagnetic pairs (state 0) can be transformed at low temperature by a photoinduced electron transfer accompanied by a spin-state change of the Co ion into the ferrimagnetic $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{–Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ pairs (state 1). The photoinduced metastable $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{–Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ state has a long lifetime at low temperature^[26] and the initial state can be recovered by heating or by irradiation at a different wavelength.^[1] Hence CoFe PBA formation and prop-

erties strongly depend on the chemical conditions for precipitation. To control PBA chemistry within the mesopores of the monoliths and therefore the electronic properties of the nanocomposites we studied the nanocomposites obtained by following three different impregnation processes (Table 2).

Table 2. Chemical composition of the impregnating aqueous solutions.

Nanocomposite	[K ₃ Fe(CN) ₆] [molL ⁻¹]	[HNO ₃] [molL ⁻¹]	[RbNO ₃] [molL ⁻¹]
1	0.1	–	–
2	0.1	1.1	–
3	0.1	1.1	0.5

Nanocomposite **1** was obtained by impregnation of 1% Co^{II} 500 °C mesoporous monolith with a neutral 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution. The impregnation with an acidic 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution that contained nitric acid (1.1 M) gave nanocomposite **2**. Finally, nanocomposite **3** was synthesised by impregnation with a solution that contained K₃[Fe^{III}(CN)₆] (0.1 M), HNO₃ (1.1 M) and RbNO₃ (0.5 M). In the three cases, the impregnation caused the darkening of the sample, thereby indicating the reaction of the Co^{II} species inside the pores with no precipitate in the suspending medium. After the impregnation step, the monoliths were carefully washed to eliminate all unreacted species.

Elemental analysis (Table 3) of nanocomposite **1** gave a chemical formula that is not in agreement with a neutral three-dimensional CoFe PBA. The amount of [Fe(CN)₆]³⁻ entities in the precipitate was far too weak to be compatible with a neutral 3D PBA compound. The ratios between the Co, Fe, K and Si elements indicated that all the Co ions initially introduced in the sol had precipitated, mainly in the form of potassium salt. Only a weak amount of the cobalt species was reprotonated and treated with [Fe(CN)₆]³⁻ complexes to form some polynuclear complexes. These results are not surprising: the blue tetrahedral hydroxylated Co

Table 3. Elemental analysis and proposed chemical compositions for the nanocomposites.

	Si	Co	Fe	K	Rb	C	N	H
1 exptl [%]	41.00	0.82	0.29	0.52	0	0.43	1.05	0.35
elemental ratios do not correspond to a neutral Prussian blue analogue molar composition Co/Fe/K = 4:1.5:3.8								
2 exptl [%]	38.54	0.78	0.54	<250 ppm	0	0.77	0.77	1.47
2 calcd [%]	39.21	0.79	0.51	132 ppm	0	0.65	0.76	1.50
approximate ^[a] proposed composition: K _{0.1} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{2.7} (SiO ₂) ₄₁₅ (H ₂ O) ₂₂₁								
3 exptl [%]	37.74	0.76	0.56	<250 ppm	0.52	0.88	0.87	1.56
3 calcd [%]	38.44	0.78	0.60	129 ppm	0.51	0.78	0.91	1.59
approximate ^[a] proposed composition: Rb _{1.8} K _{0.1} Co ₄ [Fe(CN) ₆] _{3.3} (SiO ₂) ₄₁₆ (H ₂ O) ₂₄₀								

[a] Silica matrix was considered to be pure SiO₂ in calculation. In fact, synthesised silica after thermal treatment at 500 °C is not fully condensed but does contain some OH residual groups and probably some residual organic carbon.

species were probably negatively charged and the acidity of a neutral aqueous solution was not enough to fully reprotonate all the cobalt species so that the latter precipitated with the most abundant positively charged K⁺ species.

Elemental analysis of nanocomposites **2** and **3** obtained under acidic conditions gave chemical formulas characteristic of 3D PBA. Nanocomposite **2** was constituted by a silica matrix that contained about 2.5 wt% CoFe PBA of the chemical formula K_{0.1}Co₄[Fe(CN)₆]_{2.7}·*n*H₂O. The acidification of the aqueous impregnating solution allowed the rapid reprotonation of the Co^{II} species to form hexaaqua [Co(H₂O)₆]²⁺ complexes, which react with the [Fe(CN)₆]³⁻ entities. The elemental analyses indicate that all the cobalt initially introduced in the sol had been transformed into CoFe PBA. Nanocomposite **3** synthesised in the presence of an excess amount of Rb⁺ cations was constituted by about 4 wt% CoFe PBA of chemical formula Rb_{1.8}K_{0.1}Co₄[Fe(CN)₆]_{3.3}·*n*H₂O. By adding an excess amount of alkali cation in the impregnating solution, it was possible to introduce them into the 3D structure of CoFe PBAs formed in a confined environment.

To confirm the formation of PBA that was deduced from elemental analysis, the electronic and local structure around Co in the nanocomposites was investigated by XAS measurements at the Co K-edge. Figure 4 shows the cobalt K-edge XANES spectra of nanocomposites **1**, **2** and **3** compared to the spectra of two model CoFe PBA compounds, the alkali-cation-free K^I_{0.1}Co^{II}₄[Fe^{III}(CN)₆]_{2.7}·18H₂O (called the CoFe model), which is essentially composed of Co^{II}(HS) ions, and the Rb^I_{1.8}Co^{III}_{3.3}Co^{II}_{0.7}[Fe^{III}(CN)₆]_{3.3}·13H₂O (called the RbCoFe model) that is mainly composed of Co^{III}(LS) ions. The assignment of the main XANES features at the Co K-edge and the analysis of the spectra of the CoFe PBA that contained different amounts of Co^{II}(HS) and Co^{III}(LS) ions have been published elsewhere.^[10] The XANES spectrum of nanocomposite **2** is very similar to the XANES spectrum of CoFe, whereas the XANES spectrum of nanocomposite **3** is very close to the one of RbCoFe. Nanocomposite **2**, which shows a white line with an absorption maximum at 7725 eV, is mainly composed of Co^{II}(HS) ions and

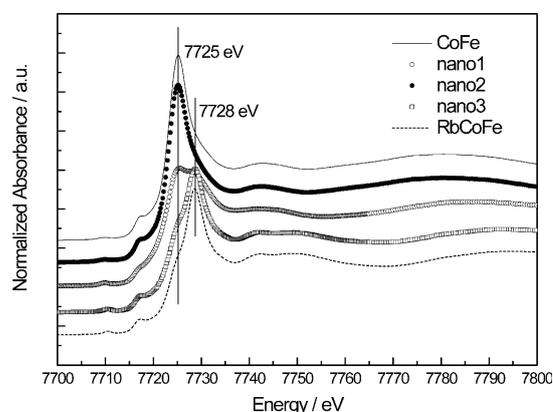


Figure 4. Co K-edge XANES spectra of compounds **1**, **2** and **3** compared to the spectra of the CoFe and RbCoFe models.

nanocomposite **3**, with a white line that presents a main contribution at 7728 eV, is mainly composed of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$. The insertion of Rb^+ cations into the 3D structure of CoFe PBA formed within the pores of the monolith is accompanied by the chemically induced $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ electron transfer, as evidenced for RbCoFe PBA precipitated in aqueous solution. The XANES spectra of nanocomposite **3** and compound RbCoFe display a shoulder at 7725 eV due to remaining Co^{II} ions. The shoulder is more pronounced for nanocomposite **3**, which indicates a slightly higher proportion of Co^{II} ions. Actually, PBA nanoparticles in composite **3** have a higher surface-to-volume ratio than the RbCoFe particles freely precipitated in aqueous solution. Nanocomposite **3** shows more residual Co^{II} ions than RbCoFe (for which it is 17.5% Co^{II} and 82.5% Co^{III}), most likely because superficial Co^{II} is embedded in a different chemical environment than inner Co^{II} , thus preventing the electronic transfer with Fe^{III} to produce Co^{III} cations.^[11] The absorption maximum of nanocomposite **1** is split into two contributions, one located at 7725 eV and the other at 7728 eV, thereby indicating that **1** is composed of a mixture of $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ and $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ ions. As a matter of fact, basic conditions favour $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ electron transfer, even in lowly condensed species (unpublished work).

The moduli of the EXAFS FT of nanocomposites **1**, **2** and **3** and the CoFe and RbCoFe models are reported in Figure 5. The model compounds are crystallised CoFe and RbCoFe 3D PBA. They show three intense contributions that correspond to O atoms (of aqua ligands) and N atoms (of NC ligands) for the first contribution, C atoms (of NC ligands) for the second one and finally Fe atoms for the third one. The distances of the neighbouring shells are features of the different oxidation and spin states of the cobalt ions in the two compounds: RbCoFe is constituted by $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ ions with shorter Co-to-ligand bonds than $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ in the CoFe model. Therefore, all the neighbouring shells are shifted toward shorter distances in RbCoFe than in CoFe model.

Nanocomposite **1** exhibits only two peaks that are attributed to two neighbouring shells around the Co ion, the first one probably composed of O and N atoms and the second

possibly composed of C atoms in some Co-NC-Fe linkages or Co atoms in lowly condensed species. The FT does not show a third contribution, thereby signifying some disorder beyond the second-neighbour shell in the lowly condensed species. The FT of nanocomposite **2** is highly superimposable to the one of the CoFe model: both FT are characteristic of $\text{K}_{0.1}^{\text{I}}\text{Co}_{0.4}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2.7}n\text{H}_2\text{O}$ Prussian blue analogue with three peaks attributed to the three shells around the cobalt that is characteristic of the PBA network. The precipitation of CoFe PBA in the silica matrix by impregnation with an acidic $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution gave an alkali-cation-free PBA without significant electron transfer from Co^{II} to Fe^{III} ions as already mentioned in the XANES analysis. Moreover, the high similarity of the FT of the EXAFS signals of nanocomposite **2** and CoFe model indicates a similar crystallinity in the nanocomposite to that of the model compound. Actually, this formation strategy that consists of the precipitation of CoFe PBA in the silica mesopores gives single-crystal nanoparticles.^[15] Finally, the modulus of the EXAFS FT of nanocomposite **3** is quite similar to the one of the RbCoFe model, with three peaks located at the same positions and which correspond to O and N, C and Fe neighbouring atoms.

