



**HAL**  
open science

# Synthèse de nanoparticules coeur-coquille pour capter le césium radioactif

Clémentine Mansas

► **To cite this version:**

Clémentine Mansas. Synthèse de nanoparticules coeur-coquille pour capter le césium radioactif. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT207 . tel-01878203

**HAL Id: tel-01878203**

**<https://theses.hal.science/tel-01878203>**

Submitted on 20 Sep 2018

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR 5257)

## Synthèse de nanoparticules cœur –coquille pour capter le césium radioactif

Présentée par Clémentine MANSAS  
Le 23 Novembre 2017

Sous la direction d'Agnès GRANDJEAN

Devant le jury composé de

Renal BACKOV, Pr., Université de Bordeaux (CRPP)

Anne BLEUZEN, Pr., Université de Paris-Sud (ICMMO UMR 8182)

Olivier DIAT, Dr., Université de Montpellier (DRF/ICSM UMR 5257)

Jacques JESTIN, Dr., CEA Saclay (DRF/IRAMIS/LLB UMR 12)

Agnès GRANDJEAN, Dr., CEA Marcoule (DEN/MAR/DE2D/SEAD/LPSD)

Jérémy CAUSSE, Dr., CEA Marcoule (DEN/ICSM UMR 5257)

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Directrice de thèse

Encadrant



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER

---

---

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire des Nanomatériaux pour l’Energie et le Recyclage (LNER) à l’Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Je tiens à remercier la directrice de cette thèse, Mme Agnès GRANDJEAN, pour son aide précieuse lors de la rédaction du manuscrit et pour la pertinence de ces remarques en ce qui concerne la vision globale de la thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Jérémy CAUSSE qui m’a encadré tout au long de ces trois années et qui m’a accompagné dans les bons et les mauvais moments. Je le remercie pour m’avoir donné les clés pour mener à bien un travail de recherche de qualité, pour ses encouragements et pour m’avoir accompagnée dans les différentes missions un peu partout en France.

J’adresse mes remerciements aux rapporteurs, M. Rénal BACKOV et Mme Anne BLEUZEN qui ont accepté d’évaluer ce travail, qui est de surcroît un peu long. Je souhaite souligner vos remarques pertinentes qui me mène à considérer ce travail sous des angles différents. Je remercie également M. Olivier DIAT et M. Jacques JESTIN qui ont accepté de faire partie du jury et de juger ce travail. La discussion a permis de mettre en avant de nouvelles approches en ce qui concerne le traitement des données SAXS et des mécanismes.

Je souhaite adresser des remerciements à M. Xavier DESCHANELS, chef du laboratoire d’accueil pour avoir suivi d’un œil bienveillant les travaux de cette thèse. Je voudrais, à présent, exprimer ma gratitude à Mme Diane REBISCOUL, qui m’a fait découvrir le monde de la recherche et qui, par son dynamisme et sa bonté, m’a donné envie de continuer dans cette voie.

Ce travail n’aurait pas été possible sans la contribution de nombreuses personnes qui m’ont aidé dans les synthèses et les caractérisations. Je tiens à remercier les personnes qui m’ont épaulée en microscopie électronique ainsi que le réseau METSA qui m’a permis de faire des caractérisations de qualité au MPQ :

- Au sein de l’ICSM : M. Renaud PODOR, M. Joseph LAUTRU, M. Xavier LE GOFF, M. Henri-Pierre BRAU et M. Johann RAVAUX.
- A la plateforme technique de l’Université de Montpellier : M. Franck GODIARD, M. Erwan OLIVIERO et Mme Véronique VIGUIER.
- Au CP2M, Université Aix Marseille : Mme Martiane CABIE et M. Thomas NEISIUS.
- Au MPQ, Université Paris-Diderot grâce au réseau METSA : M. Damien ALLOYEAU.

J’adresse mes remerciements au Laboratoire Léon Brillouin pour m’avoir accordé du temps de faisceau et à M. Jacques JESTIN qui a pris le temps de nous aider lors des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles sur les lignes PA20 et PACE. Je remercie SOLEIL d’avoir pourvu les installations en rayonnement synchrotron ainsi que M. Javier PEREZ pour son aide lors des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sur la ligne SWING. Le traitement des

---

données SAXS/SANS n'aurait pas été possible sans l'aide de M. Olivier DIAT, M. Pierre BAUDUIN, M. Julien CAMBEDOUZOU et Mme Sandrine DOURDAIN.

Lors des synthèses et des analyses BET, l'aide et la rigueur de Mme Cyrielle REY (dite le dragon) ont été indispensables et très appréciées. Je tiens à remercier Mme Najat TALHA et Mme Susan SANANES pour leur aide dans le lavage des nanoparticules qui peut s'avérer très long. Un grand merci à M. Alban JONCHERE pour son aide en infrarouge et Raman sachant que j'avais toujours des soucis avec ces instruments, à M. Bruno CORSO pour la DRX, à M. Tony CHAVE pour ses conseils avisés, à Mme Béatrice BAUS-LAGARDE pour l'ICP et pour sa bonne humeur. Je souhaite apporter une mention spéciale à M. Simon BAYLE pour son travail et sa curiosité lors d'un stage de Master 1.

Une thèse c'est aussi des rencontres et des amitiés... Ce travail n'aurait sans doute pas été le même sans des amis valeureux : Hélène ARENA pour sa gentillesse et son sourire en toutes circonstances, Béatrice BAUS-LAGARDE avec qui j'ai pu partager des bons moments relaxation grâce au yoga, Moustapha COULIBALY pour nos discussions enflammées, Sarah HOCINE pour sa force et sa constance dans toutes les épreuves de la vie, Cyrielle REY pour son humour et son côté gentil dragon, Susan SANANES pour ses boulettes et son immense bonté et Tamir SHUKBAATAR pour sa prévenance en toute discrétion. Je souhaite aussi remercier Carlos ARRAMBIDE pour nos belles discussions dans le laboratoire, Clémence GAUSSE pour des beaux moments sportifs et détente, Théo CORDARA avec qui j'ai partagé des cours d'anglais, Tobias LOPIAN pour un soutien mutuel lors d'un dépôt du manuscrit un peu chaotique. Je souhaite aussi faire un petit clin d'œil à mes amis musiciens avec qui j'ai partagé des moments de pur bonheur : Pierre BAUDUIN, un pianiste de génie ; Guillaume TOQUER, un musicien touche à tout et Susan SANANES, une chanteuse hors pair. J'ai failli oublier Michael CARBONI et son fameux petit rayon de soleil lorsque nous nous disions bonjour. Nous rencontrons tous des problèmes administratifs lors d'un travail c'est pourquoi je remercie Hélène MARTIN et Vainina RUSSELLO pour leurs aides tout au long de ces trois années. J'ai probablement oublié des personnes mais sachez que je remercie l'ensemble des gens travaillant à l'ICSM qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier mes parents qui m'ont soutenue tout au long de mes études, qui m'ont donné le goût d'apprendre et qui m'ont permis de voler de mes propres ailes. Un grand merci à mes grand-parents avec qui j'ai énormément appris et qui ont toujours été là. Un merci à ma grand-mère italienne qui me faisait réciter mes leçons quand j'étais toute petite. Un petit clin d'œil à ma tante docteur en histoire, un peu fofolle mais d'une bonté immense. Une dédicace spéciale à ma sœur qui a une répartie dévastatrice, parfois à mes dépens, mais qui sait écouter et être présente aux bons moments. A mon compagnon, Frédérick, j'adresse mes remerciements pour m'avoir soutenue, supportée et encouragée lors des moments de doutes qui ont jalonné mes études et cette thèse. Je

---

termine ces remerciements par une pensée émue au petit être qui est en train de grandir en moi et qui m'a accompagnée dans les derniers instants de la rédaction et de la soutenance de la thèse.

---

---

*La sieste est une courtoisie que nous faisons à notre corps extenué par le rythme brutal de la ville.*

*Dany Laferrière*

*Science sans conscience n'est que ruine de l'âme.*

*Rabelais*

---

---

# Sommaire

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>17</b>
<b>I. La décontamination du Cs radioactif.....</b>	<b>21</b>
I.1. Problématique .....	21
I.2. Matériaux décontaminants du Cs radioactif.....	22
I.3. Les Analogues du Bleu de Prusse.....	30
I.4. Les Analogues du bleu de Prusse supportés pour une utilisation en continu.....	34
<b>II. Synthèse de nanoparticules de type cœur-coquille .....</b>	<b>41</b>
II.1. Théorie sur la synthèse de nanoparticules.....	42
II.2. Synthèse de nanoparticules d'Analogue du Bleu de Prusse .....	46
II.3. Croissance d'une coquille de silice .....	51
<b>Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>63</b>
<b>CHAPITRE 2 : COMMENT STABILISER DES NANOPARTICULES DE FERROCYANURE DE CUIVRE DANS UNE MICROEMULSION ET FAIRE CROITRE UNE COQUILLE DE SILICE AUTOUR ? .....</b>	<b>71</b>
<b>I. Utilisation d'une microémulsion inverse avec un tensioactif non-ionique.....</b>	<b>75</b>
I.1. Introduction.....	75
I.2. Synthèse de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100.....	79
I.3. Croissance d'une coquille de silice autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre .....	92
I.4. Conclusion .....	106
<b>II. Utilisation d'une amine stabilisatrice .....</b>	<b>107</b>
II.1. Introduction générale sur les ligands possibles .....	107
II.2. Le ligand Poly Diallyl Diméthyl ammonium (PDDA) .....	108
II.3. Etude du ligand APTES (aminopropyltriéthoxysilane) .....	120
<b>III. Utilisation d'un tensioactif stabilisateur.....</b>	<b>139</b>

III.1. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 avec de l'eau .....	141
III.2. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 en présence de nanoparticules CuABP .....	143
<b>Conclusion</b> .....	<b>147</b>

<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>149</b>
----------------------------	------------

### **CHAPITRE 3 : COMMENT ELABORER LES NANOPARTICULES CŒUR-COQUILLE AVEC UN TENSIOACTIF ANIONIQUE ?.....151**

<b>I. Synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à l'aide d'un tensioactif ionique</b> .....	<b>155</b>
I.1. Introduction.....	155
I.2. Etude de la synthèse à base de Na(AOT) seulement.....	162
I.3. Etude de la synthèse de nanoparticules à l'aide d'une microémulsion inverse contenant le tensioactif Cu(AOT) <sub>2</sub> modifié à partir de Na(AOT).....	170
I.4. Etude de la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à partir d'une microémulsion inverse Cu(AOT) <sub>2</sub> /Na(AOT).....	187
<b>II. Discussion entre les différentes synthèses réalisées</b> .....	<b>213</b>
II.1. Comparaison entre les systèmes.....	214
II.2. Diffusion de neutrons aux petits angles .....	219
II.3. Proposition de mécanismes.....	222
<b>Conclusion</b> .....	<b>229</b>

<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>231</b>
----------------------------	------------

### **CHAPITRE 4 : APPLICATIONS .....233**

<b>I. Etude de la sorption du césium par des nanoparticules cœur-coquille synthétisées à partir d'une microémulsion à base d'AOT</b> .....	<b>237</b>
I.1. Cinétique de sorption.....	237
I.2. Capacité maximale de sorption des deux précédents échantillons (DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-eau-22-h=4.3).....	243
I.3. Isotherme de sorption.....	244
<b>II. Monolithes et poursuite des travaux</b> .....	<b>248</b>
II.1. Utilisation de la microémulsion inverse à base d'AOT .....	248
II.2. Perspectives d'études.....	255
<b>Conclusion</b> .....	<b>257</b>

---

<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>259</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>261</b>
<b>ANNEXE A : SYNTHESSES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....</b>	<b>267</b>
<b>I. Protocoles de synthèse .....</b>	<b>271</b>
I.1. Microémulsions inverses à base de Triton X-100.....	271
I.2. Microémulsions inverses à base d’AOT .....	278
I.3. Synthèse de monolithes.....	282
<b>II. Techniques de caractérisations .....</b>	<b>283</b>
II.1. Caractérisation des microémulsions grâce à des méthodes de diffusion .....	283
II.2. Caractérisation des nanoparticules formées .....	293
II.3. Sorption du césium par des nanoparticules.....	301
<b>III. Rappels sur la nucléation croissance des nanoparticules.....</b>	<b>304</b>
III.1. Nucléation .....	304
III.2. Croissance-mûrissement.....	307
<b>IV. Calculs supplémentaires .....</b>	<b>310</b>
IV.1. Calcul de la quantité d’APTES.....	310
IV.2. Calcul du pH.....	311
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>313</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>316</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>317</b>

---

# Introduction



L'industrie du nucléaire, de la recherche et de la santé génèrent des déchets radioactifs qui doivent être traités et conditionnés. Le travail présenté dans ce manuscrit se concentre surtout sur les effluents aqueux contaminés avec du césium radioactif. Ce césium peut provenir du traitement du combustible usé ou bien d'un cas accidentel tel que Fukushima-Daichi. De nombreuses solutions de décontamination ont été mises en place dont une qui nous intéressera plus particulièrement, à savoir un monolithe de silice macroporeux fonctionnalisé avec des nanoparticules (NPs) de ferrocyanure de cuivre (CuABP). Les ferrocyanures de cuivre font partie de la famille des Analogues du Bleu de Prusse (ABP) qui sont connus pour être d'excellents adsorbants du césium. En effet, le potassium initialement présent dans la structure généralement cubique du ferrocyanure de cuivre ( $K_2CuFe(CN)_6$ ) peut s'échanger avec le césium présent en solution. Ainsi le césium est piégé à l'intérieur de la maille cubique du ferrocyanure de cuivre. Le monolithe de silice macroporeux est, quant à lui, utilisé pour ancrer les nanoparticules et pour permettre à l'eau de s'écouler. Ce matériau présente de bonnes capacités de sorption ( $21.3 \text{ mg.g}^{-1}$  soit  $21.3 \text{ mg}$  de césium adsorbé par  $\text{g}$  de matériau) mais les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre ont tendance à s'agréger dans les murs de la porosité ce qui conduit à une diminution de l'efficacité de sorption. Ainsi afin d'éviter l'agglomération, des nanoparticules de type cœur-coquille avec un cœur de ferrocyanure de cuivre et une coquille de silice poreuse sont envisagées. La coquille servirait à protéger le cœur vis-à-vis de l'agrégation. Ainsi les travaux présentés dans ce manuscrit portent essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules cœur-coquille comme définies précédemment.

La synthèse des nanoparticules cœur-coquille est réalisée grâce à une microémulsion inverse où les gouttes d'eau jouent le rôle de nanoréacteurs. Deux tensioactifs ont été testés dans cette thèse, un tensioactif non-ionique (Triton X-100) et un tensioactif anionique (AOT). La synthèse *in situ* des nanoparticules CuABP est réalisée grâce au mélange de deux microémulsions contenant chacune un des réactifs de la synthèse des nanoparticules CuABP. La coquille de silice est synthétisée grâce au procédé sol-gel avec une catalyse basique ( $NH_4OH$ ) et avec le précurseur de silice, TEOS. Dans certaine synthèse à base de Triton X-100, un ligand aminosilicaté (APTES), un polyélectrolyte à base d'ammonium (PDDA) et un tensioactif aminé (Ethomeen) sont ajoutés afin de favoriser l'accroche de la silice sur les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Par contre, les synthèses à base d'AOT ne font pas intervenir de ligands. Elle repose plutôt sur la modification du tensioactif AOT par du cuivre afin de faciliter la stabilisation des NPs CuABP à l'intérieur des gouttes. Les microémulsions ont pu être caractérisées grâce à la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles (SAXS et SANS). Les nanoparticules solides ont été étudiées grâce à la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique.