Conclusion

In conclusion, this process allows the firmly controlled precipitation of CoFe PBA nanoparticles in the ordered pores of a silica monolith. The cobalt K-edge X-ray absorption spectroscopy study showed several modifications of the coordination polyhedron of the cobalt cations during the formation process. Cobalt cation is initially solubilised in the structuring copolymer as an octahedral complex; thermal treatment induces deprotonation with structural changes towards tetracoordinated complexes with a low degree of condensation and partial grafting onto the silica pore walls; finally, impregnation with an acidic ferricyanide solution induces the precipitation of CoFe PBA nanoparticles and the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ electron transfer to give photomagnetic $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ pairs in the presence of an excess amount of rubidium cation. The understanding of the reactivity of Co^{II} cation is an essential prerequisite for the formation of nanocomposites with optimised properties. Work is currently in progress to study the magnetic and photomagnetic properties of PBA particles formed within silica monoliths with ordered mesopores as a function of their size, shape, mutual organisation and spatial orientation. Moreover, some preliminary results of our group show that this formation strategy can be applied to synthesise different PBAs by the introduction in the silica matrix of transition-metal cations of various natures (Ni^{II} , Fe^{III} and so on) and/or to the impregnation with different cyanometallate complexes to give nanocomposites with various electronic properties. The fabrication of these bulk nanocomposites represents a new step towards the development of bottom-up approaches to build nanodevices.

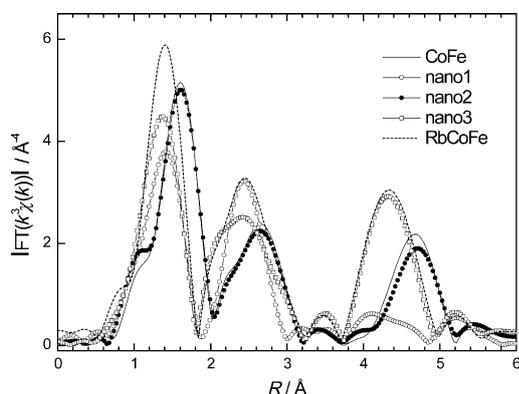


Figure 5. Moduli of the Fourier transforms of the EXAFS signals of nanocomposites **1**, **2**, **3** and the CoFe and RbCoFe models.

Experimental Section

The mesostructured silica monoliths were synthesised using tetramethyl orthosilicate (TMOS) as silica source and an amphiphilic block copolymer poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) with $M_n=5750$ (Pluronic P123) as structure-directing agent. The detailed synthesis of Co^{2+} -containing mesoporous silica monoliths is reported elsewhere.^[16]

Synthesis of CoFe Prussian blue analogue–silica nanocomposites: The CoFe PBA–silica nanocomposites were obtained by confined precipitation of CoFe PBA in the silica monoliths. Nanocomposites were synthesised by impregnation of thermally treated Co^{2+} -containing mesoporous monoliths with a 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution that contained (or did not) nitric acid and rubidium nitrate over two minutes. The impregnation was accompanied by the darkening of the sample, which indicated the precipitation of the CoFe PBA inside the pores. The final product was washed three times with water to eliminate residual ions and then dried at room temperature.

Materials: Co K-edge XAS data were recorded using the SAMBA beamline at SOLEIL (Saint Aubin, France).^[27] A cylindrically bendable Pd-coated mirror was used for collimating the beam at the entrance of the fixed exit sagittally focusing the Si(220) double crystal monochromator. A second cylindrically bent Pd-coated mirror was used to focus the beam vertically at the sample position. The grazing incidence of the white and monochromatic beams on both mirrors was set to 6.5 mrad, thereby ensuring an efficient harmonic rejection. Data were recorded in transmission by using ionisation chambers filled with an N_2/He gas mixture. The energy calibration was checked by simultaneously recording the spectra of the samples and a Co foil by using a three-ionisation-chamber recording mode. The Co edge energy at 7709 eV was fixed at the first inflection point of the metallic foil. Samples were ground and homogeneously dispersed in a cellulose pellet. Data were collected in k scans up to 15 \AA^{-1} ($E_0=7709 \text{ eV}$) with a constant k step of 0.05 \AA^{-1} , and for a XANES spectrum recorded with an energy step of 0.2 and 0.5 eV in the 7695–7765 eV and 7765–7830 eV energy ranges, respectively. Analysis of the EXAFS data was performed by using the Athena and Artemis graphical interface programs.^[28] After background subtraction and normalisation, the EXAFS signal was Fourier transformed over the 2.3–11.8 \AA^{-1} k range. The $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex in aqueous solution and the $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ compound were used as references for checking the transferability of the FeFF6 phase and amplitude for the Co–O and the Co–Si or Co–Co pairs, respectively. The filtered $k^2\chi(k)$ EXAFS signals (over a 0.9–3.2 \AA R range) for monoliths that contained cobalt were simulated by using the S_0^2 factor and k -scaling E_0 parameter fixed at the values already determined on both references ($S_0^2=0.96$ and $E_0=(7719.9\pm 1.2) \text{ eV}$). The fit quality was determined by the EXAFS reliability factor R_p , which measures the relative misfit with respect to the data.

Elemental analysis of Si, Co, Fe, C, N, H, K, H and Rb was performed at the analysis facility of the CNRS in Solaize, France. For each compound, a chemical formula that takes into account the weight percentage of each element, the electroneutrality and the chemistry of the systems is proposed.

UV-visible spectra of the Co^{II} -containing silica mulled nanocomposites were recorded at room temperature over the 300–800 nm range by using a UV-visible-NIR spectrometer (Varian Cary 5000) equipped with an internal diffusion reflectance accessory (DRA 2500).

Acknowledgements

This research was supported by the French Government through the ANR “Blue Memory” (ANR-06-BLAN-0083) and the European Community through MAGMANet NoE (NMP3-CT-2005-515767).

- [1] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704–705.
- [2] A. Dei, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1184–1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1160–1163.
- [3] S. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro; K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 81–84; K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 81–84.
- [4] E. Coronado, M. C. Giménez-López, T. Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Alfredo Segura, V. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15519–15532.
- [5] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15049–15054.
- [6] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3302–3305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3238–3241.
- [7] D. M. Pajeroski, M. J. Andrus, J. E. Gardner, E. S. Knowles, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4058–4059.
- [8] S. Lepoutre, D. Grosso, C. Sanchez, G. Fornasieri, E. Rivière, A. Bleuzen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3992–3996.
- [9] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405–4412.
- [10] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648–6652.
- [11] V. Escax, G. Champion, M.-A. Arrio, M. Zacchigna, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4876–4879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4798–4801.
- [12] J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11552–11559.
- [13] I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 064420.
- [14] D. A. Pejaković, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1994–1997.
- [15] G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Rivière, A. Bleuzen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8061–8063.
- [16] P. Durand, G. Fornasieri, C. Baumier, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, A. Bleuzen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9348–9354.
- [17] V. Briois, C. Cartier, M. Momenteau, P. Maillard, J. Zarembowitch, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, P. Thuery, M. Verdager, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1989**, *86*, 7–8, 1623–1634.
- [18] T. Vrålstad, W. R. Glomm, M. Rønning, H. Dathe, A. Jentys, J. A. Lercher, G. Øye, M. Stöcker, J. Sjöblom, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5386–5394.
- [19] T. Vrålstad, G. Øye, M. Rønning, W. R. Glomm, M. Stöcker, J. Sjöblom, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 291–300.
- [20] R. Trujillano, F. Villain, C. Louis, J.-F. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7152–7164.
- [21] O. Çelik, O. Dag, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3915–3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3799–3803.
- [22] G. Fornasieri, A. Bleuzen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7864–7866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7750–7752.
- [23] C. Ehrhardt, M. Gjikaj, W. Brockner, *Thermochim. Acta* **2005**, *432*, 36–40.
- [24] G. Ortega-Zarzosa, C. Araujo-Andrade, M. E. Compéan-Jasso, J. R. Martínez, F. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *24*, 23–29.
- [25] N. Morimoto, M. Tokonami, M. Watanabe, K. Koto, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 475–485.
- [26] R. Le Bris, J.-D. Cafun, C. Mathonière, A. Bleuzen, J.-F. Létard, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1255–1261.
- [27] V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, F. Villain, *UVX 2010 EDP Sciences*, **2011**, 41.
- [28] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.

Received: September 6, 2011
Published online: January 25, 2012

Article

Elaboration of Prussian Blue Analogue/Silica Nanocomposites: Towards Tailor-Made Nano-Scale Electronic Devices

Giulia Fornasieri¹, Merwen Aouadi¹, Emilie Delahaye¹, Patricia Beaunier²,
Dominique Durand³, Eric Rivière¹, Pierre-Antoine Albouy⁴, François Brisset⁵ and
Anne Bleuzen^{1,*}

¹ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay—Equipe de Chimie Inorganique, UMR 8182, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France; E-Mails: giulia.fornasieri@u-psud.fr (G.F.); merwen.aouadi@u-psud.fr (M.A.); emilie.delahaye@u-psud.fr (E.D.); eric.riviere@u-psud.fr (E.R.)

² Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197, CNRS, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Ivry 94200, France; E-Mail: patricia.beaunier@upmc.fr

³ Institut Biochimie et Biophysique Moléculaire et Cellulaire, UMR 8619, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France; E-Mail: dominique.durand@u-psud.fr

⁴ Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France; E-Mail: pierre-antoine.albouy@u-psud.fr

⁵ Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay—Service de Microscopie Electronique, UMR 8182, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France; E-Mail: francois.brisset@u-psud.fr

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: anne.bleuzen@u-psud.fr; Tel.: +33-169153207; Fax: +33-169154754.

Received: 19 January 2012; in revised form: 20 February 2012 / Accepted: 20 February 2012 / Published: 5 March 2012

Abstract: The research of new molecular materials able to replace classical solid materials in electronics has attracted growing attention over the past decade. Among these compounds photoswitchable Prussian blue analogues (PBA) are particularly interesting for the elaboration of new optical memories. However these coordination polymers are generally synthesised as insoluble powders that cannot be integrated into a real device. Hence their successful integration into real applications depends on an additional processing step. Nanostructured oxides elaborated by sol-gel chemistry combined with surfactant micelle templating can be used as nanoreactors to confine PBA precipitation and organize the functional nano-objects in the three dimensions of space. In this work we present the elaboration of different CoFe PBA/silica nanocomposites. Our synthetic procedure fully controls the synthesis of PBA in the porosity of the silica matrix from the

insertion of the precursors up to the formation of the photomagnetic compound. We present results on systems from the simplest to the most elaborate: from disordered xerogels to ordered nanostructured films passing through mesoporous monoliths.

Keywords: Prussian blue analogue; mesoporous silica; confined precipitation; photomagnetism; sol-gel

1. Introduction

Prussian blue analogues (PBA) are cyano-bridged coordination polymers that have attracted growing attention over the past decades because of their multiple electronic properties (magnetic, photomagnetic, electrochemical). Among these compounds photomagnetic PBA [1], *i.e.*, compounds of which the magnetic properties change following an irradiation, are particularly interesting for the development of new electronic devices such as optical memories. At present, several works report on the study of the properties of these photoswitchable Prussian blue analogues constituted by different bimetallic pairs (CoFe [1–6], MnFe [7–9], FeCr [10–12]), and exhibiting electronic structure changes induced by different external stimuli (light [1,13–15], temperature [3,16,17], pressure [12,18–21]). The chemical and physical properties of these molecular materials depend on their size, shape and spatial organization. Hence the control of these parameters and the study of their effects on the properties is a prerequisite for future applications.

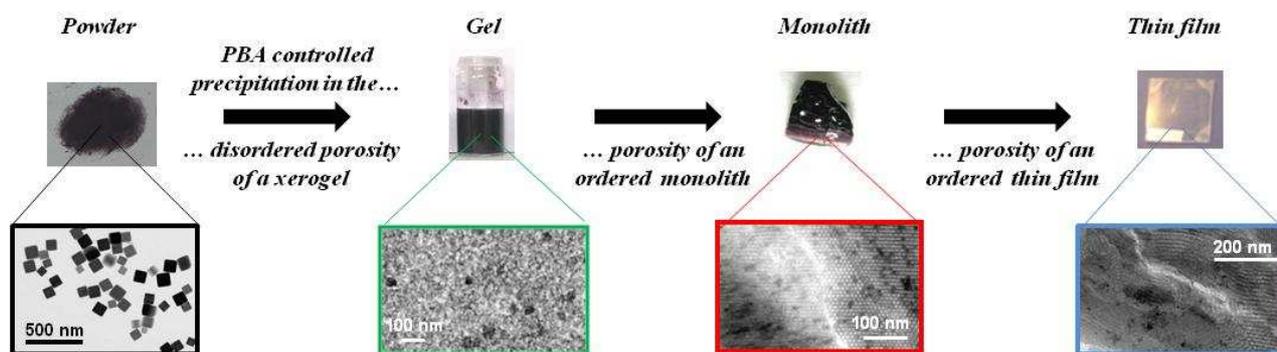
Up to now several works have reported on the control of the size of PBA particles. Coprecipitation in aqueous solutions with controlled synthetic conditions can lead to nanosized particles [22]. Moreover several synthetic confining media have been considered: reverse micelle [23–25], periphery of direct miniemulsion [26,27], polymers [28–31] or biopolymers [32,33], ionic liquids [34], alumina membranes [35,36], silica xerogels [37] or mesostructured silicas [38–40].

Nevertheless the elaboration of real devices based on the photoswitchable properties of these compounds requires a processing step leading to a macroscopic material constituted by ordered arrays of nanoparticles. In order to assemble and organize these functional objects, solid matrices that exhibit well-defined pore size, pore shape and pore organization, and that can also be deposited onto various substrates, are particularly suited. Nanostructured silica, elaborated by sol-gel chemistry combined with surfactant templating, combine all these capabilities. We therefore decided to use these silica matrices as hard templates to process photomagnetic PBAs.

However, only a few works report the elaboration of Prussian blue analogues within the porosity of mesoporous silica. The precipitation of Prussian blue analogue involves substitution of the water molecules of a hexa-aqua metallic complex $[M(H_2O)_6]^{z+}$ by $[M'(CN)_6]^{q-}$ anions. This reaction is so fast that the introduction of both reactive precursors within the nanoreactors generally leads to uncontrolled precipitation and pore obstruction. Thus, our first attempts to precipitate CoFe PBA within the porosity of ordered mesoporous silica powders systematically ended with PBA external precipitation. In order to overcome this major limitation, we have developed a step-by-step approach in order to take full advantage of the exceptional processing flexibility inherent in nanostructured oxide sol-gel chemistry to process PBAs.

In this work we report the step-by-step approach, which led us to progressively control the precipitation of CoFe Prussian blue analogue first in the disordered porosity of xerogels, then in the porosity of ordered mesoporous silica monoliths and finally in the ordered mesoporosity of thin films (Figure 1). The reported strategy can be easily adapted to the elaboration of various Prussian blue analogues or derivatives.

Figure 1. Illustration of the step-by-step approach for Prussian blue analogues (PBAs) processing.



The simultaneous control of the structure of the nanocomposite at different scales (nano-, micro- and millimetric) necessitates a good understanding of the reactivity of all the components of the system. The keystone of the entire process is cobalt cation chemistry in a complex medium containing several interactive species: acid or base catalysed silica sol, cobalt cations and $\text{Fe}(\text{CN})_6$ entities and structuring agents. Understanding of the reactivity of the cobalt(II) species allowed us to elaborate an original synthetic strategy towards PBA-silica nanocomposites with full control of the morphology, the chemical composition (and the spatial organization for the ordered silica) of CoFe PBA nanoparticles.

2. Results and Discussion

2.1. Controlled Precipitation of CoFe PBA within the Disordered Porosity of Silica (Xero)Gels

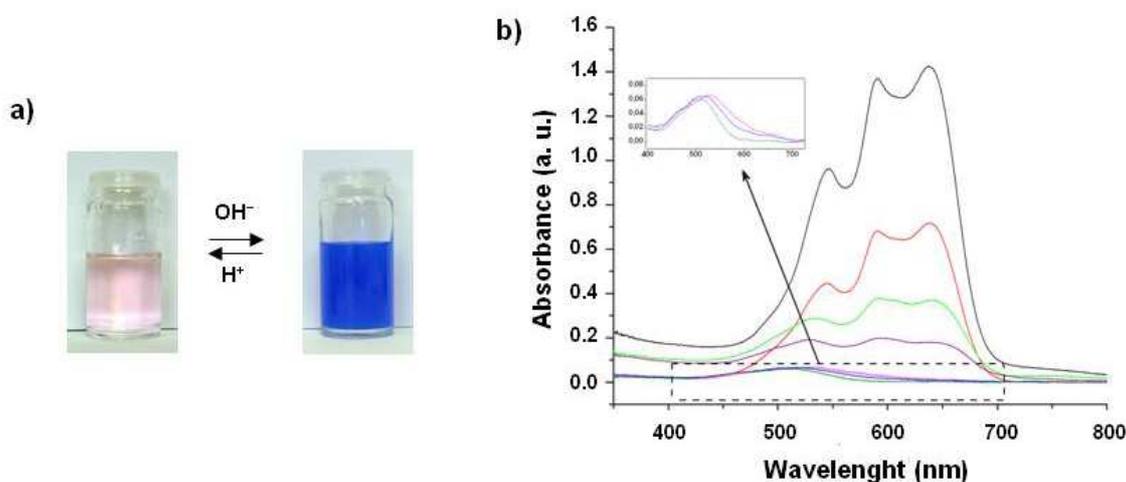
CoFe PBA/silica nanocomposites are obtained by controlled precipitation of CoFe PBA nanoparticles in the pores of silica xerogel [41].

The elaboration of the nanocomposite involves two distinct condensation processes: precipitation of CoFe PBA and polymerization of silica. Precipitation of CoFe PBA involves substitution of the water molecules of the hexa-aquacobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ by $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions [5]. Given the lability of the hexa-aquacobalt(II) complex (the water-exchange rate constant for $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ at 298 K is $k = 3.18 \times 10^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [42]), the precipitation of CoFe PBA can be considered as instantaneous compared to the polymerization reactions of the silica matrix. The silica gel is obtained by hydrolysis-condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS); such reactions are very slow at neutral pH but can be catalysed by addition of an acid or a base. The acid catalysis is less effective but produces a polymeric gel with nanometer-sized pores. On the other hand the basic polymerization is faster but generates a particulate gel with larger pores that are less effective to confine PBA precipitation. The two-step acid-base catalysed process is therefore a good compromise to obtain a faster polymerization rate and a smaller porosity [43]. The silica polymerization rate is nevertheless still much slower than

CoFe PBA precipitation, therefore the direct incorporation of CoFe PBA precursors in a silica host most often results in phase segregation between the silica gel and the CoFe PBA precipitate. Confined precipitation of the CoFe PBA in the pores of the silica matrix can be obtained by the simultaneous control of both condensation processes.

The CoFe PBA precursors were first separately introduced into the silica matrix prepared by the two-step acid-base catalysed process and then the gel and xerogel phases were characterised. Addition of basic potassium hexacyanoferrate(III) solution to the prehydrolyzed silica sol gave an opaque yellow gel, due to the precipitation of $K_3[Fe(CN)_6]$, which is only partially soluble in the medium. Addition of Co(II) nitrate to the prehydrolyzed acidic sol ($pH \approx 2$) resulted in a pink coloration of the sol (Figure 2a). Subsequent addition of a 2 M aqueous NaOH solution to the cobalt(II)-containing sol ($pH \approx 9$) was accompanied by an instantaneous color change of the sol from pink to deep blue (Figure 2a), followed by gelation of the sol. The spectrum of the pink sol (Figure 2b) shows a band in the visible range assigned to the ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ transition (515 nm) which is the absorption signature of the octahedral $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ complex. The spectrum of the blue sol (Figure 2b) shows a strong absorption in the visible range and a multiple band (585 nm) assigned to the ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ transition of a Co(II) ion in a tetrahedral environment. This spectrum can be attributed to a Co(II) complex similar to $[Co(OH)_4]^{2-}$ that is obtained by hydroxylation of the hexa-aquacobalt(II) complex in strongly basic medium. The low electrophilicity of the cobalt atoms in the tetrahedral species and their homogenous dispersion in the silica matrix prevent condensation reactions leading to the corresponding cobalt hydroxide and/or oxide phases. It is important to note that the formation of this tetrahedral Co(II) complex upon increasing the pH is reversible. Thus, acidification of the blue gel makes it turn light pink again with an absorption spectrum characteristic of the $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ complex.