Ainsi le manuscrit se décompose en quatre chapitres :

- Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude qui porte sur le traitement des effluents aqueux contaminés par du césium grâce à différents matériaux décontaminants. Un focus sur les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre appartenant à la famille des analogues du bleu de Prusse est également réalisé car ce matériau présente de très bonnes capacités de sorption du Cs. Ce chapitre met

également l'accent sur la synthèse de nanomatériaux et plus particulièrement de type cœur-coquille à l'aide de la voie par microémulsion inverse. La croissance de la coquille de silice grâce au procédé sol-gel est aussi abordée dans ce chapitre. Il est important de préciser que lors de l'étude bibliographique, il n'a pas été possible de trouver d'exemples de nanoparticules cœur-coquille avec un cœur d'ABP et une coquille de silice.

- Le chapitre 2 est dédié à la présentation des résultats concernant la synthèse à l'aide du tensioactif non ionique (Triton X-100). Dans certains cas, l'ajout de ligands aminés (APTES, PDDA et Ethomeen) est également abordé.
- Le chapitre 3 est basé sur l'exploitation des résultats de la synthèse à base du tensioactif anionique, AOT. Ce chapitre a également permis de développer un possible mécanisme de formation des nanoparticules cœur-coquille grâce aux résultats de simulation des courbes SAXS et SANs ainsi que de la microscopie.
- Le chapitre 4 permet, quant à lui, d'aborder l'efficacité de sorption du césium par les nanoparticules cœur-coquille synthétisées au chapitre 4.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale qui récapitule les points importants de ces travaux ainsi que les perspectives envisagées.

Le détail des synthèses et des techniques de caractérisation est présenté en Annexe A.

# Chapitre 1 : Etat de l'art



## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>17</b>
<b>I. LA DECONTAMINATION DU CS RADIOACTIF.....</b>	<b>21</b>
<b>I.1. Problématique.....</b>	<b>21</b>
<b>I.2. Matériaux décontaminants du Cs radioactif .....</b>	<b>22</b>
I.2.1. La sorption du césium .....	22
I.2.2. Matériaux inorganiques .....	23
I.2.3. Matériaux organiques.....	28
<b>I.3. Les Analogues du Bleu de Prusse.....</b>	<b>30</b>
I.3.1. Le bleu de Prusse .....	30
I.3.2. Les Analogues du bleu de Prusse .....	31
I.3.3. Analogue du bleu de Prusse et décontamination du césium.....	32
I.3.3.1. Analogue du Bleu Prusse à base de cuivre .....	32
I.3.3.2. A base de nickel.....	33
I.3.3.3. A base de zinc.....	33
I.3.3.4. A base de cobalt .....	34
<b>I.4. Les Analogues du bleu de Prusse supportés pour une utilisation en continu.....</b>	<b>34</b>
I.4.1. Immobilisation sur un support .....	34
I.4.1.1. Supports organiques .....	34
I.4.1.2. Supports inorganiques .....	35
I.4.2. Encapsulation.....	37
I.4.2.1. Supports organiques .....	37
I.4.2.2. Sol-gel .....	38
<b>II. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE TYPE CŒUR-COQUILLE.....</b>	<b>41</b>
<b>I.1. Théorie sur la synthèse de nanoparticules.....</b>	<b>42</b>
II.1.1. Synthèse par microémulsions .....	42
II.1.1.1. Définition .....	42
II.1.1.2. Microémulsions .....	44
II.1.1.3. Stratégie de synthèse.....	45
<b>II.2. Synthèse de nanoparticules d'Analogue du Bleu de Prusse .....</b>	<b>46</b>
II.2.1. Synthèse de nanoparticules d'ABP à l'aide d'agents stabilisants .....	46
II.2.2. Synthèse de nanoparticules d'ABP par microémulsions inverses.....	47

II.2.3. Exemples de synthèse de nanoparticules de type cœur-coquille à base d'ABP .....	49
<b>II.3. Croissance d'une coquille de silice .....</b>	<b>51</b>
II.3.1. Procédé sol-gel .....	51
II.3.1.1. Catalyse acide.....	53
II.3.1.2. Catalyse basique .....	53
II.3.1.3. Catalyse nucléophile .....	53
II.3.2. Synthèse de nanoparticules d'ABP à l'aide d'un support solide et d'un support de silice poreux en même temps .....	54
II.3.3. Croissance d'une coquille de silice sur des nanoparticules .....	55
II.3.3.1. Milieu aqueux.....	55
II.3.3.2. Synthèse de coquille de silice à partir de polymères et tensioactifs .....	56
II.3.3.3. Synthèse de coquille de silice par Auto-assemblage.....	56
II.3.3.4. NPs Cœur coquille par microémulsion inverses .....	57
 <b>CONCLUSION .....</b>	 <b>61</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	 <b>63</b>

## I. LA DECONTAMINATION DU CS RADIOACTIF

De nos jours, les installations de l'industrie nucléaire mais aussi celles de la recherche et de la santé génèrent des déchets radioactifs. Les principaux déchets nucléaires résultent directement du traitement des combustibles usés, de l'assainissement et du démantèlement des usines nucléaires. Après traitement ces déchets correspondent à des solutions de produits de fissions et d'actinides mineurs qui seront vitrifiés ou à des déchets solides issus des assemblages de combustible qui seront compactés. Les volumes de ces déchets peuvent être relativement importants, c'est pourquoi il est important de mettre en œuvre une méthodologie réfléchie et adaptée. La stratégie développée par le CEA est la décontamination des déchets, opération consistant à transférer le maximum de radioactivité d'une phase vers une autre afin de diminuer les volumes de déchet avant d'en envisager le conditionnement. Le laboratoire d'accueil de cette thèse, le Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage (LNER) développe une nouvelle stratégie consistant à fabriquer un matériau pouvant séparer les radionucléides (RN) d'une phase liquide et en même temps les conditionner.

### I.1. Problématique

Dans la suite de cette étude, nous nous focaliserons sur les effluents liquides aqueux contenant du césium qui peuvent provenir des solutions issues du retraitement du combustible usé ou de solutions de décontamination générées lors de maintenances, et lors des opérations d'assainissement / démantèlement (A&D.) De plus, de tels effluents peuvent provenir d'une source accidentelle dont Fukushima est l'exemple le plus récent. Ainsi, nous comprenons bien que la décontamination de ces effluents est un enjeu important pour le futur. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre et tente d'apporter des solutions, ou tout du moins d'améliorer les connaissances actuelles sur le sujet.

En ce qui concerne le césium, il appartient aux produits de fission générés lors de la « combustion » de la matière nucléaire sous un flux de neutrons. Le césium possède de nombreux isotopes mais les deux plus connus restent le césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) émetteur  $\beta$ ,  $\gamma$  avec une durée de demi-vie de 30 ans et le césium 135 ( $^{135}\text{Cs}$ ) émetteur  $\beta$  de demi-vie 2,3 millions d'années. Il faut savoir que le césium peut poser des problèmes du fait de son activité  $\beta$ ,  $\gamma$  importante ( $^{137}\text{Cs}$ ) et du fait qu'il peut facilement se déplacer dans la chaîne alimentaire. L'enjeu majeur de la décontamination des effluents aqueux est la précipitation des radionucléides présents en utilisant des réactifs les plus efficaces et sélectifs possibles. Ainsi les radionucléides précipités formeront des boues qui pourront ensuite être traitées comme des déchets solides. Pour parvenir au transfert des éléments contaminés d'une phase liquide à une phase solide, plusieurs mécanismes existent. Actuellement, les industriels utilisent un procédé par coprécipitation-décantation. Le procédé par coprécipitation-décantation consiste à réaliser la précipitation d'une phase capable de capter le radionucléide que l'on veut piéger sur ce solide. Les particules solides sont ensuite séparées par décantation et les boues radioactives ainsi obtenues sont enrobées dans du bitume ou dans une matrice cimentaire. A titre d'exemples, le sulfate de baryum peut être utilisé pour adsorber le strontium, et les hydroxydes de fer et de cuivre pour les

émetteurs  $\alpha$  et le ruthenium. En ce qui concerne le césium, plusieurs adsorbants peuvent être envisagés mais actuellement, les plus utilisés restent les ferrocyanures de nickel. Ils peuvent être intégrés dans des procédés en batch ou en colonne optimisée mais ils génèrent d'importantes quantités de déchets.

## I.2. Matériaux décontaminants du Cs radioactif

Il ne s'agit pas dans cette partie de faire une liste exhaustive des matériaux utilisés pour la décontamination du Cs radioactif mais de donner quelques exemples afin d'avoir une vue d'ensemble. Ainsi ces matériaux peuvent être inorganiques comme des argiles, des zéolithes, des phases à base d'oxyde titane, des oxydes de zirconium, des sulfures, des Analogues du Bleu de Prusse (ABP) ou organiques comme des molécules de type éther-couronne, Polyacrylonitrile (PAN). Afin de les matériaux entre eux, la partie suivante est consacrée à un bref récapitulatif de la méthode utilisée pour déterminer l'efficacité de sorption du Cs de ces derniers.

### I.2.1. La sorption du césium

L'efficacité de sorption d'un matériau vis-à-vis du césium est mesurée en mettant en contact le matériau d'intérêt pour la décontamination avec une solution de Cs afin de tracer des isothermes de sorption. On mesure alors la quantité de césium sorbée par le matériau en fonction de la quantité de césium en équilibre dans la solution <sup>6</sup>. Les points expérimentaux sont ensuite ajustés par un modèle théorique. Le modèle le plus utilisé reste celui de Langmuir <sup>7</sup> :

$$Q = Q_{MAX} K_L \frac{C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{eq. 1.0})$$

Où  $Q$  est la quantité en mg de Cs adsorbée par g de matériau à l'équilibre en solution ( $C_{eq}$ ) en  $\text{mmol.L}^{-1}$ .  $Q_{MAX}$  et  $K_L$  sont les paramètres obtenus par le modèle de Langmuir et correspondent respectivement à la capacité d'adsorption maximale du matériau en mg de Cs adsorbé par g de matériau et à la constante de Langmuir,  $K_L$  qui donne une information sur la sélectivité du solide envers le césium. Le modèle est applicable en supposant que tous les sites ont la même affinité pour l'espèce présente en solution, que le nombre total de sites est fixe et correspond à la capacité maximale de sorption, qu'il n'existe aucune interaction entre les ions sorbés, que la réaction de sorption est instantanée et réversible et que l'énergie d'adsorption est indépendante du taux d'occupation des sites.

Un autre paramètre est également utilisé,  $K_d$ , coefficient de distribution, exprimé généralement en  $\text{mL.g}^{-1}$  et utile pour estimer la sélectivité du matériau vis-à-vis du césium.<sup>8</sup>

$$K_d = \frac{(A_0 - A_{eq})}{A_{eq}} \frac{V}{m_{adsorbant}} \quad (\text{eq. 1.1})$$

Dans cette expression  $A_0$  est la radioactivité initiale ;  $A_{eq}$ , la radioactivité à l'équilibre de sorption ;  $V$  (mL) le volume d'effluent utilisé pour l'expérience et  $m_{adsorbant}$  (g) la masse d'adsorbant dans le matériau. L'expression suivante peut aussi être employée :

$$K_d = \frac{Q}{C_{solution}} \quad (\text{eq. 1.2})$$

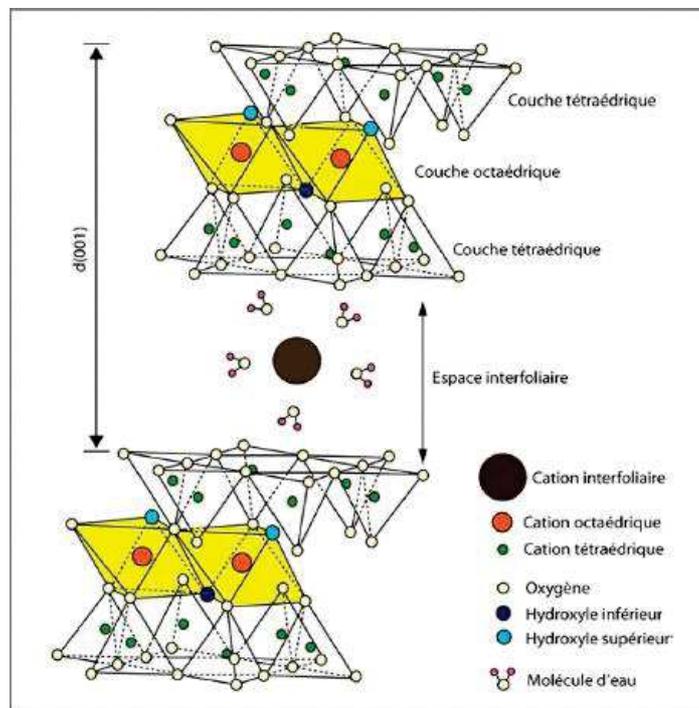
Avec  $Q$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$  et  $C_{solution}$  en  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

Dans le contexte de la décontamination nucléaire l'expression du  $K_d$  considérant l'activité radiologique des solutions est souvent la plus pertinente car elle est relative à des concentrations en radionucléides très faibles, plus représentatives des conditions réelles.

### I.2.2. Matériaux inorganiques

Les argiles ont largement été étudiées parce qu'elles représentent un matériau naturel possiblement utilisable pour l'entreposage des déchets radioactifs. En effet elles sont imperméables, dotées de propriétés de gonflement et elles sont capables de bloquer la migration de nombreux radioéléments. La bentonite <sup>9 10</sup> est une argile contenant majoritairement de la montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  ainsi que du quartz, du mica, du feldspath, de la pyrite ou de la calcite. La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté et appartient aux argiles de type 2 : 1 (2 couches tétraédriques et 1 couche octaédrique). Ainsi la structure de la montmorillonite <sup>11</sup> est composée de deux feuillets de tétraèdres d'ions silicium emprisonnant comme un sandwich un feuillet d'octaèdre d'ions aluminium (voir Figure 1).

Figure 1 : Représentation schématique de la montmorillonite

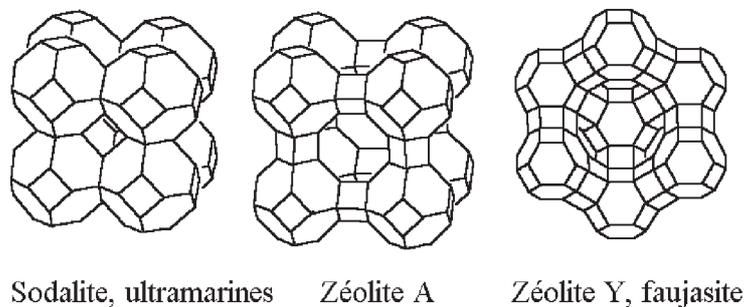


Dans cette structure peuvent survenir des substitutions comme celle de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique et celle de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique contribuant à une surface de charge

négative. Grâce à cette structure si particulière, la montmorillonite dispose d'excellentes propriétés de sorption de cations et possède des sites disponibles entre les différentes couches. L'adsorption de cations, dont le  $\text{Cs}^+$  est une réaction rapide (entre 1 et 120 min<sup>11</sup>) et réversible dirigée par deux mécanismes, l'échange ionique ainsi que la complexation de surface. L'étude de Seliman et al.<sup>12</sup> a mis en évidence l'importance du pH dans l'adsorption de cations. Plus le pH est élevé et plus l'adsorption de cations est exacerbée grâce au nombre croissant de sites chargés négativement. Dans le Tableau 1 sont présentés différentes données de sorption relatives à l'ensemble des matériaux pouvant être utilisés. Les argiles présentent de bonnes capacités de sorption mais elles ont le désavantage d'être peu sélectives du césium et d'être moins performantes pour des effluents concentrés.