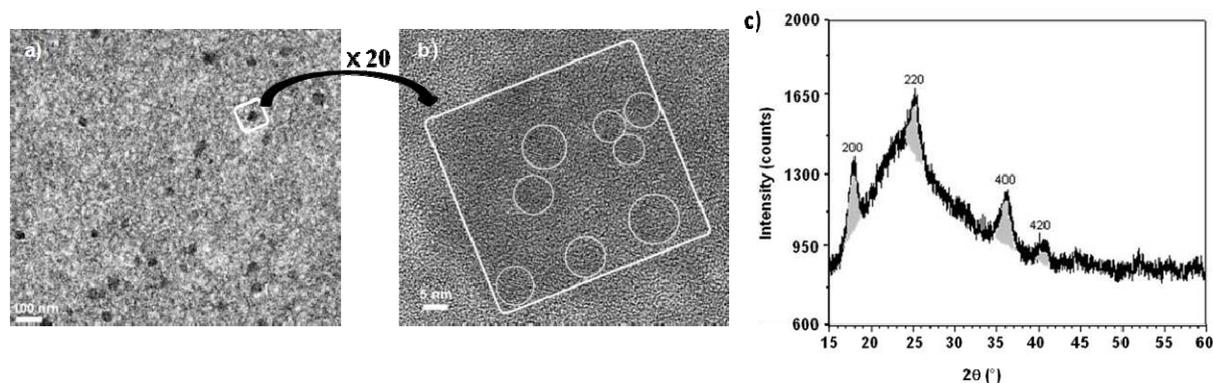
Figure 2. (a) Photos of the Co(II)-containing silica sols in an acidic (left) and basic (right) medium (sols and gels have the same appearance); (b) UV-Visible spectra of the Co(II)-containing silica gels obtained after addition of NaOH aqueous solutions with different concentrations 0 M (dark green), 0.1 M (blue), 0.2 M (violet), 0.3 M (purple), 0.4 M (green), 0.5 M (red), 1 M (black)).



Addition of a solution of $K_3[Fe(CN)_6]$ to the blue Co(II)-containing sol gives a green sol, which leads to a gel (or a xerogel). The green color suggests that the two species did not react together, as

confirmed by the FTIR absorption band at 2116 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of a terminal CN^- anion bonded to Fe(III) ion. The tetrahedral hydroxylated Co(II) complex does not react with the CN^- nucleophilic species of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ complexes, probably because of the low electrophilicity of the Co(II) ion and the negative charge borne by the blue basic species. Hence it is possible to introduce the CoFe PBA precursors without precipitation of the corresponding PBA during silica polymerization. Once the silica network has formed, precipitation of PBA can be simply triggered by adding an acidic solution to the medium. Indeed, acidification of the green (xero)gel with an aqueous HNO_3 solution transforms the basic tetrahedral Co(II) complex into the reactive cationic $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex. Actually the acidification of the green (xero)gel is accompanied by an instantaneous color change to reddish-brown, which is evidence of the precipitation of CoFe PBA in the (xero)gel porosity. The presence of a large excess of Rb^+ cations in the HNO_3 solution leads to the formation of a violet RbCoFe PBA, containing a significant amount of alkali-metal cations stabilizing the Co(III)-Fe(II) diamagnetic photoswitchable pairs [5]. The FTIR spectrum of the nanocomposite confirms the oxidation states of the metallic ions. Thus, in addition to the signals of the silica matrix, a broad absorption band, centered at 2125 cm^{-1} with a shoulder at lower energy, is present. This signal can be attributed to the envelopement of two contributions: the stretching vibration of the majority of bridging cyanides in the Co(III)-NC-Fe(II) environment together with some in the Co(II)-NC-Fe(II) environment. The X-ray powder diffraction pattern confirms the face centered structure typical of a Prussian blue analogue with a cell parameter value of $a = 9.97 \pm 0.05\text{ \AA}$ compatible with a majority of low spin Co(III) ions (Figure 3c) [5]. Elemental analysis of an as-synthesized nanocomposite gives the following chemical formula: $\text{Rb}_{2.3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.4}(\text{SiO}_2)_{842}(\text{H}_2\text{O})_{374}$.

Figure 3. (a) Transmission electron microscopy (TEM) image of the RbCoFe PBA/silica xerogel nanocomposite (microtomed sample); (b) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of one RbCoFe PBA/nanoparticle (microtomed sample). The white square surrounds one PBA aggregate and the circles inside on figure b indicate the crystallographic domains; (c) XRD pattern of the RbCoFe PBA/silica xerogel nanocomposite ($\text{Cu K}\alpha_1 = 0.1540598\text{ nm}$).



The nanocomposite is constituted of PBA nanoparticles homogeneously dispersed in the matrix, as shown by transmission electron microscopy (TEM) images of microtomed samples. These nanoparticles are about $40 \pm 12\text{ nm}$ in diameter (Figure 3a). They are constituted by the assembly of

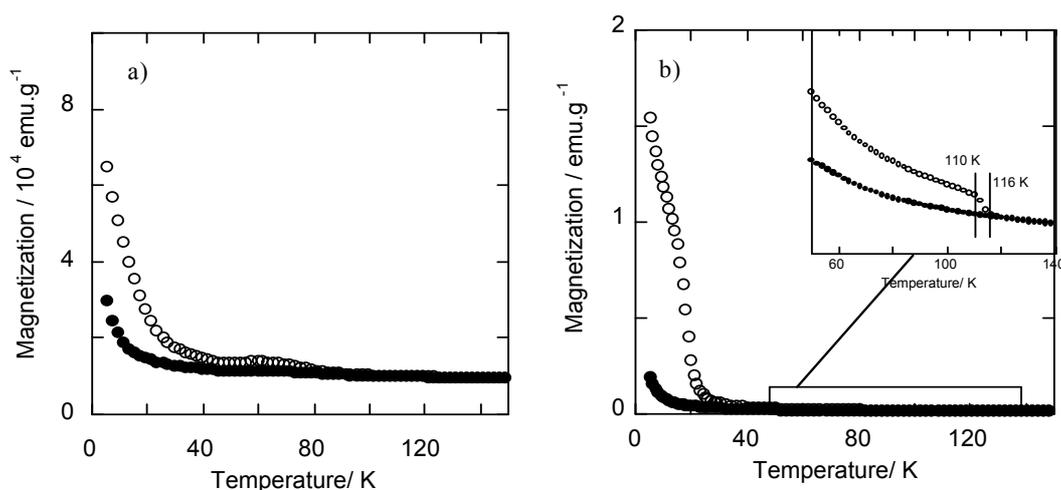
several crystallographic domains, each of about 8 nm, as supported by high resolution TEM image (Figure 3b).

The Prussian blue analogue of formula $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ freely precipitated in aqueous solution, named bulk RbCoFe PBA, shows a remarkable photomagnetic effect. Irradiation of the compound with visible light at low temperature results in an electronic transfer that transforms the Co(III)-Fe(II) diamagnetic pairs into Co(II)-Fe(III) magnetic pairs with a net increase of the magnetization of the material. This state is metastable and heating above the relaxation temperature (110 K) leads back to the fundamental state [5].

An analogous photomagnetic effect was also verified for the nanoparticles precipitated in the silica matrix (Figure 4a). Thus, irradiation of RbCoFe PBA/silica nanocomposite with a red laser at 10 K results in an increase in magnetization, which can be erased by heating up to 100 K.

The bulk RbCoFe PBA, shows a ferrimagnetic behaviour, with a T_c of 21 K, after irradiation (Figure 4b). This magnetic ordering temperature is not detectable for the RbCoFe PBA/silica nanocomposite, probably because of the nanometric size of the crystallographic domains.

Figure 4. Magnetization curves for (a) the RbCoFe PBA/silica nanocomposite and (b) the bulk RbCoFe PBA before (●) and after (○) irradiation.



2.2. Controlled Precipitation of CoFe PBA within the Porosity of Nanostructured Silica Monoliths

The confined precipitation of the Prussian blue analogue in the pores of a mesostructured silica monolith yields nanocomposites containing PBA nanosized single crystals (~ 5 nm) with a tridimensional organization [44].

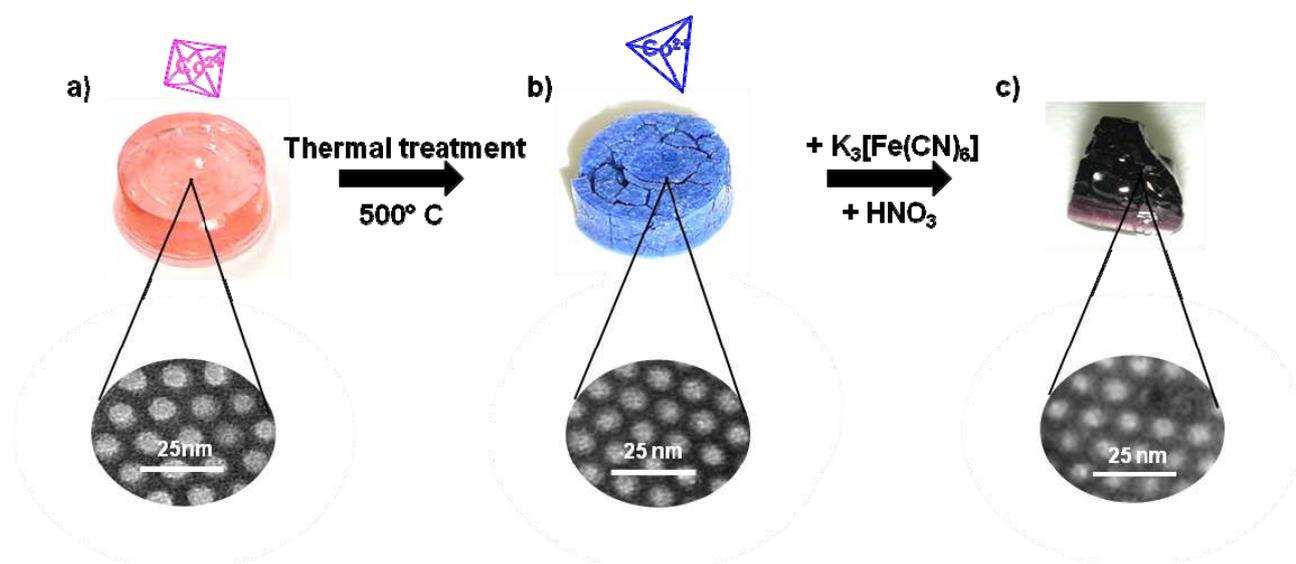
The elaboration process consists in the synthesis of a Co(II)-containing mesoporous silica monolith followed by the impregnation with an acidic hexacyanoferrate(III) solution to precipitate the CoFe Prussian blue analogue inside the pores. The use of a silica monolith, with a small external surface/volume surface ratio, instead of micrometric powder effectively confines the precipitation of PBA inside the pores, without diffusion of precursors to the surroundings and formation of PBA on the silica surface or in the impregnation medium. Moreover the chemistry of mesoporous silica monoliths is very versatile, monoliths with different mesostructures and different cobalt contents can be

synthesized allowing the elaboration of nanocomposites containing CoFe PBA particles with different morphologies (particles, wires, lamellae or tridimensional replica) [45].

We present here the results on monoliths with a 2D-hexagonal porosity but this method can be extended to other tridimensional organizations (3D-cubic, lamellar) [46].