Les zéolithes (Figure 2), structures cristallines composées d'aluminosilicates hydratés et d'alcalinoterreux ou d'alcalins, possèdent une microporosité interconnectée avec des pores de l'ordre de 2 nm. Le squelette, majoritairement composé de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$ , est chargé négativement avec comme compensateurs de charge des cations (généralement des ions  $\text{Na}^+$ ) ou des protons. Les radioéléments cationiques tels que le  $\text{Cs}^+$  et le  $\text{Sr}^{2+}$  peuvent être facilement adsorbés dans les zéolithes en remplaçant les ions sodium. Ainsi les zéolithes<sup>13, 14</sup> sont de bons candidats pour la décontamination d'effluents aqueux contaminés avec des radioéléments. De nombreux types de zéolithes existent mais nous pouvons citer la clinoptilolite qui est la zéolithe naturelle<sup>15</sup> la plus abondante sur terre et qui se caractérise par un rapport  $\text{Si}/\text{Al} > 4$ .

Figure 2 : Représentations schématiques de quelques zéolithes



Les particules d'oxyde de titane ont également été étudiées pour adsorber des radioéléments car ce sont des substances minérales très stables vis-à-vis des irradiations et des changements thermiques, chimiques ou mécaniques. Elles peuvent se présenter sous différentes formes, nanofibres ou nanotubes de formule chimique  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Figure 3). Ces matériaux sont constitués de couches d'octaèdres de  $\text{TiO}_6$  chargées négativement avec entre chaque couche, des ions  $\text{Na}^+$  qui peuvent être échangés avec d'autres cations. Ainsi ce genre de matériaux peut être utilisé pour la décontamination du césium radioactif comme l'atteste les études de Yang et al.<sup>16</sup> et de Filipowicz<sup>17</sup> et al. (Voir Tableau 1).

Figure 3 : Image MEB de nanotubes de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (issue de la publication de Filipowicz et al.<sup>17</sup>)

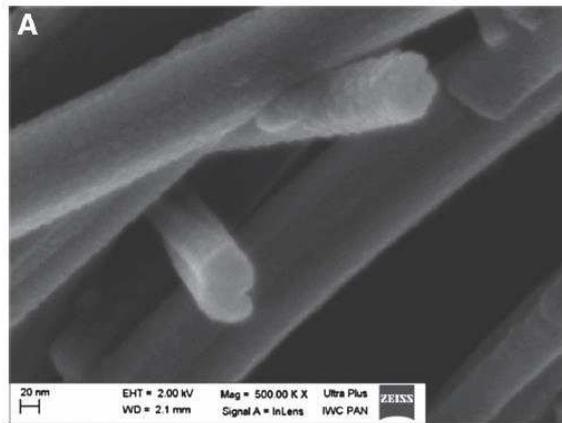


Tableau 1 : Exemples de matériaux pouvant décontaminer le césium radioactif

Matériaux	Capacité de sorption $Q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Kd (L.mg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	Sélectivité
<b>Argiles</b>				
Bentonite [Ali Khan] <sup>9</sup>	98	4,5.10 <sup>-4</sup>	n.d.	Faible
Bentonite [Seliman] <sup>12</sup>	37	8,5.10 <sup>-4</sup>	4,7.10 <sup>-6</sup>	Faible
Bentonite [Galambos] <sup>11</sup>	117	2,1.10 <sup>-5</sup>	n.d.	Faible
Montmorillonite [Galambos] <sup>11</sup>	34	5,0.10 <sup>-6</sup>	n.d.	Faible
Bentonite [Yang] <sup>10</sup>	177	n.d.	3.5.10 <sup>-2</sup>	Modérée
<b>Zéolithes</b>				
Zéolithe (chabazite) [Borai] <sup>15</sup>	248	4,5.10 <sup>-3</sup>	n.d.	Modérée
Zéolithe [Vipin] <sup>14</sup>	102	n.d.	2,0.10 <sup>-2</sup>	Modérée.
Clinoptololite (zéolithe naturelle) [De Haro-Del Rio] <sup>13</sup>	51	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Dioxyde de titane</b>				
Nanoparticules de titanate de sodium [Filipowicz] <sup>17</sup>	155	3,2.10 <sup>-4</sup>	n.d.	Modérée
Nanofibres T3NF [Yang] <sup>16</sup>	67	n.d.	n.d.	n.d.
Nanotubes T3NT [Yang] <sup>16</sup>	199	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Zircone</b>				
ZrO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> [Tel] <sup>18</sup>	48/103	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Silice</b>				
Silice mésoporeuse [Awual] <sup>19</sup>	27.4	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Carbone</b>				
Nanotubes de carbone (CNTs) [Yang] <sup>10</sup>	31	n.d.	3.8.10 <sup>-2</sup>	Modérée
<b>Sulfures</b>				
KTS-3 (K <sub>2x</sub> Sn <sub>4-x</sub> S <sub>8-x</sub> ) [Sarma] <sup>20</sup>	280	2,2.10 <sup>-2</sup>	9,0.10 <sup>-2</sup>	Modérée
KMS-1 (K <sub>2x</sub> Mn <sub>x</sub> Sn <sub>3-x</sub> S <sub>6</sub> ) [Mertz] <sup>21</sup>	226	2,0.10 <sup>-2</sup>	7,0.10 <sup>-2</sup>	Modérée
KMS-2 (K <sub>2x</sub> Mg <sub>x</sub> Sn <sub>3-x</sub> S <sub>6</sub> ) [Manos] <sup>22</sup>	532	7,1.10 <sup>-3</sup>	2,6.10 <sup>-2</sup>	Modérée
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O [Ding] <sup>23</sup>	363 (calcul réaction totale)	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ABP</b>				
K <sub>2</sub> NiFe(CN) <sub>6</sub> .3H <sub>2</sub> O [Ismail] <sup>24</sup>	518	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> /Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	341	n.d.	5,5.10 <sup>-1</sup>	Bonne
K <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub> /KCuFe(CN) <sub>6</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	251	n.d.	1,3.10 <sup>-1</sup>	Bonne
K <sub>0,97</sub> Cu <sub>0,93</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O [Jain] <sup>25</sup>	372	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	110	n.d.	9,6.10 <sup>-2</sup>	Bonne
<b>Phosphomolybdate d'ammonium</b>				
Phosphomolybdate d'ammonium [Banerjee] <sup>26</sup>	50	n.d.	n.d.	n.d.

D'autres oxydes métalliques peuvent être cités, dont la zirconite, qui dispose de certains avantages vis-à-vis de la décontamination des effluents aqueux contaminés avec des radioéléments : structure rigide, stabilité thermique et radiative et une relativement bonne sélectivité envers les alcalins lourds et les alcalino-terreux selon la nature saline de l'effluent. Dans l'étude de Tel et al.<sup>18</sup>, l'adsorption de Cs se fait par adsorption à la surface et dans les pores des particules de zirconite ou d'un mélange de zirconite, silice et oxyde de titane avec un réel bénéfice de la capacité de sorption lorsqu'il s'agit du mélange d'oxydes au lieu de zirconite pure.

Les adsorbants inorganiques les moins performants vis-à-vis du césium et présentés dans le Tableau 1 sont la silice mésoporeuse et les nanotubes de carbone avec des capacités de sorption de l'ordre de 30 mg.g<sup>-1</sup>. Ces matériaux feront plutôt office de support à d'autres matériaux présentant de meilleures capacités de sorption. En effet la silice et les nanotubes de carbone présentent l'avantage d'être des matériaux stables vis-à-vis des irradiations et disposent de grandes surfaces spécifiques (Yang et al. et Awual et al.)<sup>10, 19</sup>.

Une autre famille d'absorbants, les sulfures métalliques, ont également été étudiés dans le cadre de la décontamination des effluents radioactifs. Ces matériaux ont montré une bonne sélectivité dans la capture des ions par des échanges ioniques classiques. De plus grâce à une grande flexibilité du squelette des sulfures métalliques comme par exemple, K<sub>6</sub>Sn[Zn<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>17</sub>], et à une grande sélectivité pour les cations, ces matériaux ont des avantages non négligeables pour la dépollution de césium. Différents sulfures métalliques, tels que KTS-3 (K<sub>2x</sub>Sn<sub>4-x</sub>S<sub>8-x</sub>); KMS-1 (K<sub>2x</sub>Mn<sub>x</sub>Sn<sub>3-x</sub>S<sub>6</sub>) et KMS-2 (K<sub>2x</sub>Mg<sub>x</sub>Sn<sub>3-x</sub>S<sub>6</sub>) ont montré de bonnes capacités de sorption du césium doublées d'une bonne sélectivité (voir Tableau 1)<sup>20-23</sup>.

Les phosphomolybdates d'ammonium, de formule (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], ont surtout été étudiés pour les effluents acides et présentent le désavantage de ne pouvoir être transposés aux procédés industriels à cause de la faible granulométrie des poudres. D'après la formule brute du composé, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], les ions césium pourront être échangés avec la totalité des ions ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soit au maximum ce composé peut accueillir 3 ions césiums par unités [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. L'étude de Banerjee et al.<sup>26</sup> a par ailleurs montré que ce composé pouvait échanger à peu près 2 des 3 ions ammonium. Les capacités de sorption restent identiques même lorsque le composé est déposé sur du PMMA (polyméthacrylate) (Voir Tableau 2).

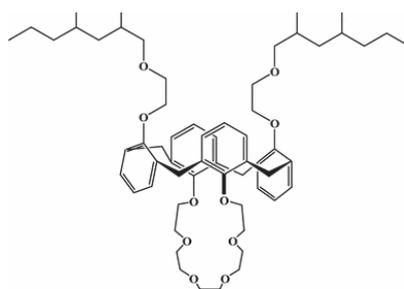
Cette partie s'achève par la présentation de la grande famille des Analogues du Bleu de Prusse qui a fait l'objet de nombreuses recherches comme adsorbant de radioéléments. Le Bleu de Prusse est à l'origine un pigment qui a été découvert accidentellement à Berlin vers 1706. Outre son fort potentiel colorant, ce polymère de coordination a d'abord été étudié pour ses propriétés magnétiques<sup>27</sup>. De plus, sa structure en forme de cage est appropriée pour l'extraction d'ions comme le césium. Ces composés sont formés de métaux de transition liés à des atomes de fer par un pont cyanure. Il faut noter que ces composés possèdent de très bonnes capacités de sorption du césium (de 100 à 500 mg.g<sup>-1</sup>) auxquelles s'ajoute une excellente sélectivité vis-à-vis du césium au détriment des autres cations monovalents tels que le sodium. Les analogues du bleu de

Prusse ont également été supportés sur une matrice solide de silice avec des capacités de sorption de 7 à 25 mg.g<sup>-1</sup> (Tableau 2). Ainsi ce matériau est le meilleur candidat pour la décontamination du césium radioactif.

### I.2.3. Matériaux organiques

Il existe également des adsorbants organiques tels que les éthers couronnes (calixarène) (Figure 4) et les résines résorcinol-formaldéhyde. Le problème des composés organiques est leur durabilité vis-à-vis de l'irradiation, c'est pourquoi les matériaux inorganiques sont généralement privilégiés. De plus ces adsorbants sont généralement associés à des structures poreuses telles que les argiles, les silices, les zéolithes, les nanotubes de carbone, etc... Des exemples sont d'ailleurs cités dans le Tableau 2. Les éthers couronnes, basés sur des macrocycles, ont été largement étudiés dans l'extraction du césium à cause du rayon ionique de l'ion césium et de la taille de la cavité de la molécule. Ce type de matériau ne propose pas de grande capacité de sorption en comparaison avec d'autres matrices telles que celles étudiées dans le cas de l'article de Wu et al.<sup>2</sup> et d'Awual et al.<sup>19</sup>.

Figure 4 : Exemple d'éther couronne (d'après l'article de Wu et al. <sup>2</sup>)



Notons tout de même l'excellente capacité de sorption de l'adsorbant étudié par Borai et al, Calix[4]arène bis(-2,3 naphtho-crown-6).<sup>15</sup> En ce qui concerne les résines résorcinol-formaldéhyde sur billes d'alginate (un polysaccharide), Dwivedi et al.<sup>28</sup> ont montré l'énorme affinité des ions césium avec ce matériau grâce à la forte présence de groupements -OH d'où une capacité de sorption assez importante mais une sélectivité faible.

De plus, il est à noter que les composés organiques ont fait l'objet d'une fonctionnalisation sur d'autres supports à base par exemple de silice, d'argile, de composés carbonés, etc. car cela facilite la mise en œuvre industrielle de la décontamination des effluents aqueux.

Tableau 2 : Exemples de matériaux composites pour la décontamination du césium radioactif

Matériaux composites	Capacité de sorption Q max (mg.g <sup>-1</sup> )	Kd (L.mg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	Sélectivité
<b>Argiles</b>				
Squelette de Carbone et particules de Clinoptilolite [De Haro-Del Rio] <sup>13</sup>	121	n.d.	n.d.	n.d.
Chitosane-Bentonite [Yang] <sup>10</sup>	155	n.d.	2,4.10 <sup>-2</sup>	Moyenne
<b>Carbone</b>				
Zéolithe + MWCT MultiWalledCarbonNanotubes [Vipin] <sup>14</sup>	114	n.d.	2,2.10 <sup>-2</sup>	n.d.
Chitosane-Carbon Nanotubes [Yang] <sup>10</sup>	44	n.d.	2,9.10 <sup>-2</sup>	Moyenne
<b>Ether-couronne</b>				
Zéolithe + Calix[4]arène bis(-2,3 naphtho-crown-6) [Borai] <sup>15</sup>	207	6,7.10 <sup>-3</sup>	n.d.	Moyenne
Silice + Calix[4]arène-R14 [Wu] <sup>2</sup>	25	1,9.10 <sup>-3</sup>	n.d.	Moyenne
Silice- dibenzo-18-crown-6 ether [Awual] <sup>19</sup>	50	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Résorcinol-formaldéhyde</b>				
Billes de résine de resorcinol-formaldéhyde et alginate [Dwivedi] <sup>28</sup>	490	n.d.	3,5.10 <sup>-4</sup>	Faible
<b>Phosphomolybdate d'ammonium</b>				
Phosphomolybdate d'ammonium-PMMA [Banerjee] <sup>26</sup>	20	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Silice-Titane</b>				
MagAcryl-CST (magnétite, silice-titane, poly-acroléine) [Kaminski] <sup>29</sup>	67	2,5.10 <sup>-3</sup>	n.d.	Moyenne
<b>Bleu de Prusse</b>				
Monolithe de silice et K <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> /Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	25	n.d.	2,9.10 <sup>-2</sup>	Moyenne
Monolithe de silice et K <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub> /KCuFe(CN) <sub>6</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	23	n.d.	3,2.10 <sup>-3</sup>	Moyenne
Monolithe de silice et K <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub> [Sommer-Marquez] <sup>7</sup>	7	n.d.	3,3.10 <sup>-2</sup>	Moyenne
SBA-15/Co <sup>2+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [Delchet] <sup>6</sup>	17	8.10 <sup>-1</sup>	n.d.	Bonne
Verre mésoporeux Vitrabio © /Co <sup>2+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [Delchet] <sup>6</sup>	5	3.10 <sup>-1</sup>	n.d.	Bonne
Zr(OH) <sub>4</sub> poreux/ K <sub>1,34</sub> Ni <sub>0,33</sub> [NiFe(CN) <sub>6</sub> ] [Michel] <sup>30</sup>	29	2.10 <sup>-1</sup>	n.d.	Bonne
SWCNTs (Single Walled Carbon Nanotubes)/K <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub> [Draouil] <sup>31</sup>	230	n.d.	n.d.	n.d.
Carboxymethyl cellulose (CMC) et hydroxyethyl cellulose (HEC)/K <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub> [Kim] <sup>32</sup>	272	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	n.d.	Moyenne à bonne

### I.3. Les Analogues du Bleu de Prusse

Cette partie est dédiée à une présentation plus détaillée des Analogues du bleu de Prusse.

#### I.3.1. Le bleu de Prusse



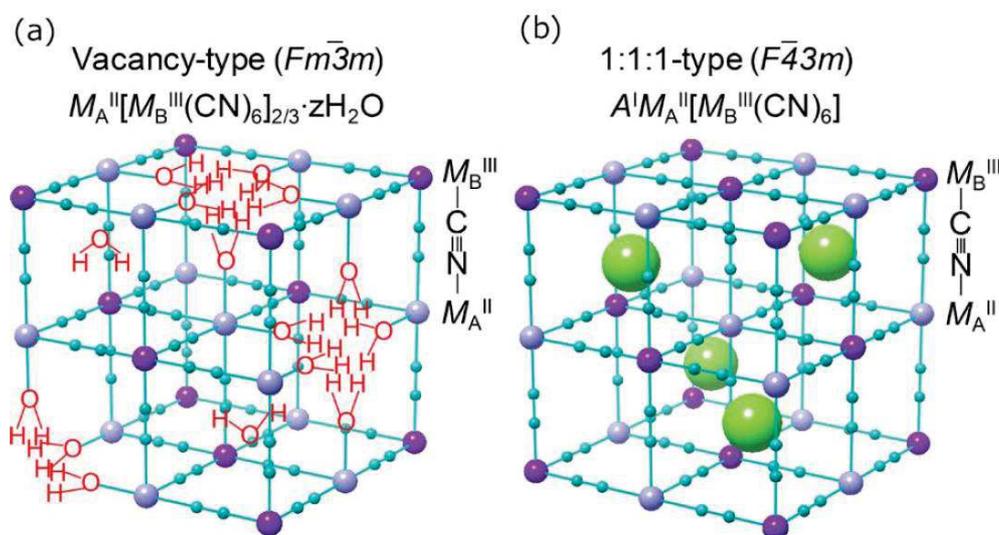
Le bleu de Prusse, découvert accidentellement à Berlin au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, est considéré comme le premier composé de polymère de coordination. De couleur bleue très particulière (voir ci-contre), ce composé a été utilisé depuis lors comme pigment.

Cette couleur est due à une intense bande d'intervalle à 700 nm qui correspond à un transfert de charge entre le Fe<sup>II</sup> et le Fe<sup>III</sup>. Ce précipité est formé par réaction de coprécipitation entre deux solutions aqueuses : une solution de chlorure de fer (III) et une d'hexacyanoferrate (II) de potassium pour former Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O (insoluble) et/ou KFe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub> (soluble).



Dans les années 1970, Buser et al.<sup>33</sup> ont démontré que le bleu de Prusse cristallise dans un réseau tridimensionnel cubique à faces centrées, de paramètre de maille  $a=10.17 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) où les atomes de fer (ferreux et ferriques) sont alternés par des ligands cyanures. De plus pour satisfaire l'électronéutralité du réseau, le composé adopte une stoechiométrie [4 ;3] pour le fer, engendrant la présence de lacunes non ordonnées en ferrocyanure. Les ions Fe<sup>III</sup> sont alors associés avec des molécules d'eau pour combler ces lacunes (Voir Figure 5). De plus, le bleu de Prusse possède un ordre ferromagnétique en dessous de 5,6 K<sup>27a</sup>.

Figure 5 : Structures schématique des cristaux d'Analogues du bleu de Prusse, (a)  $M_A^{II}[M_B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$  et (b)  $A^I M_A^{II}[M_B^{III}(CN)_6]$  (d'après l'article de Tokoro et al.<sup>27b</sup>)



### I.3.2. Les Analogues du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse a donné lieu à de nombreux autres composés en remplaçant les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par d'autres ions di- et trivalents appartenant aux métaux de transition ( $\text{Cr}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II/III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , etc...). Ils sont généralement synthétisés en solution aqueuse par réaction entre un hexacyanométallate de formule chimique  $[\text{M}_B^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{z-}$  ou  $\text{A}_x[\text{M}_B^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]$  et un cation métallique amené sous forme de nitrate ( $\text{M}_A^{\text{II/III}}(\text{NO}_3)_y$ ), de sulfate ( $\text{M}_A^{\text{II}}(\text{SO}_4)/\text{M}_A^{\text{III}}(\text{SO}_4)_y$ ) ou de chlorure ( $\text{M}_A^{\text{II/III}} \text{Cl}_y$ )<sup>34</sup>.

Avec :

- A, un alcalin ou cation monovalent de type  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ....
- $\text{M}_B$ , un métal de transition di- ou trivalent de type Fe, Cr, Mn, Ti, V....
- $\text{M}_A$ , un métal de transition di- ou trivalent de type Cr, Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn....
- x peut être égal à 3 (si M est au degré d'oxydation +III) ou 4 (si M est au degré d'oxydation +II)
- y peut être égal à 2 si M est au degré d'oxydation +II ou 3 si M est au degré d'oxydation +III
- z, coefficient stoechiométrique, égal à 4 si M' est au degré d'oxydation +II et 3 si M' est au degré d'oxydation +III

Afin d'en faciliter l'écriture, nous allons considérer que la brique élémentaire  $[\text{M}_B^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{z-}$  réagit avec le cation métallique hydraté  $[\text{M}_A(\text{OH}_2)_6]^{k+}$  pour former l'ABP de formule  $\text{A}_x\text{M}_{\text{A}4}[\text{M}_B(\text{CN})_6]_{4(k+(x/4))/z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . k est un nombre stoechiométrique qui dépend du degré d'oxydation de  $\text{M}_A$ . Par exemple, le ferrocyanure de cuivre étudié dans cette thèse, le composé  $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$  peut être retrouvé grâce à la formule précédente avec  $x=8$ ,  $z=4$  et  $k=2$ . Pour  $x=8$ , l'analogue de bleu de Prusse cristallise dans un réseau cubique à faces centrées non lacunaire ( $\text{A}_8\text{M}_{\text{A}4}^{\text{II/III}}[\text{M}_B^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Les ions  $\text{M}_B$ , placés aux sommets et aux centres des faces du réseau, sont reliés aux ions  $\text{M}_A$  qui occupent les sites octaédriques à l'aide d'un pont cyanure ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Quant aux cations A, ils occupent les sites tétraédriques du réseau (Voir Figure 5-(b)). De plus, le caractère  $\sigma$  donneur –  $\pi$  accepteur du carbone impose au métal  $\text{M}_B$  d'être dans une configuration bas spin (champ fort) et quant à l'azote qui a un caractère  $\sigma$  donneur –  $\pi$  faiblement accepteur cela impose au métal  $\text{M}_A$  d'être en haut spin (champ faible).

Pour les autres stœchiométries,  $x < 8$ , la structure des composés présente des lacunes au niveau des entités  $[\text{M}_B(\text{CN})_6]^{z-}$ . Ainsi les ions  $\text{M}_A$ , au contact des sites vacants, complètent leurs sphères de coordination par des molécules d'eau. De cette manière, les sites interstitiels sont occupés par des cations alcalins et des molécules d'eau pour compenser les charges du réseau.

Les analogues du bleu de Prusse présentent des propriétés photomagnétiques comme l'atteste, par exemple, les travaux de Bleuzen et al.<sup>35, 36, 37, 34a</sup>.

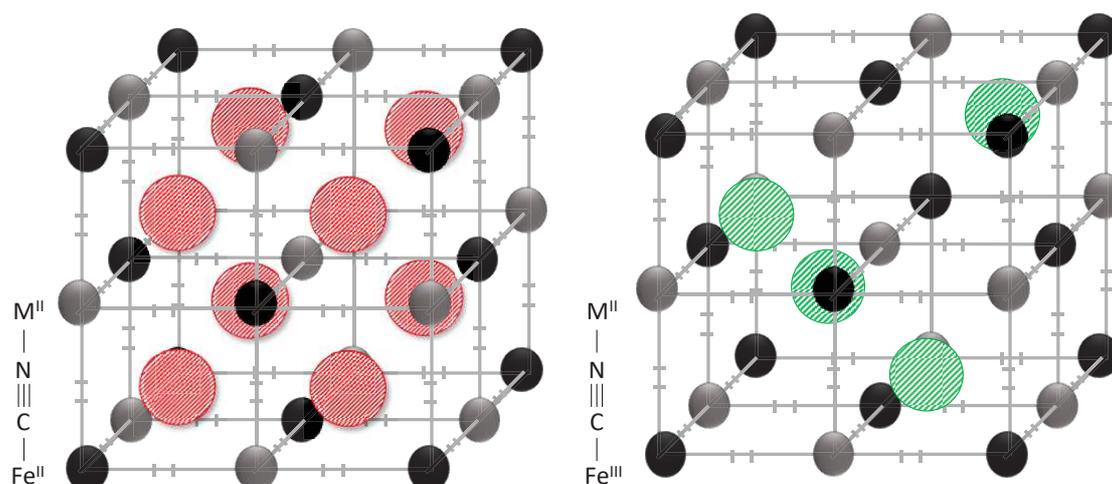
### I.3.3. Analogie du bleu de Prusse et décontamination du césium

Il existe une très grande variété de combinaisons possibles pour le couple  $M_A/M_B$  et donc de composés  $A_xM_{Az}[M_B(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ . Cependant dans le contexte de cette étude, nous nous focaliserons sur les hexacyanoferrates de métal de transition, de formule  $A_xM_{Az}[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$  avec  $M_A = Ni, Cu, Zn$  et  $Co$ . En effet ces composés ont largement été étudiés dans le cadre de la décontamination des effluents aqueux contaminés avec du césium radioactif et entrent dans les procédés industriels de décontamination de Marcoule et de La Hague. Il existe deux grandes familles avec le fer et les ligands cyanures : les ferrocyanures avec un fer au degré d'oxydation +II,  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ , et les ferricyanures avec un fer au degré d'oxydation +III,  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ . De plus, différentes compositions et structures peuvent être observées pour un même métal de transition selon la méthode de préparation modifiant ainsi les capacités de sorption du composé. Selon les conditions expérimentales, il est donc possible d'obtenir des nanoparticules. Les paragraphes qui suivent présentent quatre composés dérivés des analogues du bleu de Prusse qui ont été étudiés dans le cadre de la décontamination du césium radioactif.

#### I.3.3.1. Analogie du Bleu Prusse à base de cuivre

Les ferrocyanures de cuivre ( $Cu_2Fe^{II}(CN)_6 \cdot nH_2O$ ,  $Cu_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ ) ont des structures cubiques faces centrées  $Fm\bar{3}m$ . Par contre d'après l'étude de Loos-Neskovic<sup>38</sup>, le composé  $K_2CuFe(CN)_6$  semble cristalliser dans le système triclinique suivant une structure lamellaire avec entre chaque couche, distante de 7 Å, les ions potassium. Pour cette structure, deux types de réactivités chimiques peuvent être évoquées : un échange des ions  $K^+$  avec d'autres cations et éventuellement, une réorganisation de la structure via délamination. Par contre à cause de l'électroneutralité du composé, l'eau ne peut pas s'insérer dans le réseau et est présente seulement en surface. De plus les travaux de thèse de S. Ayrault<sup>39</sup> ont montré que les ferrocyanures de cuivre avaient une meilleure efficacité que les ferricyanures de cuivre<sup>6, 39-40</sup> vis-à-vis de la décontamination du césium radioactif. Si nous nous intéressons à la structure de ces deux composés (Figure 6), les ions  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  et  $Cu$  forment le réseau cristallin et les alcalins  $K^+$  s'insèrent dans le réseau pour compenser les charges négatives. Dans le cas des ferricyanures de type cubiques faces centrées, la répartition des ions alcalins dans le centre des mailles cubiques entraîne la présence de lacunes du fait de la charge +III du fer. Ainsi contrairement aux ferrocyanures qui peuvent échanger huit ions  $K^+$ , les ferricyanures en ont moitié moins et leur efficacité est donc moindre vis-à-vis du césium.

Figure 6 : Structure d'un ferrocyanure de type  $A_2M_A^{II}Fe^{II}(CN)_6$  (A) avec  $x=8$  d'après la formule générique et d'un ferricyanure de type  $AM_A^{II}Fe^{III}(CN)_6$  (B) avec  $x=4$  d'après la formule générique (source : thèse de Carole Delchet, *Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles : Application au Césium*, Université Montpellier II, 2013).



En ce qui concerne les propriétés de sorption du Cs des ABP à base de cuivre, les cinétiques de sorption ont montré que l'équilibre de sorption était atteint au bout de 24h<sup>6</sup> et que la capacité de sorption maximale était égale à  $Q_{max}=3.0 \text{ mmol.g}^{-1}$  soit  $399 \text{ mg.g}^{-1}$ <sup>6</sup> (Tableau 3).

### I.3.3.2. A base de nickel

Les ferrocyanures de nickel, (par exemple  $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ ,  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ ,  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  et  $KNi[Fe(CN)_6]_2$ ), ont une structure cubique faces centrées Fm3m avec un paramètre de maille variant de 10,2 à 10,0 Å. Cette structure est d'ailleurs majoritairement utilisée pour traiter des effluents aqueux contaminés avec du césium radioactif à la Hague et à la Station de Traitement des Effluents Liquides (STEL) de Marcoule. Des isothermes de sorption sur ce matériau ont permis d'évaluer la capacité de sorption maximale  $Q_{max}$  qui varie de 1 à 2,5  $\text{mmol.g}^{-1}$  soit de 133 à 332  $\text{mg.g}^{-1}$ <sup>6,41</sup> (Tableau 3).

Tableau 3 : Capacité d'adsorption,  $Q_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), de différents analogues du bleu de Prusse (CuABP, NiABP, ZnABP et CoABP)

Type d'ABP	$Q_{max}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
CuABP [Sommer-Delchet] <sup>6-7</sup>	251.4 – 399
NiABP [Delchet] <sup>6</sup>	133-332
ZnABP [Sommer] <sup>7</sup>	340.5
CoABP [Lehto-Sommer] <sup>7,42</sup>	46.6-110.4

### I.3.3.3. A base de zinc

Le zinc a une structure compacte trigonale pour  $Zn_2Fe^{II}(CN)_6.2H_2O$  et rhomboédrique pour  $A_2^I Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  ( $A^I= Na, K, Cs$ ) avec des sites vacants pouvant accueillir des ions alcalins et des molécules d'eau.<sup>43</sup> Après

sorption du césium, le composé obtenu peut être par exemple  $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$  <sup>7</sup>. De plus les capacités de sorption de ce composé vis-à-vis du césium est de l'ordre de  $Q_{\text{max}}=340.5 \text{ mg.g}^{-1}$  (Tableau 3).