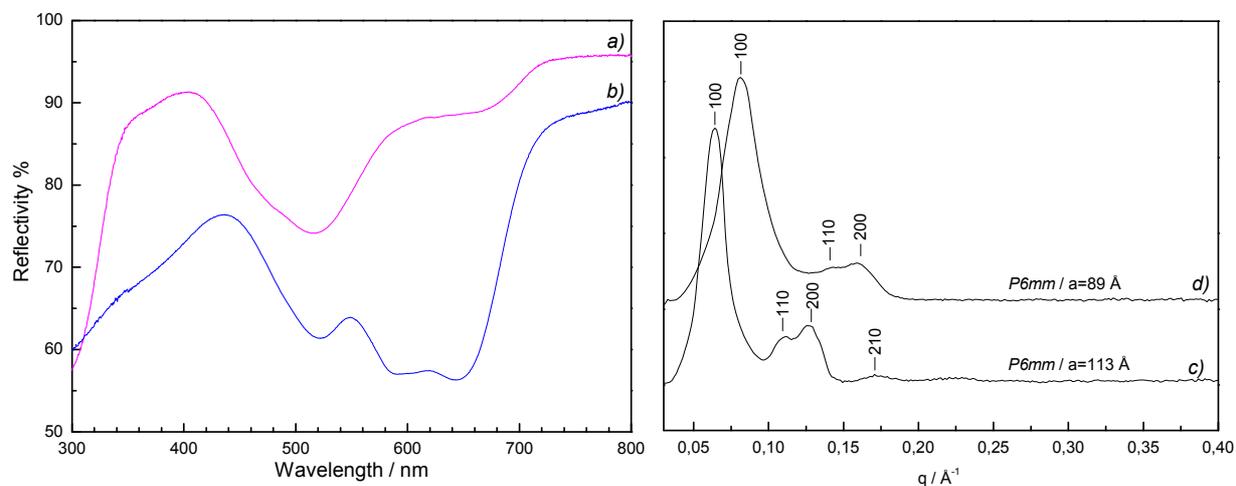
Mesoporous Co(II)-containing silica monoliths were fabricated by adapting the synthetic procedure reported by El Safty that makes use of instantly preformed liquid crystalline phases in bulk lyotropic systems to obtain ordered mesoporous sol-gel silica monoliths [47]. The synthetic procedure begins with the solubilisation of the triblock copolymer Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) with tetramethyl orthosilicate (TMOS), followed by the addition of an aqueous acidified solution of cobalt(II) nitrate to quickly achieve the liquid crystal phase and promote the polymerization of TMOS around the 2D-hexagonal lyotropic assembly of the copolymer. The product of silica polymerization is a Co(II)-containing pink glassy silica-copolymer monolith (Figure 5a) with a 2D-hexagonal P6mm nanostructuration (cell parameter value $a = 113 \text{ \AA}$). The UV-visible spectrum (Figure 6a) is similar to the spectrum of the pink sol reported in §2.1 and is the signature of the octahedral $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex.

Figure 5. Photographs of (a) the Co(II)-containing silica copolymer monolith, (b) the Co(II)-containing silica mesoporous monolith obtained after thermal treatment, and (c) the ordered CoFe PBA/silica nanocomposite after impregnation with an acidic solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Elimination of the templating agent is a necessary step to liberate the porosity before impregnation. To preserve the integrity of the monolith, ethanol extraction is generally preferred to remove the surfactant. In this case, the treatment with ethanol vapours in a Soxhlet extractor led to the bleaching of the monolith and a pink Pluronic P123 and cobalt(II) nitrate ethanolic extracting solution. Hence extraction is not suitable to liberate the porosity and obtain a Co(II)-containing mesoporous silica monolith. Nevertheless, this experience suggests that cobalt(II) ions are not incorporated in the silica walls but are in interaction with the polyether polymer and would be accessible after elimination of the templating agent by thermal degradation.

Figure 6. On the left UV-visible spectra of the Co(II)-containing silica monoliths (a) before and (b) after thermal treatment at 500 °C. On the right, small angle XRD patterns of the Co(II)-containing silica monoliths (c) before and (d) after thermal treatment at 500 °C.

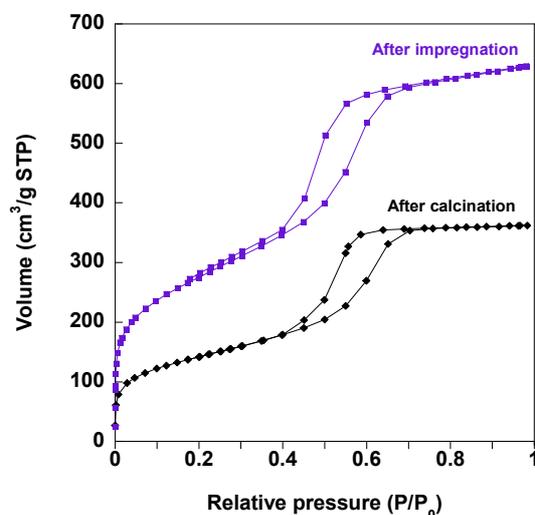


The structuring agent was then removed by calcination at 500 °C in air. During thermal treatment the monolith cracked into some sub-centimeter size fragments and their colour changed from pink to blue (Figure 5b). Small angle X-ray diffraction patterns showed a shift towards higher q values indicating a lattice contraction of the condensed silica phase (cell parameter value $a = 89 \text{ \AA}$) accompanied by a slight enlargement of the peaks due to a slight loss of organization but preservation of the 2D-hexagonal organization (Figure 6, curves c and d). The UV-visible spectrum (Figure 6, curve b) of the blue calcined monolith is typical of a tetrahedral Co(II) ion.

The modification of the coordination sphere geometry of the Co(II) cation is due to the thermohydrolysis of the hexa-aquacobalt(II) complex giving a tetrahedral monomer [48] as already reported for silica gel after alkalization. As already seen for the basic gel (Section 2.1) the tetrahedral complex is unreactive towards ferricyanide but the reactive $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ species can be recovered by impregnation with an acidic solution. The impregnation of the blue monolith with ferricyanide acidic solution leads to the precipitation of CoFe Prussian blue analogue inside the pores (Figure 5c).

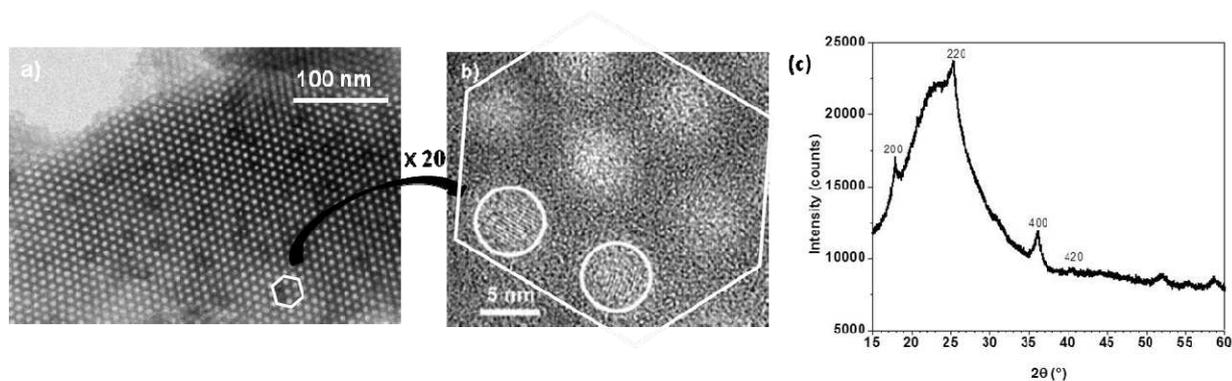
Porosity of calcined monoliths before and after impregnation was studied by nitrogen adsorption-desorption isotherms. The calcined monoliths containing 2% of Co(II) ions exhibit an isotherm of type IV which is associated with capillary condensation and desorption taking place in mesopores (Figure 7). This compound shows clear type H_1 hysteresis loops that are related to uniform open-ended cylindrical mesopores. As expected, the amount of adsorbed nitrogen, *i.e.*, the porous volume, as well as the BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface is reduced after impregnation with ferricyanide solution and precipitation of CoFe PBA particles inside the pores (Figure 7). The total pore volume calculated at $P/P_0 = 0.98$ is of $0.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ before and after the impregnation respectively, which indicates partial plugging of the pores by the precipitated PBA particles. No change in the isotherm type is observed after impregnation proving that the geometry of the pores is preserved.

Figure 7. N₂ adsorption/desorption isotherms of the monoliths containing 2% wt of Co(II) ions after thermal treatment at 500 °C (black curve) and after impregnation in an acidic solution of K₃[Fe(CN)₆] (violet curve).



Transmission electron microscopy (TEM) images of the nanocomposites show PBA nanoparticles as dark regions inside the pores (Figure 8a). High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images (Figure 8b) show in the 2D-hexagonal mesoporosity of the silica monolith single-crystal nanoparticles with averaged measured lattice planes spacing (0.363 ± 0.004 nm, 0.300 ± 0.004 nm, 0.250 ± 0.004 nm and 0.220 ± 0.004 nm) consistent with the (220), (222), (400) and (422) *d*-spacings of RbCoFe PBA. The PBA precipitation is confirmed by the XRD pattern of the nanocomposite (Figure 8c) showing the diffraction lines characteristic of PBAs.

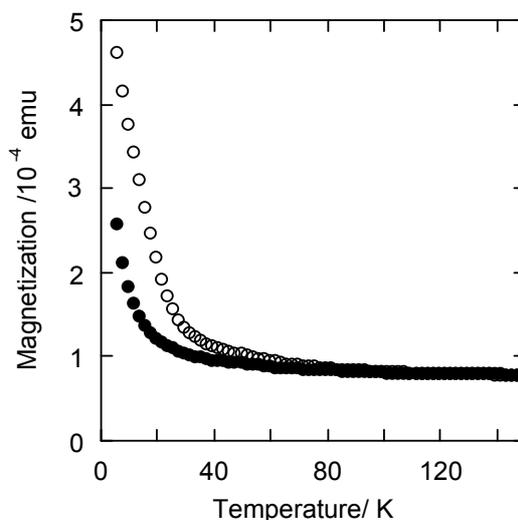
Figure 8. (a) TEM micrograph of the RbCoFe PBA/silica monolith nanocomposite (transverse section of microtomed sample); (b) HRTEM micrograph of the same nanocomposite. White circles surround the RbCoFe PBA single crystalline nanoparticles; (c) XRD pattern of the RbCoFe PBA/silica monolith nanocomposite ($\text{Cu K}\alpha_1 = 0.1540598$ nm).