#### I.3.3.4. *A base de cobalt*

Pour terminer, les ferrocyanures de cobalt présentent une structure cubique classique avec des ions potassium intégrés dans le réseau de formule  $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ . Les capacités de sorption maximale du césium sont de l'ordre de  $Q_{\text{max}}=110.4 \text{ mg.g}^{-1}$  soit une valeur inférieure à celle trouvée pour les autres analogues de bleu de Prusse <sup>7, 42</sup> (Tableau 3). Ces résultats doivent cependant être manipulés avec précaution car la sorption du Cs est dépendante de la taille des particules et actuellement il n'a pas été possible de mener des études de sorption avec des particules de même taille <sup>44</sup>.

De plus, pour l'ensemble de ces composés, la mise en contact avec du césium ne modifie pas la structure des analogues de bleu de Prusse. Pour terminer, ces composés ont d'excellentes capacités de sorption cependant leur utilisation est difficile en conditions industrielles du fait de la faible granulométrie des poudres et des importantes quantités de boues générées. Pour pallier à ces problèmes et utiliser les ABP dans des procédés en continu, des recherches ont été menées pour supporter les nanoparticules sur des matrices poreuses.

### **I.4. Les Analogues du bleu de Prusse supportés pour une utilisation en continu**

Comme énoncé précédemment, les analogues du bleu de Prusse sont des composés très pertinents pour la décontamination du Cs car ils présentent des capacités de sorption élevées et ils sont sélectifs. Cependant, leur utilisation industrielle dans des procédés continus est difficile à cause de la faible granulométrie des particules. Ainsi, afin de résoudre ce problème, de nombreuses activités de recherche se sont focalisées sur l'idée de supporter les particules d'ABP sur une matrice poreuse.

#### I.4.1. Immobilisation sur un support

Ces matériaux composites sont généralement faits de nanoparticules et d'une matrice poreuse. De cette manière et grâce aux tailles nanométriques, la quantité de nanoparticules accessibles pour la sorption est augmentée. De nombreuses matrices poreuses ont été étudiées, autant organiques qu'inorganiques avec pour objectif de supporter les nanoparticules d'analogue du bleu de Prusse et d'être résistante vis-à-vis de l'irradiation.

##### I.4.1.1. *Supports organiques*

Dans cette sous-partie, les supports organiques utilisés pour encapsuler les ABP sont présentés avec en premier lieu des résines échangeuses d'ions puis des biopolymères tels que le chitosane et l'alginate.

Les résines échangeuses ont été utilisées pour immobiliser les ferrocyanures de métal dans la structure poreuse en mettant successivement en contact le ferrocyanure de potassium et le sel métallique. Par exemple, Watari et al. <sup>45</sup> présentent une résine anionique Amberlite<sup>®</sup> IRA-904 qui contient comme groupes fonctionnels des amines quaternaires. Le ferrocyanure de potassium « réagit » avec l'amine quaternaire ce qui permet de le

fixer à la résine. Puis une solution de nitrate de cuivre est mise en contact de la résine pour former le ferrocyanure de cuivre. Ce matériau présente une bonne sélectivité vis-à-vis du césium. La même procédure a été étendue avec succès à d'autres types d'ABP.

En ce qui concerne les biopolymères, nous nous restreindrons au chitosane et aux matrices d'alginate. Par exemple Folch et al. <sup>46</sup>, ont utilisé des billes de chitosane pour supporter des nanoparticules d'ABP. Le chitosane possède des groupements amines libres qui peuvent complexer l'ion métallique de l'ABP. Pour se faire, on mélange des billes de chitosane avec une solution contenant du méthanol et le métal d'intérêt qui peut être du Ni, Cu, Fe, Co et Mn. Puis ces particules sont mises en contact avec une solution contenant du méthanol et  $[N(C_4H_9)_4]_3[M'(CN)_m]$  ( $M' = Fe$  ou  $Cr$ ). Avec ce protocole, des nanoparticules d'ABP de 2 à 6 nm ont pu être formées. Puis dans la même optique, des particules d'analogues du bleu du Prusse ont été synthétisées avec des alginates <sup>47</sup>. Ces derniers appartiennent à la famille des polysaccharides non-toxiques, biodégradables et biocompatibles et sont extraits d'algues brunes. La mise en contact d'une solution d'alginate avec des sels métalliques conduit à la formation d'un complexe de coordination entre les fonctions carboxylates de l'alginate et les cations métalliques di- ou trivalents. Puis une solution de  $[N(C_4H_9)_4]_3[M_B(CN)_m]$  dans l'acétonitrile est ajoutée au mélange alginate/ $M_A^{n+}$  pour former les particules d'ABP. Finalement, cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules d'ABP de 3 à 7 nm.

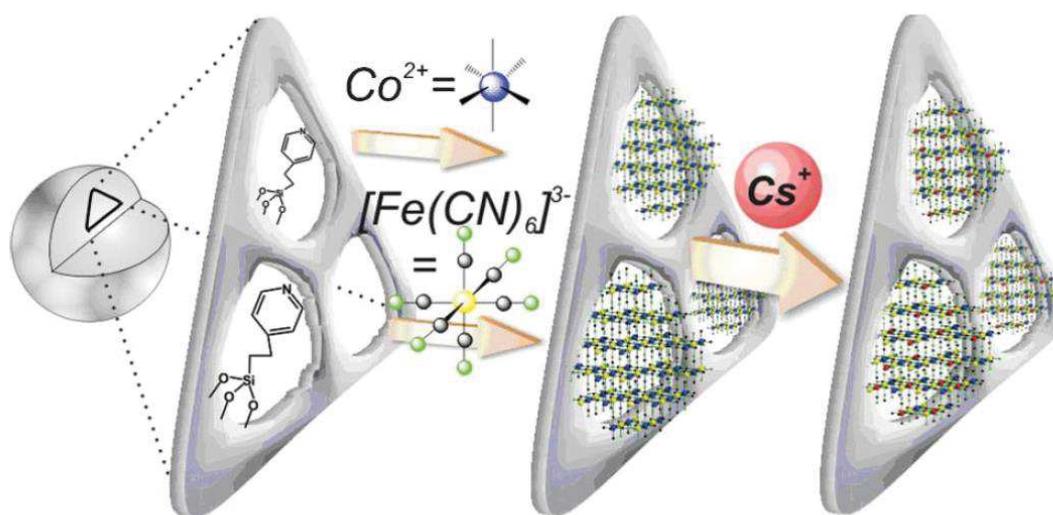
#### I.4.1.2. Supports inorganiques

Mimura et al. <sup>48</sup> ont étudié l'imprégnation de gels de silice avec d'abord du nitrate du nickel puis du  $K_4Fe(CN)_6$ . De cette manière les ferrocyanures de nickel précipitent à la surface et à l'intérieur des pores de la silice. De manière attendue, le pourcentage de particules de ferrocyanure de nickel au sein du matériau augmente avec le nombre de cycles d'imprégnation. Les échanges ioniques entre le potassium et le Cs suivent une isotherme de Langmuir avec une capacité de sorption maximale de  $0,305 \text{ mmol.g}^{-1}$  soit  $40 \text{ mg.g}^{-1}$ . D'autres publications présentent le même type de procédure pour immobiliser des ABP sur des zéolithes. Par exemple, Kazemian et al. <sup>49</sup>, immobilise des ferrocyanures de nickel sur de la clinoptilolite et sur une zéolithe P synthétique avec une sorption améliorée du Cs et du Sr par rapport à des zéolithes seules. Milyutin et al. <sup>50</sup>, précipitent des ferrocyanures de nickel in-situ dans différents types de matériaux : craie (calcium carbonate), aluminosilicate (bentonite, clinoptilolite) et des matériaux à base de silice (diatomite et biosilice) par réaction de sulfate de nickel et un excès de  $K_4Fe(CN)_6$ .

D'autres matériaux ont été étudiés tels que les silices mésoporeuses organisées MCM-41 ou SBA-15. Ainsi Vo et al. <sup>51</sup>, ont immobilisé un ferrocyanure de cobalt dans les pores d'une MCM-41 en faisant d'abord réagir  $Co(NO_3)_2$  puis  $K_3Fe(CN)_6$ . Durant la synthèse, la structure organisée hexagonale des MCM-41 est conservée. D'autre part, des chercheurs ont fonctionnalisé des MCM-41 avec un éthylène diamine silane [3-(2-aminoéthyl-3-amino)propyl]triméthoxysilane afin de former un ligand entre la silice et le cuivre et d'ensuite construire le ferrocyanure de cuivre en ajoutant  $Na_4Fe(CN)_6$  <sup>52</sup>. Dans le même registre, Folch et al. <sup>53</sup>, ont fonctionnalisé des SBA-15, mais aussi des MCM-41, avec une amine  $(CH_2)_2C_5H_4N$  afin de faire précipiter

avec succès différents types d'analogues de bleu de Prusse directement dans les pores. La silice mésoporeuse fonctionnalisée avec l'amine est mise en contact avec une solution  $M^{n+}$  ( $M^{n+}=Fe^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$ ) dans le méthanol puis avec une solution contenant du méthanol et  $[N(C_4H_9)_4]_3[M'(CN)_m]$  ( $M'=Fe^{3+}, Co^{3+}$  ( $m=6$ ),  $Mo^{5+}$  ( $m=8$ )) pour former ensuite l'analogue de bleu de Prusse dans les pores. D'ailleurs Delchet et al. <sup>40</sup> utilisent la même démarche pour déposer des ferrocyanures de cobalt dans une matrice de silice (SBA-15) et dans un verre mésoporeux (Vitrabio®) (Figure 7).

**Figure 7 : Représentation schématique de la croissance des nanoparticules d'ABP dans la silice mésoporeuse et dans le verre poreux (article Delchet et al. <sup>40</sup>)**



L'imprégnation se fait par des cycles successifs de contact entre une solution de méthanol- $Co(BF_4)$  et le support, ce qui va permettre de fixer  $Co^{2+}$ . Puis l'ensemble est mis en contact avec une solution de  $[N(C_4H_9)_4]_3[Fe(CN)_6]$  pour faire croître des particules d'ABP. Après plusieurs cycles d'imprégnation successifs, ces particules atteignent une taille de l'ordre de 10 nm dans les pores. Les ferrocyanures de cobalt seuls, obtenus par précipitation, ont une capacité de sorption maximale de  $50,5 \text{ mg.g}^{-1}$  alors que dans les systèmes composites, SBA-15 et verre mésoporeux, cette valeur atteint  $172,8 \text{ mg.g}^{-1}$  (par gramme de ferrocyanure de cobalt). Par contre si le calcul est réalisé par rapport à la masse totale de composite, cette valeur atteint  $17,3 \text{ mg.g}^{-1}$  pour la SBA contenant les nanoparticules et  $5,3 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le verre contenant les nanoparticules. Cette étude permet de souligner la meilleure capacité de sorption des ABP lorsque les particules sont nanométriques.

Des études menées par Voronina et al. <sup>54</sup> sur la fonctionnalisation des particules de dioxyde de titane hydraté ont abouti à la formation de ferrocyanure de nickel sur ces dernières. A l'aide d'une imprégnation des particules de  $TiO_2$  avec du sulfate de nickel et du  $K_4Fe(CN)_6$ , des nanoparticules d'ABP ont pu être formées. De cette manière les particules se forment à la surface de particules de  $TiO_2$  et les capacités de sorption sont de l'ordre de  $130$  à  $270 \text{ mg.g}^{-1}$  suivant la composition du ferrocyanure de nickel.

Des recherches ont également porté sur des supports à base de charbons actifs ou de nanotubes de carbone pour immobiliser les analogues de bleu de Prusse. Ces matériaux présentent l'avantage d'être poreux, d'avoir une importante surface spécifique, de posséder une bonne stabilité thermique et mécanique et pour terminer d'avoir une bonne résistance vis-à-vis des irradiations. De plus, ces matériaux peuvent servir directement de support pour les analogues du bleu de Prusse car ils peuvent être fonctionnalisés avec des polymères pouvant piéger un ABP. Ainsi pour réaliser ces matériaux, Wang et al. <sup>55</sup> ont mis en contact du charbon actif (prétraité à l' $\text{HNO}_3$ ) avec une solution de  $\text{CuSO}_4$ . Les particules de ferrocyanure de cuivre finales sont formées par l'ajout d'une solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  au matériau précédent. Ces composites charbon actif/CuABP présentent de bonne capacité de décontamination du césium radioactif avec  $Q_{\text{max}}=0,38 \text{ mmol.g}^{-1}$  ou  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ . En ce qui concerne les nanotubes de carbone, Jin et al. <sup>56</sup> présentent des MWCNT (Multi Walled Carbon Nanotubes ou nanotubes de carbone multi murs) fonctionnalisés avec du polypyrrole puis mis en contact avec une solution contenant du  $\text{FeCl}_3$  ainsi que du  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  pour former un composite nanotube de carbone/polypyrrole/Bleu de Prusse. Les travaux de Draouil et al. <sup>31</sup> proposent une fonctionnalisation intéressante des SWCNTs (Single-walled carbon nanotubes) avec des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre (CuABP) grâce à un ligand aminé, la propargylamine. Cette molécule dispose d'une fonction alcyne qui peut réagir avec les nanotubes de carbone par une réaction de Diels-Alder ainsi qu'une fonction amine qui peut créer une liaison avec le cuivre du CuABP. Un tel matériau présente des capacités de sorption très intéressante avec une valeur de  $230 \text{ mg.g}^{-1}$ .

#### I.4.2. Encapsulation

Dans cette partie, il est toujours question de supporter les particules d'Analogues du bleu de Prusse mais en réalisant la synthèse de l'ABP en même temps que celle de la matrice.

##### I.4.2.1. Supports organiques

La coagulation de polyacrylonitrile (PAN) a fait l'objet de nombreuses recherches pour ancrer les particules d'ABP utiles pour la décontamination du césium. Les billes de PAN sont très poreuses et peuvent accueillir d'importantes quantités d'ABP. Nilchi et al. <sup>57</sup> ont synthétisé des ABP à base de cuivre et de nickel dans du PAN en atteignant des surfaces spécifiques de l'ordre de  $80$  à  $108 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les auteurs mentionnent que ce matériau adsorbe le césium mais il n'est pas question de quantité de sorption maximale. Du et al. <sup>58</sup> proposent une autre voie de synthèse toujours en utilisant du PAN mais en dissolvant le PAN à l'aide du diméthylsulfoxyde (DMSO) et en ajoutant des particules de ferrocyanures de nickel. Puis le mélange est injecté à travers une buse pour former des billes de PAN/NiABP. Les particules ainsi obtenues ont des tailles comprises entre  $0,5$  et  $0,9 \text{ mm}$  et présentent une bonne sélectivité vis-à-vis du césium. Les capacités de sorption du matériau sont de l'ordre de  $120$  à  $140 \text{ mg.g}^{-1}$  de composite PAN/NiABP. Outre ces avantages, la forme sphérique du matériau est idéale pour une utilisation en colonne. Toujours avec un support organique, Sheha <sup>59</sup> a développé un matériau composé de ferrocyanure de zinc, de particules magnétiques  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de la matrice liante à base de PAN. D'autres auteurs tel que Ambashta <sup>60</sup> ont d'ailleurs étudié des composés mixtes ABP-magnétite pour récupérer plus facilement les particules après sorption du césium à l'aide d'un aimant. Si nous revenons à la publication de Sheha <sup>59</sup>, le matériau ayant les meilleures caractéristiques pour adsorber le

césium est une structure cœur-coquille non supportée par du PAN avec un cœur de magnétite et une coquille d'ABP ayant une capacité de sorption de  $1965 \text{ mg.g}^{-1}$  et une bonne sélectivité vis-à-vis du césium. Le même type de matériau mais supporté par du PAN présente une capacité de sorption un peu plus faible de  $1905 \text{ mg.g}^{-1}$  à cause d'une diminution de la porosité accessible due au recouvrement des particules par le PAN. Ce matériau grâce à la structure cœur-coquille des particules présente des qualités optimales pour la décontamination des effluents nucléaires.

Ensuite comme autres types de supports organiques nous pouvons citer des fils de nylon qui ont été recouverts d'un ligand organique (VBTAC : VinylBenzylTrimethylAmmonium Chloride ou SSS : Sodium Styrene Sulfonate) pour faciliter l'accroche de particules de ferrocyanure de cobalt. Les auteurs, Ishihara et al. <sup>61</sup> ne donnent pas de valeurs précises concernant la sorption du césium par ce matériau mais elle existe, tout comme la sélectivité vis-à-vis du césium. Toujours dans les composés organiques, Avramenko et al. <sup>62</sup> ont immobilisé différents ABP dans des latex carboxyliques en formant des suspensions colloïdales stables. Les capacités de sorption de ces composés dépendent de la composition et du métal de transition utilisé et peuvent être classées selon cet ordre :  $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] > \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

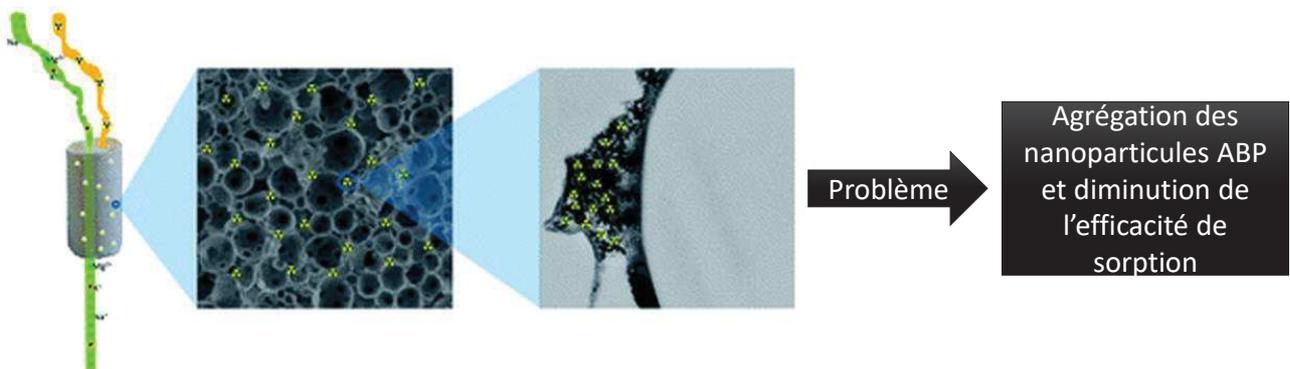
Comme précédemment, des biopolymères tels que le chitine et l'alginate ont également été étudiés et utilisés pour enrober des nanoparticules d'ABP. Contrairement à la partie relative aux supports organiques, nous parlerons ici des composés où des gels de biopolymères formés en même temps ou après la synthèse des analogues du bleu de Prusse. Par exemple, Vincent et al. <sup>63</sup> proposent une voie de synthèse où les nanoparticules sont d'abord synthétisées puis la suspension colloïdale est ajoutée à une solution de chitosane. La mise en forme du matériau se fera à l'aide d'une buse qui produira différents types de billes après refroidissement dans  $\text{N}_2$ . En ce qui concerne la sorption du Cs, cette publication présente des résultats pour le chitosane/ CuABP de l'ordre de  $Q_{\text{max}}=130-260 \text{ mg.g}^{-1}$  et pour le chitine/(Ni, Cu, Fe, Co, Zn)ABP égal à 101, 118, 42, 81, et  $96 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement. Dans la même optique, nous pouvons citer le travail de Lee et al. <sup>64</sup> qui ont préparé des microbilles d'alginate avec de ferrocyanure de cuivre. Comme précédemment, les particules de ferrocyanures de cuivre sont formées au préalable puis ajoutées à une solution d'alginate de sodium. La gélification se fait en laissant goutter la solution précédente dans une solution de chlorure de calcium. Puis les particules formées sont séchées par deux méthodes différentes : soit elles sont rapidement refroidies dans  $\text{N}_2$  ou chauffées à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h. Les capacités de sorption du Cs de ces deux composites ont été déterminées par le modèle de Langmuir et valent respectivement  $172,4$  et  $169,5 \text{ mg.g}^{-1}$ . Ces matériaux sont donc intéressants pour la décontamination des effluents contaminés par du césium.

#### I.4.2.2. Sol-gel

Orechovska and Rajec <sup>65</sup> ont décrit la synthèse de particules de ferrocyanure de nickel intégrées dans une matrice de silice à l'aide d'un procédé sol-gel classique. Une solution de silicate de sodium mélangée à une solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  est ensuite mise en contact avec une solution acide de nitrate de nickel. De cette

manière des particules de ferrocyanure de nickel précipitent en même temps que la silice polycondense. Les particules composites finalement obtenues ont des tailles variables et permettent d'adsorber le césium avec une capacité de 15 à 75 mg.g<sup>-1</sup>. Ensuite, des recherches ont été menées dans ce sens mais en utilisant des émulsions afin de créer et de contrôler la taille des pores dans le matériau final. Par exemple Causse et al. <sup>8</sup> ont synthétisé des monolithes de silice fonctionnalisés avec des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. La première étape consiste à préparer une suspension colloïdale de ferrocyanure de cuivre en mélangeant Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> notée CuABP. Puis le précurseur de silice, TEOS, est ajouté à une solution acidifiée contenant le tensioactif P123. Au bout de 30 min, le précurseur de silice est hydrolysé et un volume donné de la suspension colloïdale de CuABP est ajouté. La polycondensation de la silice est réalisée grâce à l'ajout de NaF. Finalement, la formation de l'émulsion se fait en ajoutant l'huile, du dodécane, au cours de la synthèse. Les monolithes ainsi obtenus présentent une très grande surface spécifique, de 290 à 643 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, avec des capacités de sorption du césium allant jusqu'à Q<sub>max</sub>=4 mmol.g<sup>-1</sup> (531.4 mg.g<sup>-1</sup>) par rapport à la masse de CuABP et Q<sub>max</sub>=0,08 mmol.g<sup>-1</sup> (10,6 mg.g<sup>-1</sup>) par rapport à la masse de monolithe. Cette méthode présente l'avantage de fournir un monolithe pouvant être utilisé dans des procédés industriels en continu. De plus grâce à la nature même de ce dernier (silice amorphe), les monolithes sont peu sensibles aux rayonnements du césium radioactif et peuvent être facilement intégrés dans la filière du conditionnement des déchets radioactif par vitrification ou placés dans des matrices cimentaires. Cependant deux problèmes persistent : la faible tenue mécanique de la structure de silice du monolithe et l'agrégation des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre au sein du monolithe diminuant son efficacité de sorption (Figure 8).

**Figure 8: Illustration de la synthèse réalisée par Causse et al.<sup>8</sup> avec la mise en évidence de l'agrégation des nanoparticules d'ABP.**

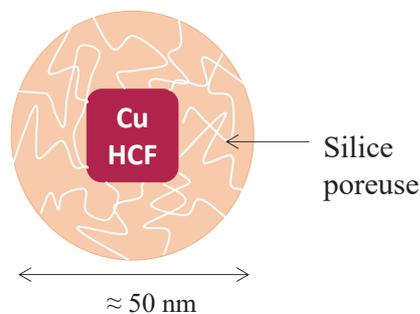


La tenue mécanique a été améliorée par Sommer-Marquez et al. <sup>7</sup> qui propose une modification de la voie de synthèse de J. Causse afin de permettre la calcination des monolithes. En effet la procédure de J. Causse ne permet pas de traitement thermique des monolithes parce que les ferrocyanures sont sensibles aux hautes températures. Ainsi A. Sommer-Marquez réalise un monolithe de silice fonctionnalisé avec des cations métalliques en utilisant une émulsion composée du tensioactif Pluronic P123, de cyclohexane et d'une solution contenant les cations métalliques (par exemple en présence d'un sel de cuivre). La silice est formée à l'aide du précurseur de silice (TEOS) et d'un procédé sol-gel classique. Le monolithe ainsi obtenu est alors

calciné à 500°C, ce qui permet de renforcer sa structure. Ensuite la croissance des nanoparticules d'ABP est réalisée en imprégnant ce monolithe de  $K_4Fe(CN)_6$ . Cette méthode conduit bien à la formation de monolithes de silice fonctionnalisés avec des nanoparticules d'ABP et propose de bonnes capacités de sorption du césium, 6,6  $mg.g^{-1}$  pour CoABP ; 21,3  $mg.g^{-1}$  pour CuABP et 24,5  $mg.g^{-1}$  pour ZnABP.

Pour contourner le problème lié à l'agrégation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre au sein du monolithe, l'utilisation de nanoparticules de type cœur-coquille présentant un cœur de ferrocyanure de cuivre et une coquille de silice poreuse s'avère être une solution élégante et prometteuse. La coquille de silice poreuse éviterait l'agglomération des cœurs, soit des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, et faciliterait l'intégration dans le monolithe de silice. Ce travail de thèse s'inscrit clairement dans cette démarche et se propose de fournir une voie de synthèse de nanoparticules cœur ABP-coquille de silice pour la décontamination du césium (Figure 9).

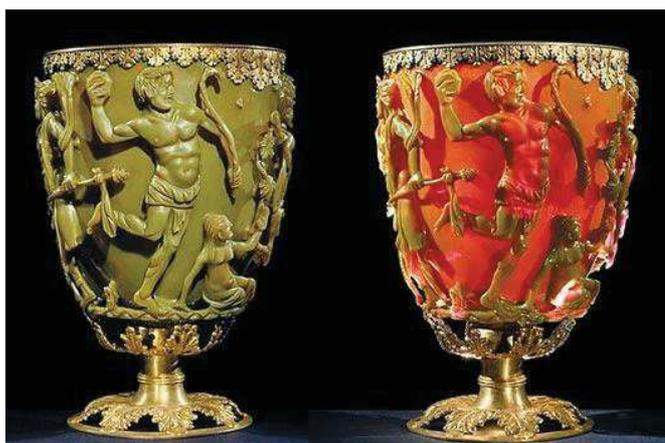
Figure 9 : Schéma d'une nanoparticule cœur-coquille idéale



## II. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE TYPE CŒUR-COQUILLE

Depuis une vingtaine d'année, les nanomatériaux suscitent un intérêt croissant surtout grâce à l'émergence de nouveaux outils d'analyse qui permettent de sonder la matière à des distances de l'ordre du nanomètre (microscopie électronique en transmission et microscopie à force atomique par exemple). De plus ces matériaux infiniment petits présentent souvent des propriétés physiques très différentes de celles du matériau massif. Par exemple, l'or métal est de couleur « jaune » lorsqu'il s'agit d'un massif et devient rouge lorsque sa taille est nanométrique ( $< 20$  nm). On comprend aisément que l'émergence de ces nanoparticules, dont la synthèse permet des tailles, des formes et des compositions variables, soit un enjeu pour la science des matériaux et pour le futur. Dans l'opinion publique, les nanomatériaux sont assez controversés du fait de la méconnaissance des conséquences de ces particules de très petites tailles sur l'homme et l'environnement. Cependant, il serait faux de penser que la synthèse de ces nanoparticules soit récente. En effet l'or colloïdal était déjà préparé par les alchimistes de l'antiquité comme l'atteste la célèbre coupe romaine dite de Lycurgue datant du IV<sup>ème</sup> siècle après J.C (Figure 10).

Figure 10 : Coupe de Lycurgue, éclairée de l'extérieur (à gauche) et de l'intérieur (à droite).



Cette coupe, faite d'un mélange de verre et de nanoparticules d'or et d'argent, a comme propriété d'apparaître de couleur verte et opaque lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur et de devenir rouge lorsqu'un faisceau lumineux la traverse (éclairage à l'intérieur de la coupe). Ce phénomène est dû à la résonance des plasmons de surface des nanoparticules d'or et d'argent colloïdales ainsi qu'à des effets optiques entre la lumière diffuse et transmise. La couleur rouge est due aux bandes plasmon quand la coupe est éclairée de l'intérieur par transmission de la lumière et elle paraît verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur à cause des plasmons et de la réflexion diffuse de la lumière. Autre exemple, au Moyen-âge, les vitraux étaient colorés grâce à des petites particules de zinc ou de sulfure de cadmium dans du verre. Pourtant ce n'est que récemment que d'énormes progrès ont été réalisés en termes de synthèse. La littérature est riche concernant ce domaine et les méthodes pour y parvenir sont nombreuses (co-précipitation, procédé sol-gel, microémulsions inverses, etc...) mais les mécanismes en jeu sont souvent complexes. Dans le cadre de cette thèse nous nous proposons de trouver une voie de synthèse de nanoparticules cœur-coquille pour la décontamination des effluents aqueux contaminés avec du césium radioactif. Ainsi dans une première partie seront abordés des généralités concernant la

synthèse des nanoparticules puis la synthèse en elle-même des nanoparticules d'Analogie de bleu de Prusse seront abordée pour finalement aboutir aux méthodes utilisées pour construire une coquille de silice autour d'un cœur d'ABP.

## II.1. Théorie sur la synthèse de nanoparticules

La préparation de nanoparticules en milieu liquide nécessite la précipitation d'un composé peu soluble dans un solvant donné. La formation de nanoparticules à partir d'une solution de précurseurs est généralement vue comme la succession de 3 étapes : nucléation, croissance et mûrissement. Dans un premier temps, la nucléation a lieu après la sursaturation d'un composé insoluble, puis apparaît l'étape de croissance où le rayon moyen des particules augmente et finalement vient l'étape de vieillissement ou mûrissement d'Oswald où la distribution des tailles des particules est modifiée avec la croissance des grosses particules au détriment des petites. La formation de nanoparticules<sup>66</sup> de ferrocyanure de cuivre dans l'eau en formant une suspension colloïdale stable est un parfait exemple de synthèse de nanoparticules par précipitation. Pour plus de précisions, les mécanismes de nucléation, croissance et mûrissement sont détaillés dans l'annexe A.

Dans ce contexte, nous comprenons bien que la préparation de nanoparticules uniformes n'est pas triviale et qu'elle passe par une croissance limitée grâce à la diffusion. Ainsi pour être dans ces conditions, il est intéressant de travailler :

- à des concentrations assez faibles en soluté mais supérieures à la concentration à l'équilibre de sursaturation  $C_s$ ,
- dans un milieu visqueux,
- à l'introduction d'une barrière de diffusion à la surface des particules en croissance.

Finalement le problème majeur lors de la synthèse de nanoparticules de taille uniforme est de garder le caractère « nano » en limitant la croissance des particules. Généralement la croissance s'arrête lorsque tous les réactifs ont été consommés ou quand l'espace libre est totalement rempli. Pour y parvenir en milieu liquide, les synthèses par microémulsions inverses sont très utilisées car la réaction est limitée aux gouttelettes d'eau. En effet, les nanoréacteurs font office de barrière à la croissance des nanoparticules c'est pourquoi cette voie a été privilégiée dans la suite de ce travail.