The magnetization curves of the RbCoFe PBA/silica nanocomposite before and after irradiation with a red laser at 10 K show that the nanocomposite exhibits a photomagnetic effect (Figure 9). Its photomagnetic properties are different from those of bulk RbCoFe PBA of the same stoichiometry

(Figure 3b). The irradiation of RbCoFe PBA produces an increase in magnetization due to a photo-induced electron transfer from Fe(II) to Co(III) transforming the diamagnetic Co(III)-Fe(II) pairs into the magnetic Co(II)-Fe(III) ones. At 5 K, the magnetization is multiplied by 10 in the bulk compound after irradiation whereas it is only multiplied by 2 in the nanocomposite. This difference is due to particle size reduction in the nanocomposite accompanied by a loss of magnetic ordering temperature in the photo-induced metastable state but, as for the xerogel, the electron transfer is totally preserved even in particles of 5 nm in diameter.

Figure 9. Temperature dependence of the magnetization before (●) and after (○) irradiation ($T = 10$ K $\lambda = 642$ nm, $P = 15$ mW·cm⁻²) of RbCoFe PBA/silica nanocomposite.



2.3. Controlled Precipitation of CoFe PBA within the Porosity of Nanostructured Silica Thin Films

The synthetic strategy described in Section 2.2 has been adapted to the elaboration of silica nanostructured thin films containing CoFe PBA nanoparticles.

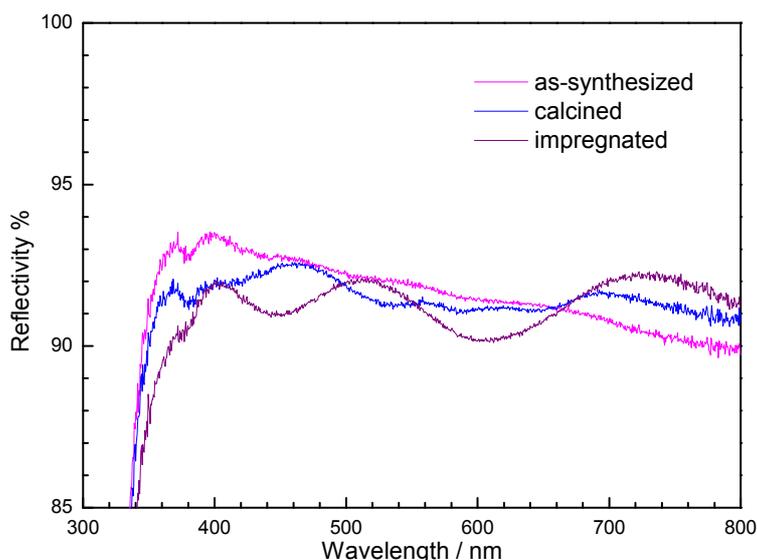
The initial Co(II)-containing mesoporous silica film is prepared by spin-coating of a silica sol, containing Co(II) cations and the block copolymer Pluronic P123, on glass substrates. The synthetic procedure to prepare the sol had to be adapted from the one giving Co(II)-containing silica monoliths. Actually, the high viscosity of the silica sols, prepared for the elaboration of the monoliths, prevents the formation of a homogenous film. In order to obtain a more liquid sol to produce nanostructured silica films through the evaporation-induced self-assembly (EISA) approach, the formulation and synthetic conditions presented in §2.2 were modified by adding methanol and ageing for one hour.

The self-assembly leading to the mesostructuration of the film occurs during spin-coating through the EISA approach. Both templating agents and inorganic precursors are cooperatively self-assembled at the surface of the substrate by evaporation of the solvent that initially solubilised all the components. The films deposited on the glass substrate appear continuous and show a good optical quality.

As presented in Section 2.2 the templating agent was eliminated to liberate the porosity by a thermal treatment at 500 °C in air. After calcination the film appears still crack-free and adheres well to the support. The appearance of a light blue colour suggests a geometry change of the Co(II) coordination polyhedron from octahedral to tetrahedral by thermally activated hydrolysis of the hexa-aquacobalt(II)

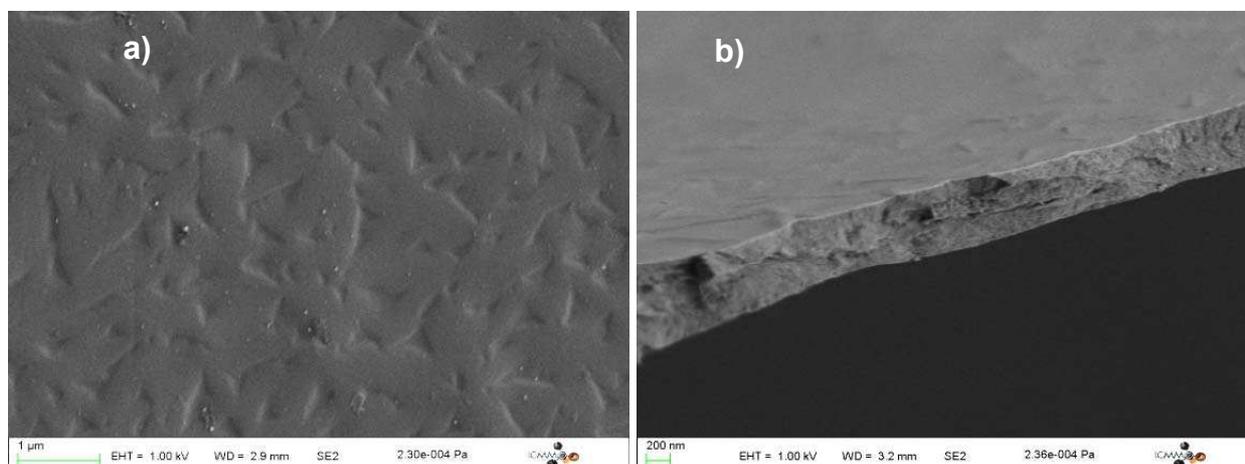
complex. The reflectance UV-visible spectra of the as-synthesized film and the film after thermal treatment are shown in Figure 10. The spectrum of the as-synthesized film shows absorption bands of very weak intensity. The hardly detectable band around 520 nm is the signature of the octahedral $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex. The spectrum of the calcined film shows a more pronounced multiple band centred around 585 nm, confirming the presence of tetrahedral $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ -like complex.

Figure 10. UV-visible spectra of the Co(II)-containing silica films: (a) as-synthesized; (b) after thermal treatment at 500 °C; (c) after impregnation with the ferricyanide acidic solution.



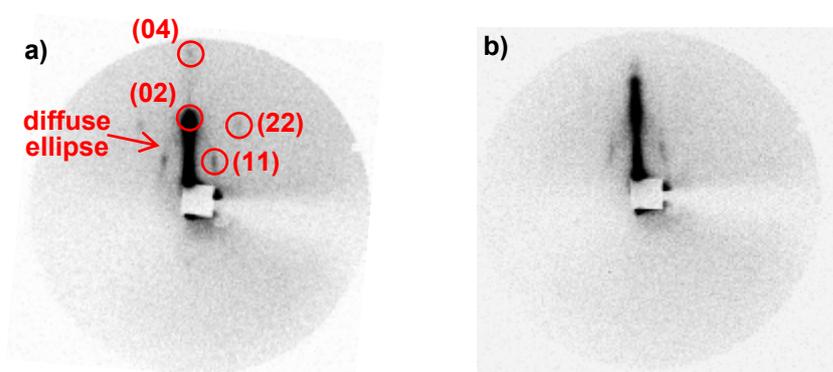
The scanning electron microscopy (SEM) images of the calcined Co(II)-containing silica films are shown in Figure 11. The calcined films are crack-free at the microscopic scale and uniform over hundreds of micrometres. Their thickness lies within the 500–1000 nm range. No particle is detectable on the surface.

Figure 11. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the calcined Co(II)-containing silica films: (a) Top-view; (b) Side-view.



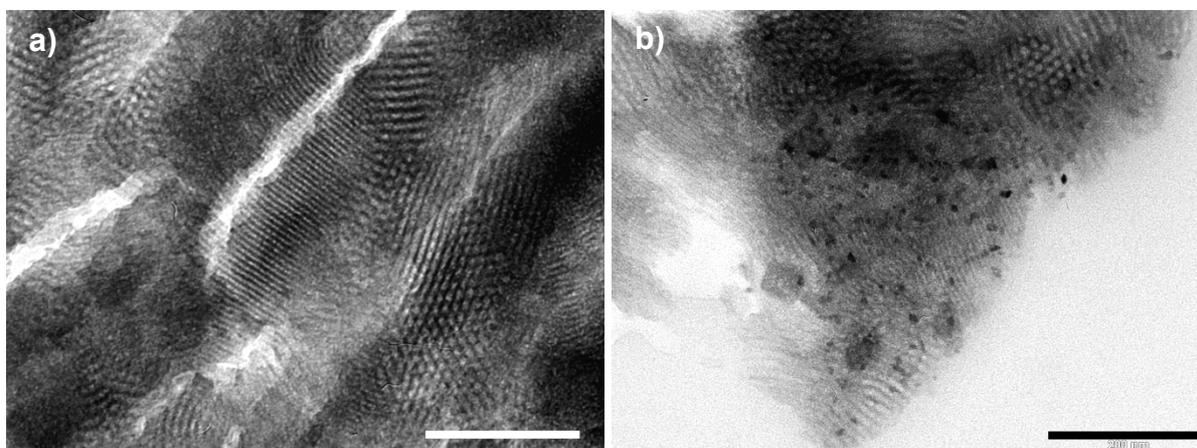
The films were analysed by 2D XRD at grazing incidence to study the nanostructuration. The patterns (Figure 12) show a diffuse ellipse and some well-defined diffraction spots. These patterns are consistent with a 2D centered rectangular lattice ($c2m$) due to a contraction of the original 2D hexagonal lattice ($p6m$) [49]. The diffraction spots positioned on the ellipse are due to well-aligned domains that have their c axis preferentially aligned along the surface plane while the ellipsoidal continuous diffraction is attributed to random orientations of porosity domains. This random orientation of porosity domains can originate either from the deposition method or from the roughness of the substrate.

Figure 12. 2D XRD diffraction patterns obtained at grazing incidence of the Co(II)-containing silica film: (a) as synthesized; (b) after thermal treatment at 500 °C.



TEM analysis was performed on calcined films before (Figure 13a) and after impregnation with the ferricyanide acidic solution (Figure 13b). Before impregnation, the micrograph confirms X-ray diffraction showing different contracted 2D-hexagonal domains with several orientations.