### II.1.1. Synthèse par microémulsions

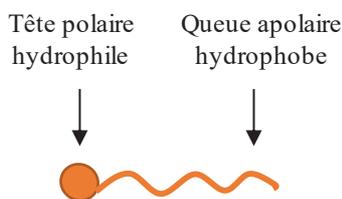
#### II.1.1.1. Définition

Une microémulsion est un mélange transparent, à l'équilibre thermodynamique et constituée d'eau, d'huile et d'un composé permettant la stabilisation de gouttes d'huile dans l'eau (microémulsion directe) ou de gouttes d'eau dans de l'huile (microémulsion inverse). La taille des gouttes d'une microémulsion est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui explique pourquoi ces systèmes sont thermodynamiquement stables et transparents. L'idée de la synthèse de nanoparticules (NPs) par voie microémulsion repose sur le principe d'utiliser ces « nano-domaines » comme réacteurs dans lesquels les réactions de formation des NPs prend

place. La taille du réacteur, limitée à quelques nanomètres, favorise donc la formation de NPs au détriment de la croissance de composés massifs.

Le composé stabilisant les microémulsions peut être de diverse nature (tensioactif moléculaire, particule, alcool à chaîne longue...). Cette thèse se focalise sur des microémulsions stabilisées par des tensioactifs moléculaires sachant qu'il est possible de faire des émulsions sans tensioactifs (émulsion de Pickering ou reposant sur l'effet « ouzo »). La présence de tensioactifs permet la miscibilité de deux solvants de polarité différente et donc originellement non miscibles. En effet, un tensioactif est une molécule possédant une partie polaire (ou hydrophile) et une autre apolaire ou hydrophobe (voir Figure 11).

Figure 11 : Schéma d'une molécule tensioactive

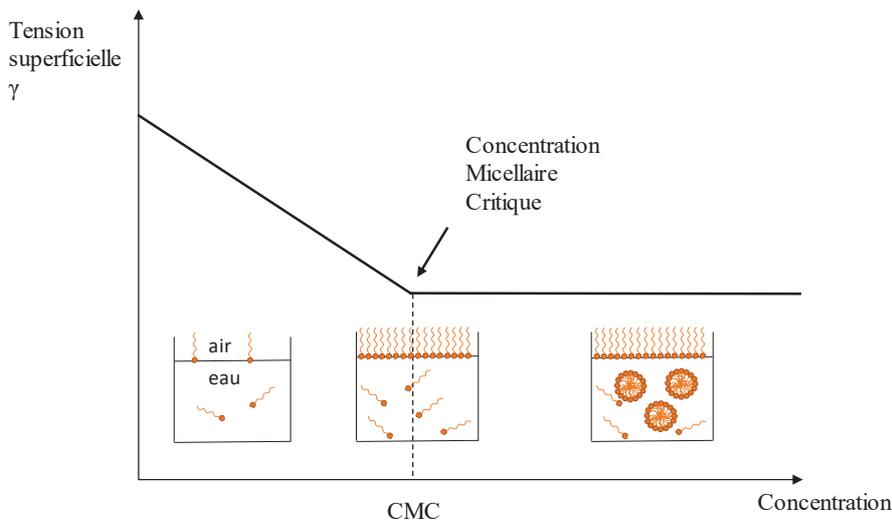


Grâce à cette propriété, ces molécules se placent aux interfaces (liquide/liquide ou liquide/solide). Il existe une grande variété de tensioactifs :

- Cationiques : une queue alkyle hydrophobe et une tête hydrophyle par exemple à base de méthyl ammonium (par exemple CTAB, cétyle triméthyle ammonium bromide, CTAC cétyle triméthyle ammonium chloride, etc),
- Anioniques : des composés sulfates ou sulfonates (par exemple AOT, bis(2-éthylhexyle)sulfosuccinate de sodium, SDS (dodécylsulfate de sodium), etc),
- Non-ioniques : la tête peut être un éther R-O-R, un alcool R-OH, un carbonyle R-CO-R ou une amine R-NH-R (par exemple Triton X-100, Igepal, etc).

Les tensioactifs ont la propriété de former des micelles, un agrégat sphérique de molécules tensioactives. Si nous considérons un mélange binaire eau-tensioactif en contact avec l'air, il existe différents domaines tels que représentés sur la figure suivante (Figure 12) :

Figure 12 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs.



Pour les faibles concentrations, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau conduisant à une réduction de la tension superficielle. Au-delà d'une concentration critique, appelée concentration micellaire critique (CMC), la monocouche est saturée et les tensioactifs commencent à s'organiser en micelles directes pour minimiser le contact entre leurs chaînes alkyles et l'eau. Dans la synthèse de nanoparticules, les micelles formées sont majoritairement inverses et sphériques mais elles peuvent aussi être cylindriques ou lamellaires.

### II.1.1.2. Microémulsions

Dans un mélange eau/huile/tensioactif, les tensioactifs sont à l'interface entre des micro-domaines d'eau et d'huile et permettent ainsi d'obtenir des « nano-domaines » d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau selon le type de microémulsion. Par ailleurs, pour obtenir une microémulsion stable l'ajout d'un co-tensioactif ou d'un sel peut s'avérer nécessaire. La taille de ces nano-domaines peut aller de 1 à 10 nm. Le paramètre utilisé pour caractériser les microémulsions est  $w$  (eq. 1.3), soit le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif.

$$w = \frac{n_{eau}}{n_{tensioactif}} \quad (\text{eq. 1.3})$$

La structure des microémulsions dépend de la structure chimique du tensioactif, de la nature de l'huile et de la proportion entre les différents constituants. De plus la température et les concentrations en sels peuvent également modifier la structure de la microémulsion en déshydratant localement le tensioactif. Les microémulsions sont à différencier des émulsions qui ne se forment pas spontanément et qui sont cinétiquement et non thermodynamiquement stables sur de longues périodes. De plus les tailles des gouttes des émulsions sont plutôt de l'ordre du micron au lieu d'être nanométrique. La structure des émulsions n'est pas facile à déterminer et il faut souvent avoir recours à différentes techniques pour y parvenir (diffusion du rayonnement, viscosité, conductivité...).

Les microémulsions sont des outils très puissants pour la synthèse de nanoparticules cependant il faut qu'elles restent stables tout le long de la procédure. Le type d'instabilités rencontré peut être de diverse nature (défaut

d'émulsification, transition liquide gaz). Par exemple dans une microémulsion inverse, si l'apport en eau est trop important, le système ne peut pas former des gouttes plus grosses sans augmenter son énergie, ce qui entraîne une déstabilisation. Dans ce cas, la configuration qui minimise l'énergie du système est celle où l'excès d'eau forme, à elle seule, une phase en équilibre avec la microémulsion contenant les gouttes thermodynamiquement stables. En ce qui concerne la transition liquide-gaz, il s'agit de l'attraction entre les gouttes de la microémulsion qui conduit à une démixtion. Cette séparation est constituée d'une phase concentrée (ou phase « liquide ») contenant la majorité du tensioactif et la phase interne (par exemple l'eau en microémulsion inverse) ; ainsi que d'une phase diluée (ou phase « gaz ») où la concentration en tensioactif est très faible et où la majorité du solvant est présent. L'attraction entre micelles peut être due à une attraction de type Van der Waals entre les cœurs polarisables des micelles ou à la création de jonctions entre, par exemple, des micelles cylindriques <sup>69</sup>. La première instabilité est fortement dépendante de la température et plus particulièrement à un abaissement de température <sup>70</sup>. Quant à la seconde, elle est dépendante de la densité de jonctions et de l'élévation de température.

### II.1.1.3. Stratégie de synthèse

Comme dit précédemment, les microémulsions et surtout inverses sont très utilisées dans la synthèse de nanoparticules. Dans le cadre d'une microémulsion inverse, des gouttes d'eau nanométriques sont dispersées dans une phase huile formant des nano-réacteurs où les nanoparticules peuvent se former (Voir Figure 13). Ce type de synthèse permet notamment de limiter la taille des particules à la taille des gouttes d'eau et ainsi de mieux contrôler la synthèse.

La diversité de tensioactifs existants permet d'accéder à des structures de microémulsions différentes (lamellaires, sphériques, cylindriques, ...) <sup>71</sup> et autorise la formation de particules de formes variées. D'autres facteurs interviennent comme la structure chimique des tensioactifs qui peuvent avoir plus ou moins d'affinité avec les nanoparticules à former. A titre d'exemple, le tensioactif aérosol OT, d'abréviation AOT correspondant au bis-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt ou  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ , a été largement étudié et utilisé car il permet de faire varier sur une grande plage le rapport w et donc la gamme de taille des nanogouttes tout en gardant une forme sphérique.

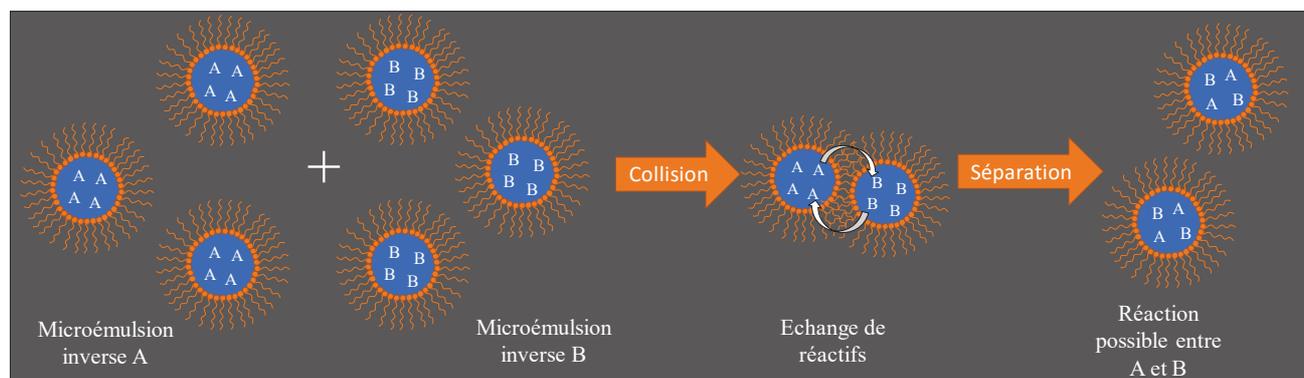
Il existe deux voies majeures en ce qui concerne la synthèse de nanoparticules à l'aide d'une microémulsion <sup>72</sup>.

- La première utilise une microémulsion, généralement inverse, pour synthétiser une coquille de silice autour d'une nanoparticule pré-synthétisée.
- La deuxième méthode consiste à préparer les nanoparticules cœurs ainsi que les coquilles de silice directement dans la microémulsion. Il est possible d'utiliser une seule microémulsion inverse contenant un des sels de réaction et d'y ajouter le second réactif via une solution aqueuse <sup>72</sup> ou bien d'utiliser deux microémulsions inverses contenant chacune des sels différents. Cette dernière possibilité est présentée à la Figure 13 <sup>73</sup>. Lorsque les microémulsions A et B sont mélangées, les

gouttes contenant les réactifs vont pouvoir se rencontrer grâce au mouvement brownien. De cette manière, le contenu des gouttes va s'échanger et la réaction de précipitation impliquant les deux sels peut avoir lieu et donner naissance à une particule dans la goutte. La cinétique de formation des nanoparticules est rapide afin d'obtenir un système stable en égalisant les potentiels chimiques entre les gouttes. Les nanoparticules sont donc formées dans les nano-gouttelettes et par la suite, la synthèse de la coquille de silice pourra se faire dans ces mêmes nano-réacteurs.

Dans le cadre de cette thèse nous privilégierons la deuxième procédure qui fait intervenir deux microémulsions inverses car les échanges des contenus des gouttes sont instantanés grâce au mouvement brownien ce qui permet de synthétiser immédiatement les nanoparticules CuABP. De plus, les tailles des gouttes ne sont pas modifiées lors du mélange des deux microémulsions ce qui conduit à la formation de nanoparticules de tailles homogènes. (Figure 13).

**Figure 13 : Mélange de deux microémulsions A et B pour former les nanoparticules à l'intérieur des nanogouttes (réaction de A et B).**



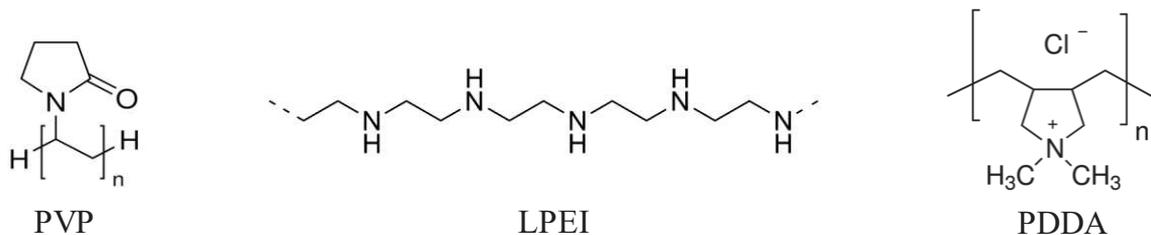
## II.2. Synthèse de nanoparticules d'Analogue du Bleu de Prusse

Cette partie est consacrée aux méthodes de synthèses de NPs d'ABP identifiées dans la littérature. Comme vu dans le début de la partie II, la formation de nanoparticules nécessite le contrôle de la nucléation et de la croissance. Ainsi de nombreuses recherches ont été menées en ce sens et deux méthodes sortent du lot : soit en utilisant des agents stabilisants ou soit à l'aide d'une microémulsion inverse. La dernière voie présentée, à savoir la voie microémulsion inverse correspond à la méthode sélectionnée dans ce travail de thèse. Cette partie s'achève par des exemples de nanoparticules cœur-coquille à base d'ABP autre que des NPs d'ABP recouvertes de silice car aucun exemple n'a pu être trouvé.

### II.2.1. Synthèse de nanoparticules d'ABP à l'aide d'agents stabilisants

Nous recensons plusieurs exemples de polymères pour stabiliser les nanoparticules d'ABP, généralement il s'agit de molécules présentant un groupement aminé telles que le poly(vinylpyrrolidone) ou PVP<sup>74</sup>, le polyéthylène imine linéaire LPEI<sup>75</sup> et le polydiallyldiméthyl ammonium PDAA (Figure 14).

Figure 14 : Exemple de différents polymères pouvant stabiliser les ABP.



Le PVP a largement été étudié et permet de synthétiser des nanoparticules sphériques de bleu de Prusse de l'ordre de 15 nm à 30 nm de diamètre selon les concentrations en précurseurs.<sup>74a</sup> Pour exemple Catala et al. ont synthétisé des nanotiges de Mo(CN)<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub> de 50 nm de longueur et de 12 nm de large.<sup>74d</sup>

Chelebaeva et al.<sup>76</sup> ont étudié différentes trialkyl- et triarylamines et concluent qu'en utilisant du tripentyl, du tridodecyl, ou du triphenylamine, des nanoparticules sphériques d'ABP de 3 à 4 nm peuvent être formées. D'après les auteurs, la meilleure combinaison pour obtenir ces nanoparticules reste le mélange d'acide oléique et de trioctylamine.