Figure 13. (a) TEM image of the thermally treated Co(II)-containing silica film. (microtomed sample); (b) TEM image of RbCoFe PBA/silica film nanocomposite (microtomed sample). Scale bar is 200 nm.



As reported in Section 2.2, the precipitation of RbCoFe PBA nanoparticles inside the porosity was obtained by simple impregnation of the film with an acidic solution containing potassium ferricyanide and rubidium nitrate. The precipitation of PBA particles was proved first by UV-visible spectroscopy

(Figure 11c) which showed the disappearance of the absorption of the $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ -like species and the apparition of new ones assigned to charge transfer bands usually observed in RbCoFe PBA. The TEM image of the film after impregnation (Figure 13b) shows that the nanostructuration is preserved after calcination and that the PBA particles formed during the impregnation step are exclusively located inside the porosity of the nanostructured film.

3. Experimental Section

3.1. Materials Characterization

Elemental analyses of Si, Co, Fe, C, N, H were performed at the analysis facility of the CNRS in Solaize.

UV-Visible spectra were recorded at room temperature, over the 200–800 nm range, with a Varian Cary 5000 spectrometer equipped for solid samples with an internal diffusion reflectance accessory DRA 2500 (spectra were recorded with a mean resolution of 0.5 nm and a sampling rate of $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Fourier Transformed-Infrared (FT-IR) spectra were collected in the transmission mode on a Perkin Elmer Spectrum100 spectrometer.

Small angle X-ray diffraction measurements were performed on a Nanostar laboratory instrument from Bruker-AXS (Karlsruhe, Germany). X-Rays (wavelength 1.54 \AA) from a rotating anode generator Microstar with microfocus ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) go through double multilayer element optics in a Montel arrangement followed by three circular pinholes of 0.75, 0.4 and 1 mm diameter respectively. For each sample we obtain the scattered intensity $I(q)$ as a function of the momentum transfer q ($q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$) over the q -range [0.012 \AA^{-1} – 0.5 \AA^{-1}].

Two-dimensional (2D) X-ray scattering analyses are performed with a rotating anode X-ray generator (copper anode operated at 50 kV, 30 mA; small focus) equipped with a doubly curved graphite monochromator, delivering an intense beam with a limited resolution (maximal accessible d spacing: $\approx 8 \text{ nm}$). A vacuum pipe reduces the air scattering. The scattering is recorded on photostimulable imaging plates. The exposure time ranges from 14 min to 15 h.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature using a Belsorp-Mini (BelJapan Inc., Osaka, Japan), in standard operating mode. Prior to analysis, all samples were degassed for seven hours at 120°C under vacuum ($P < 2 \times 10^{-3}$ torr). The single-point total pore volume was estimated *ca.* $P/P_0 = 0.98$. The pore diameters were calculated according to the Barrett-Joyner–Halenda (BJH) model on the desorption branch. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was obtained in the 0.05–0.30 relative pressure range.

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded with a JEOL JEM 100CXII electron microscope operating at an acceleration voltage of 100 kV. Materials were analysed after ultramicrotomy. For high resolution microscopy (HRTEM) images, we used a JEOL JEM 2010 equipped with LaB_6 filament and operating at 200 kV. The images were collected with a 4008×2672 pixels CCD camera (Gatan Orius SC1000). The chemical analyses were obtained by a selected energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) microanalyzer (PGT-IMIX PC) mounted on the JEM 2010.

Scanning Electron Microscopy was realized on a Zeiss Supra 55 VP. SEM images were acquired

using a field emission gun (FEG) SEM working at very low voltage (1 kV) in order to avoid the deposit of a conductive layer. The advantage of this solution is to be sure that the observation shows the surface structure of the material and in any case the structure of any conductive layer. The working distance is small but this does not affect the observation.

Magnetization measurements were performed in a SQUID magnetometer (Quantum Devices MPMS5) equipped with an optical fiber made of multiwire silica. The fiber was connected to a laser diode (642 nm) with $P = 15$ mW. The magnetization data for each sample were obtained as follows. In a first step, a paste constituted of a small amount of RbCoFe PBA/silica nanocomposites and nujol was prepared and spread on a paper support of 5.5 mm in diameter. The magnetization of the samples was measured over the 5–200 K temperature range in the heating mode, using a 5000 Oe applied field. Finally, each compound was irradiated for 15 min at 10 K, and the magnetization was measured for a second time as a function of temperature.

3.2. Synthesis of RbCoFe PBA/Silica Disordered Nanocomposites

Silica gel is prepared by a two-step hydrolysis process. The first step consists of mixing at 60 °C tetraethyl orthosilicate (8 g, 38.4 mmol), ethanol (5.4 g), water (0.7 g mmol, 38.4 mmol) and nitric acid 37% (1 μ L). After 1.5 h, cobalt(II) nitrate hexahydrate (47 mg, 0.16 mmol) is solubilised in the sol at room temperature. While the pink sol is still being stirred, a KOH aqueous solution (2 M) is added in two fractions for the second step. First 0.87 mL of KOH 2 M, then 0.87 mL of KOH 2 M containing 0.16 mmol of potassium hexacyanoferrate(III) are added. The green sol gels in 30 seconds. The resulting gel is aged in a sealed vial for one week and dried at room temperature.

The green xerogel is dispersed in 30 mL of a rubidium acidic solution (2.42 mmol of RbNO₃ in HNO₃ 0.6%): the rubidium CoFe Prussian blue analogue precipitates in the silica matrix giving a violet nanocomposite. The final product is washed three times with water to eliminate unreacted ions and recovered by centrifugation.

3.3. Synthesis of RbCoFe PBA/Silica Nanostructured Monoliths

For a typical synthesis, 2.4 g of Pluronic P123 was added to 4 g of tetramethyl orthosilicate (TMOS) in a 30 ml polypropylene vial and the solution was shaken in a water bath at 55 °C until the polymer had completely dissolved. After cooling to room temperature, 2 ml of an aqueous acidic cobalt(II) nitrate hexahydrate solution [pH = 1.4, 80 mg Co(NO₃)₂·6H₂O] was quickly added to the stirred silicate-block copolymer clear solution and was distributed in four vials. Then each vial was sealed tightly and the homogenous pink mixture was transferred to a water thermostated bath at 23 °C to be aged for one hour without stirring. After removing the vial lid, the resulting viscous sol gelled in 6 h giving a coloured translucent gel, the ageing process was continued one week more to give a homogenous pink glassy Co²⁺-containing silica-copolymer monolith. The polymerisation of silica was completed by a treatment at 80 °C overnight.

The CoFe PBA-silica nanocomposite is obtained by precipitation of CoFe PBA inside the pores of the silica monolith. The first step is the thermal treatment of the synthesised Co²⁺-containing silica-copolymer monolith to liberate the porosity. The treatment consists of heating from room temperature to 250 °C in 6 h, an isothermal plateau over 30 minutes, followed by a second heating to

500 °C in 2 h and an isothermal plateau over 6 h. Afterwards the resulting blue monolith is impregnated with a 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution containing nitric acid (1.13 M) and rubidium nitrate (0.5 M) over two min. A colour change from blue to violet indicating the precipitation of the CoFe PBA nanoparticles is readily observed. The final product was washed three times with water to eliminate residual ions and dried at room temperature.

3.4. Synthesis of RbCoFe PBA/Silica Nanostructured Films

For a typical synthesis, 2.4 g of Pluronic P123 was solubilised in 4 g of TMOS in a water bath at 55 °C. After cooling to room temperature, 10 mL of methanol was added. Then, 2 mL of an aqueous acidic cobalt(II) nitrate hexahydrate solution [pH = 1.4, 80 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] was quickly added to the stirred silicate-block copolymer clear solution. The resulting sol was aged for one hour at room temperature. The sol was then spread evenly on a glass substrate and spun coated at a spinning rate of 4,000 rpm for 90 seconds.

The films were dried one night at room temperature and then calcined in air at 500 °C for 6 h to remove the surfactant. Thus, transparent thin films were formed on the substrates.

Finally, the resulting light blue film was immersed in a 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) aqueous solution containing nitric acid (1.13 M) and rubidium nitrate (0.5 M) over two min. The film was thoroughly rinsed three times with water to eliminate residual ions and dried at room temperature.

4. Conclusions

Coordination and molecular compounds offer promising perspectives for the elaboration of nanomaterials able to reproduce on the nanometric scale classical functions used in the electronic industry. However, a processing step is mandatory in order to integrate them into real applications. Nanostructured oxides elaborated by sol-gel chemistry combined with surfactant micelle templating with the inherent exceptional processing flexibility constitute appealing hard templates to shape and position functional objects in space. This approach necessitates the combination of sol-gel and coordination chemistries, which is, *a priori*, not straightforward.

In this work, we propose an original step-by-step approach, which enables us to take advantage progressively of the processing flexibility inherent in the sol-gel silica chemistry to elaborate Prussian blue analogue-based nanomaterials showing photo-switchable properties. The versatile chemistry of Co(II) ions enabled us, by controlling the polymerisation processes of the inorganic networks of silica and Prussian blue analogues, to elaborate PBA/silica gels and xerogels nanocomposites. Then, the well-known interactions between transition metal ions and the block copolymer, containing ether functions, combined with the versatile chemistry of the Co species, were used to adapt the strategy to the elaboration of PBA/ordered mesoporous silica monoliths nanocomposites. Finally, the combination of the EISA approach to the previous procedure afforded PBA/nanostructured silica film composites.

These nanocomposites are very well suited to study of the effect of the processing step (particles size, shape, organization within an external field) on the electronic properties of the functional nano-objects and they offer promising perspectives towards the elaboration of tailor made nanodevices.

Acknowledgments

This research was supported by the Université de Paris Sud, the CNRS and the French Government through the ANR C Blue (2010-BLAN-91302). Delahaye thanks the ANR for the financial support and Aouadi thanks the French Government for the PhD financial support.

References

1. Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide. *Science* **1996**, *272*, 704–705.
2. Verdaguer, M. Molecular electronics emerges from molecular magnetism. *Science* **1996**, *272*, 698–699.
3. Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced long-range magnetic ordering of a cobalto-iron cyanide. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405–4412.
4. Shimamoto, N.; Ohkoshi, S.; Sato, O.; Hashimoto, K. Control of charge-transfer-induced spin transition temperature on cobalt-iron Prussian blue analogues. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678–684.
5. Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Cartier dit Moulin, C.; Verdaguer, M. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues $C^I_xCo_4[Fe(CN)_6]_y$ (C^I = alkali cation). 1. Conditions to observe the phenomenon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648–6652.
6. Goujon, A.; Roubreau, O.; Varret, F.; Dolbecq, A.; Bleuzen, A.; Verdaguer, M. Photo-excitation from dia- to ferri-magnetism in a Rb-Co-hexacyanoferrate Prussian blue analogue. *Eur. J. Phys. B* **2000**, *14*, 115–124.
7. Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; Hashimoto, K. Temperature- and photo-induced phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1830–1840.
8. Cobo, S.; Fernandez, R.; Salmon, L.; Molnar, G.; Bousseksou, A. Correlation between the stoichiometry and the bistability of electronic states in valence-tautomeric $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1549–1555.
9. Buschmann, W.E.; Ensling, J.; Gütllich, P.; Miller, J.S. Transfer, linkage isomerization, bulk magnetic order, and spin-glass behavior in the iron hexacyanomanganate Prussian blue analogue. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3019–3028.
10. Ohkoshi, S.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.J. Magnetic properties and optical control of electrochemically prepared iron–chromium polycyanides. *Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 245–249.
11. Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. Design of a novel magnet exhibiting photoinduced magnetic pole inversion based on molecular field theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10591–10597.
12. Coronado, E.; Giménez-López, M.C.; Korzeniak, T.; Levchenko, G.; Romero, F.M.; Segura, A.; García-Baonza, V.; Cezar, J.C.; de Groot, F.M.F.; Milner, A.; *et al.* Pressure-induced magnetic switching and linkage isomerism in $K_{0.4}Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.8} \cdot 16H_2O$: X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15519–15532.

13. Escax, V.; Bleuzen, A.; Itié, J.-P.; Munsch, P.; Varret, F.; Verdaguer, M. Nature of the long-range structural changes induced by the molecular photoexcitation and by the relaxation in the Prussian blue analogue $\text{Rb}_{1.8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. A synchrotron X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4763–4767.
14. Margadonna, S.; Prassides, K.; Fitch, A.N. Large lattice responses in a mixed-valence Prussian blue analogue owing to electronic and spin transitions induced by X-ray irradiation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6316–6319.
15. Shimamoto, N.; Ohkoshi, S.; Sato, O.; Hashimoto, K. One-shot-laser-pulse-induced cooperative charge transfer accompanied by spin transition in a Co-Fe Prussian blue analog at room temperature. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 486–487.
16. Ohkoshi, S.; Matsuda, T.; Tokoro, H.; Hashimoto, K. A surprisingly large thermal hysteresis loop in a reversible phase transition of $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3}\cdot z\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 81–84.
17. Escax, V.; Bleuzen, A.; Cartier dit Moulin, C.; Villain, F.; Goujon, A.; Varret, F.; Verdaguer, M. Photoinduced ferrimagnetic systems in Prussian blue analogues $\text{C}^I_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (C^I = Alkali Cation). 3. Control of the photo- and thermally induced electron transfer by the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vacancies in cesium derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12536–12543.
18. Moritomo, Y.; Hanawa, M.; Ohishi, Y.; Kato, K.; Takata, M.; Kuriki, A.; Nishibori, E.; Sakata, M.; Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; *et al.* Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 144106.
19. Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Reiman, S.; Gütllich, P.; Bleuzen, A.; Escax, V.; Verdaguer, M. Pressure-induced electron transfer in ferrimagnetic Prussian blue analogs. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024415.
20. Egan, L.; Kamenev, K.; Papanikolaou, D.; Takabayashi, Y.; Margadonna, S. Pressure-induced sequential magnetic pole inversion and antiferromagnetic-ferromagnetic crossover in a trimetallic Prussian blue analogue. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6034–6035.
21. Bleuzen, A.; Cafun, J.-D.; Bachschmidt, A.; Verdaguer, M.; Munsch, P.; Baudalet, F.; Itié, J.-P. CoFe Prussian blue analogues under variable pressure. Evidence of departure from cubic symmetry: X-ray diffraction and absorption study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17709–17715.
22. Brnzei, D.; Catala, L.; Louvain, N.; Rogez, G.; Stéphan, O.; Gloter, A.; Mallah, T. Spontaneous stabilization and isolation of dispersible bimetallic coordination nanoparticles of $\text{Cs}_x\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y$. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2593–2599.
23. Vaucher, S.; Fielden, J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S. Molecules-based magnetic nanoparticles: Synthesis of cobalt hexacyanoferrate, cobalt pentacyanonitrosylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsions. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 225–229.
24. Yamada, M.; Arai, M.; Kurihara, M.; Sakamoto, M.; Miyake, M. Synthesis and isolation of cobalt hexacyanoferrate/chromate metal coordination nanopolymers stabilized by alkylamino ligand with metal elemental control. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9482–9483.
25. Catala, L.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Rivière, E.; Paulsen, C.; Lhotel, E.; Mallah, T. Cyanide-bridged $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ superparamagnetic nanoparticles. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 826–829.

26. Liang, G.; Xu, J.; Wang, X. Synthesis and characterization of organometallic coordination polymer nanoshells of Prussian blue using miniemulsion periphery polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5378–5379.
27. McHale, R.; Ghasdian, N.; Liu, Y.; Ward, M.B.; Hondow, N.S.; Wang, H.; Miao, Y.; Brydson, R.; Wang, X. Prussian blue coordination polymer nanobox synthesis using miniemulsion periphery polymerization (MEPP). *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4574–4576.
28. Uemura, T.; Ohba, M.; Kitagawa, S. Size and surface effect of Prussian blue protected by organic polymers. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7339–7345.
29. Catala, L.; Mathoniere, C.; Gloter, A.; Stephan, O.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Mallah, T. Photomagnetic nanorods of the $\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Cu}_2$ coordination network. *Chem. Commun.* **2005**, *6*, 746–748.
30. Zhai, J.; Zhai, Y.; Wang, L.; Dong, S. Rapid synthesis of polyethylenimine-protected Prussian blue nanocubes through a thermal process. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7071–7073.
31. Frye, F.A.; Pajerowski, D.M.; Anderson, N.E.; Long, J.; Park, J.-H.; Meisel, M.W.; Talham, D.R. Photoinduced magnetism in rubidium cobalt hexacyanoferrate Prussian blue analogue nanoparticles. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2273–2275.
32. Gálvez, N.; Sánchez, P.; Domínguez-Vera, J.M. Preparation of Cu and CuFe Prussian blue derivative nanoparticles using apoferritin cavity as nanoreactor. *Dalton Trans.* **2005**, *15*, 2492–2494.
33. Guari, Y.; Larionova, J.; Molvinger, K.; Folch, B.; Guérin, C. Magnetic water-soluble cyano-bridged metal coordination nano-polymers. *Chem. Commun.* **2006**, *24*, 2613–2615.
34. Clavel, G.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guérin, C. Synthesis of cyano-bridged magnetic nanoparticles using room-temperature ionic liquids. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3798–3804.
35. Johansson, A.; Widenkvist, E.; Lu, J.; Boman, M.; Jansson, U. Fabrication of high-aspect-ratio Prussian blue nanotubes using a porous alumina template. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1603–1606.
36. Zhou, P.; Xue, D.; Luo, H.; Chen, X. Fabrication, structure, and magnetic properties of highly ordered Prussian blue nanowires arrays. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 845–847.
37. Moore, J.G.; Lochner, E.J.; Ramsey, C.; Dalal, N.S.; Stiegman, A.E. Transparent, superparamagnetic $\text{K}^I_x\text{Co}^{\text{II}}_y[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -silica nanocomposites with tunable photomagnetism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2741–2743.
38. Folch, B.; Guari, Y.; Larionova, J.; Luna, C.; Sangregorio, C.; Innocenti, C.; Caneschi, A.; Guérin, A. Synthesis and behaviour of size controlled cyano-bridged coordination polymer nanoparticles within hybrid mesoporous silica. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 273–282.
39. Mouawia, R.; Larionova, J.; Guari, Y.; Oh, S.; Cook, P.; Prouzet, E. Synthesis of $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ molecular-based nanomagnets in MSU mesoporous silica by integrative chemistry. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2449–2456.
40. Vo, V.; van Minh, N.; Lee, H.I.; Kim, J.M.; Kim, Y.; Kim, S.J. Synthesis and characterization of Co-Fe Prussian blue nanoparticles within MCM-41. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 78–81.
41. Fornasieri, G.; Bleuzen, A. Controlled synthesis of photomagnetic nanoparticles of a Prussian blue analogue in a silica xerogel. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7750–7752.

42. Ducommun, Y.; Newman, K.E.; Merbach, A.E. High-pressure ^{17}O NMR evidence for a gradual mechanistic changeover from I_a to I_d for water exchange on divalent octahedral metal ions going from manganese(II) to nickel(II). *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3696–3703.
43. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Structural evolution during consolidation. In *Sol-Gel Science*, 1st ed.; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1990; pp. 515–615.
44. Fornasieri, G.; Aouadi, M.; Durand, P.; Beaunier, P.; Rivière, E.; Bleuzen, A. Fully controlled precipitation of photomagnetic CoFe Prussian blue analogue nanoparticles within the ordered mesoporosity of silica monoliths. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8061–8063.
45. Durand, P.; Fornasieri, G.; Baumier, C.; Beaunier, P.; Durand, D.; Rivière, E.; Bleuzen, A. Control of stoichiometry, size and morphology of inorganic polymers by template assisted coordination chemistry. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9348–9354.
46. Delahaye, E.; Aouadi, M.; Durand, D.; Beaunier, P.; Fornasieri, G.; Bluezen, A. Co^{2+} ions-containing ordered silica monoliths: Influence of the copolymer P123/Si and Co^{2+} ions/Si ratios on the organization of the monoliths. *MRS Proc.* **2011**, *1359*, doi:10.1557/opl.2011.881.
47. El-Safty, S.A. Review on the key controls of designer copolymer-silica mesophase monoliths (HOM-type) with large particle morphology, ordered geometry and uniform pore dimension. *J. Porous. Mater.* **2008**, *15*, 369–387.
48. Aouadi, M.; Fornasieri, G.; Briois, V.; Durand, P.; Bleuzen, A. Chemistry of cobalt(II) confined in the pores of silica monoliths: From the elaboration of the monolith to the CoFe Prussian blue analogue. *Chem. Eur. J.* **2012**, in press.
49. Klotz, M.; Albouy, P.-A.; Ayrat, A.; Ménager, C.; Grosso, D.; van der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. The true structure of hexagonal mesophase-templated silica films as revealed by X-ray scattering: Effects of thermal treatments and of nanoparticle seeding. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1721–1728.

© 2012 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).