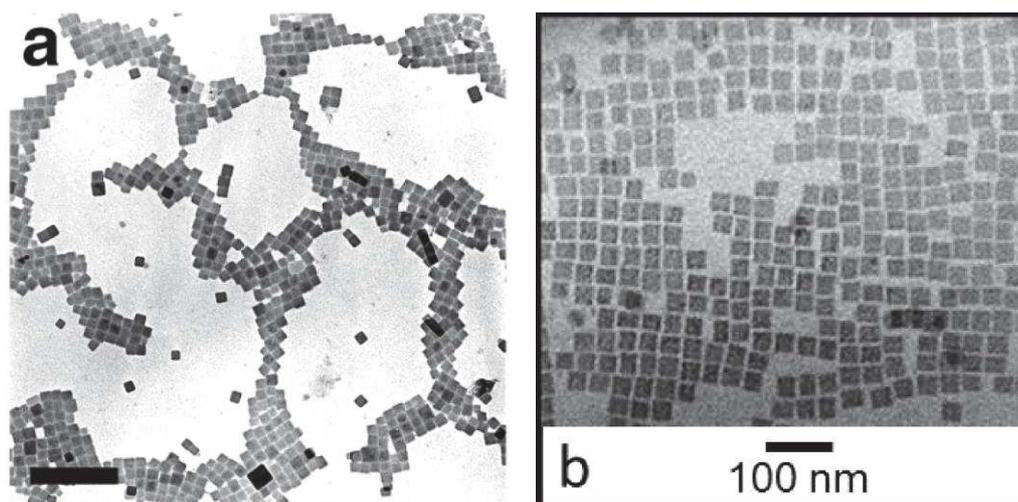
D'autres ont également testé des molécules à base de pyridine tel que Arai et al.<sup>77</sup> qui ont utilisé le 4-(dioctadecylamino)pyridine ou OPy pour former des nanoparticules cubiques d'hexacyanochromate de métaux de transition (M=Co, Cu, Fe) de 10 nm de taille moyenne.

### II.2.2. Synthèse de nanoparticules d'ABP par microémulsions inverses

Les premières nanoparticules d'analogue du bleu de Prusse synthétisées par microémulsion inverses ont été réalisées par Moulik et al. en 1999<sup>78</sup>. Il s'agit de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] synthétisées dans une microémulsion à base d'AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)/heptane et eau. Deux microémulsions sont préparées, une contenant le sulfate de cuivre et l'autre, le ferrocyanure de potassium à différent  $w = [\text{eau}]/[\text{surfactant}]$ . La microémulsion contenant le cuivre est ajoutée goutte à goutte à l'autre microémulsion. Avec cette procédure, les auteurs arrivent à former des particules dont le diamètre hydrodynamique déterminé par DLS (Dynamic Light Scattering) est compris entre 5.1 et 33.5 nm pour des  $w$  allant de 5 à 17 avec une faible polydispersité. Les images obtenues par microscopie électronique en transmission ont révélé la présence de nanoparticules de tailles et de formes variables sans doute dues aux étapes de lavage. Puis cette méthode a été raffinée par l'équipe de Stephen Mann comme l'atteste des publications de Vaucher et al. en 2000 et 2001<sup>1,73</sup>. En 2000, ils réalisent la synthèse de nanoparticules de Bleu de Prusse [MFe[Fe(CN)<sub>6</sub>]] avec M=Li, Na, K, NH<sub>4</sub> avec des tailles de particules de 10 à 18 nm. Afin de limiter la croissance des nanoparticules, ils utilisent la lente réaction de photoréduction de [Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> en ions Fe<sup>II</sup> qui pourront ensuite réagir avec [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Grâce à cette lente réaction, de magnifiques nanoparticules cubiques de 15 nm de côté en moyenne avec une faible polydispersité sont formées. Contrairement à la première synthèse, une seule microémulsion est utilisée. Puis en 2001, Vaucher et al.<sup>1</sup>, ont travaillé sur la synthèse d'autres analogues du bleu de Prusse tels que [K,Na]<sub>x</sub>Co<sup>II/III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>III/II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub>, avec  $x=y=4$ , Co<sup>II</sup>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>5</sub>NO] et K<sub>x</sub>Cr<sup>II</sup><sub>4</sub>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub>.n H<sub>2</sub>O (Figure 15). Cette

fois encore, la méthode de synthèse est un peu différente que précédemment. En effet, deux microémulsions sont préparées ; la première contient une solution de ferrocyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  et le surfactant commercial AOT et la seconde est formée à partir d'eau et du tensioactif AOT préalablement modifié,  $Co(AOT)_2$ . Le tensioactif modifié a été obtenu par l'échange du contre ion, originellement  $Na^+$  dans l'AOT commercial par un autre ion d'intérêt, soit par exemple Co dans cette procédure. Cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de ferrocyanure de cobalt cubiques homogènes en taille avec des diamètres allant de 22 à 17 nm pour des w respectifs de 30 et de 10. La synthèse de  $Co^{II}[Fe^{III}(CN)_5NO]$  conduit à des nanoparticules cubo-octaédriques de tailles comprises entre 22 et 31 nm pour  $w > 10$ . Par contre le dernier composé,  $K_xCr^{II}_4[Cr^{III}(CN)_6]_y \cdot n H_2O$ , conduit à des nanoparticules cubiques de tailles variables, de 15 à 200 nm avec la présence de clusters de 5 nm. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes largement inspirés de cette dernière publication pour réaliser des nanoparticules de type cœur-coquille à base de ferrocyanure de cuivre.

Figure 15 : (a) Images TEM de CoABP,  $w=30$ ,  $[Co^{II}]=60$  mM,  $[Fe(CN)_6]^{3-}=46$  mM, échelle 200 nm [Vaucher] <sup>1</sup> ; (b) Image HRETEM de  $K_{0.2}Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.7-7.8}H_2O$ , nanocristal de 30 nm, Igepal CO-520 [Dumont] <sup>5</sup>



D'autres types de tensioactifs, cationiques ou non ioniques, ont également été utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'analogues du bleu de Prusse. En 2007, Yamada et al.<sup>79</sup> ont utilisé des tensioactifs cationiques de type cetyltriméthylammonium bromide ou chloride, CTAX (X=B ou C) pour la synthèse de ferrocyanure de cobalt. Deux microémulsions sont préparées, une contenant le CTAX/cyclohexane et le chlorure de cobalt et l'autre le CTAX/cyclohexane et le ferrocyanure de potassium. Des nanoparticules sphériques de 3-4 nm sont formées. Gutiérrez-Becerra et al.<sup>80</sup> ont proposé une synthèse un peu différente en remplaçant le bromure initialement présent dans le CTAB par le groupement  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Nous retrouvons ici un peu la même idée que celle utilisée par Mann et al.<sup>1</sup>. La microémulsion inverse est préparée en mélangeant les deux tensioactifs CTAB et CTAFe dans le n-butanol et le n-hexane. Puis une solution de chlorure de métal de transition ( $MCl_n$ ,  $M=Cu, Ni, Co, Fe$ ) est ajoutée au mélange précédent pour former le ferrocyanure de métal de transition

d'intérêt. Les microémulsions ainsi formées ont des tailles de gouttes de 2 à 3 nm de rayon. Les images réalisées par microscopie électronique en transmission ne sont pas très concluantes mais nous pouvons distinguer des nanoparticules de petites tailles engluées dans une matrice sans doute organique.

Le dernier exemple concernant les nanoparticules d'ABP synthétisées à partir d'une microémulsion inverse fait intervenir des tensioactifs non ioniques, Igepal<sup>®</sup> CO-520 (ou NP-5, poly(oxyethylene)<sub>5</sub> nonyl phenol ether) et Igepal<sup>®</sup> CO-630 (NP-9, poly(oxyethylene)<sub>9</sub> nonyl phenol ether). En 2000, Chow et al.<sup>81</sup> réalisent la synthèse de ferrocyanure de cobalt dans un mélange d'éther de pétrole et des deux tensioactifs cités précédemment. Encore une fois, deux microémulsions sont préparées, une contenant le chlorure de cobalt et l'autre le ferricyanure de potassium. Le mélange des deux conduit à la précipitation du ferricyanure de cobalt dans les nano-gouttes. Finalement, des particules de 5 à 10 nm sont obtenues. Une autre synthèse, proposée par Dumont et al.<sup>5</sup>, permet d'obtenir des nanoparticules d'hexacyanocromate de fer tout en utilisant l'Igepal<sup>®</sup> CO-520 dans du cyclohexane (Figure 15). De cette manière des nanoparticules cubiques et très monodisperses en taille, de 2 à 50 nm, peuvent être obtenues en faisant varier la quantité de tensioactif (Figure 15).

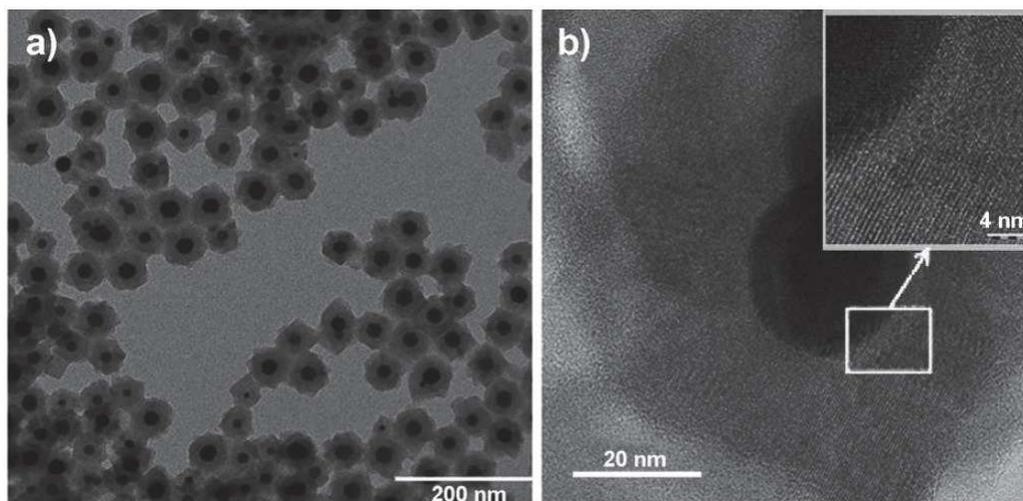
### II.2.3. Exemples de synthèse de nanoparticules de type cœur-coquille à base d'ABP

Dans la littérature, il existe des synthèses de nanoparticules à base d'ABP mais à notre connaissance, aucune publication ne parle de la synthèse de nanoparticules cœur coquille avec un cœur d'ABP et une coquille de silice. De manière générale, les nanoparticules cœur-coquille existantes font intervenir, par exemple, un cœur d'oxyde de fer avec une coquille d'ABP<sup>82</sup>, un cœur métallique à base d'or et une coquille d'ABP<sup>4</sup> ou encore des nanoparticules cœur-coquille avec deux types d'ABP différents<sup>3,83</sup>. Dans l'ensemble de ces synthèses, les nanoparticules d'ABP sont associées avec des composés métalliques (Fe, Au ou ABP).

La synthèse de nanoparticules Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ABP a lieu en milieu aqueux. La procédure générale consiste à former une suspension colloïdale de nanoparticules d'oxyde de fer puis de la mettre en contact avec du ferrocyanure de potassium ou sodium (Na<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ou K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> par exemple). Pendant cette étape, les nanoparticules d'oxyde de fer chargées positivement attirent les ferrocyanures chargés négativement [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> via l'attraction électrostatique pour finalement former l'ABP. Les travaux de Magro et al.<sup>82a</sup> illustrent parfaitement cette synthèse avec le mélange de nanoparticules d'oxyde de fer avec une solution de ferrocyanure de potassium pour former des nanoparticules cœur-coquille, un cœur d'oxyde de fer et une coquille de bleu de Prusse de structure cubique. A la surface des nanoparticules d'oxyde de fer, il existe des sites où le fer est au degré d'oxydation +III ce qui fait de lui un site privilégié pour la nucléation du bleu de Prusse. Grâce à cette méthode, des nanoparticules cœur-coquille sont préparées avec une taille centrée sur 11 nm. Puis, dans les travaux d'Heli<sup>82b</sup>, une solution de chlorure de cobalt est introduite au mélange pour former une fine couche de ferrocyanure de cobalt autour de la particule d'oxyde de fer. Les particules ainsi formées sont sphériques avec un diamètre moyen de 60 nm avec une coquille de 10 à 30 nm d'épaisseur.

L'équipe de Guari <sup>4</sup> a proposé une synthèse innovante pour former des nanoparticules à base d'un cœur d'or et d'une coquille de ferrocyanure de nickel. Pour y parvenir, ils réduisent le précurseur dicyanoaurate  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  avec du  $\text{NaBH}_4$  puis ils ajoutent des solutions aqueuses de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  et de  $\text{NiCl}_2$  pour faire croître lentement la coquille de ferrocyanure de Ni autour de la nanoparticule d'or. Les nanoparticules ainsi synthétisées mesurent une cinquantaine de nm avec un cœur d'or d'environ 20 nm (Figure 16).

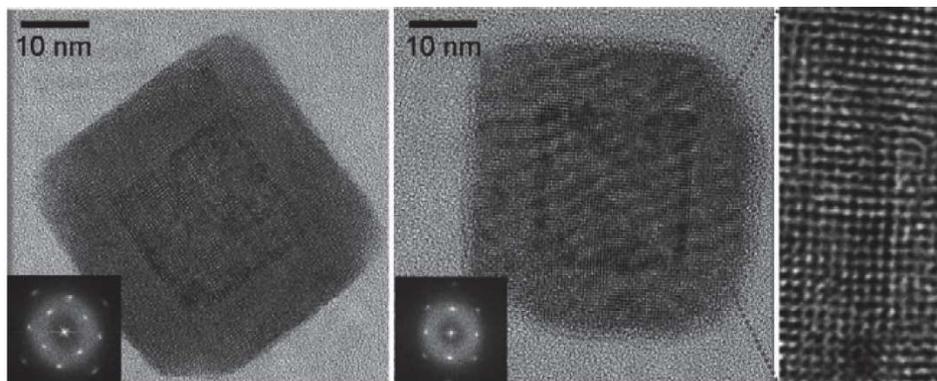
Figure 16 : Images TEM (a) et HRTEM (b) de nanoparticules de type cœur-coquille  $\text{Au}@K\text{NiFe}$  [Maurin-Pasturel]<sup>4</sup>



Ce dernier paragraphe se focalise sur les nanoparticules cœur –coquille constituées seulement de différents types d'ABP. De nombreux exemples sont disponibles dans la littérature mais nous ne parlerons que de quelques exemples choisis. Par exemple, l'article de Catala et al. <sup>3</sup> est le premier à proposer la synthèse de nanoparticules cœur-multicoquilles à base seulement d'ABP et sans utiliser de tensioactifs. Ainsi le cœur et la coquille des nanoparticules obtenues sont à base d'analogues du bleu de Prusse. En effet, pour pouvoir construire une coquille autour des cœurs à base d'ABP, il faut qu'elles soient stables. Ainsi de nombreuses recherches ont porté sur la stabilisation de ces composés en utilisant des agents chimiques autant organiques qu'inorganiques afin de contrôler la croissance des particules, d'éviter leur agrégation et de faciliter leur dispersion dans les solvants. Il peut s'agir de tensioactifs comme vu dans le II.2.2., de polymères de type PVP, PDDA, acide oléique, amines... Cependant la présence de ce genre de protection diminue la réactivité de la surface des nanoparticules, c'est pourquoi les auteurs ont choisi d'utiliser des nanoparticules stabilisées de manière électrostatique telles que des nanoparticules de  $\text{Cs}[\text{NiCr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]$  et  $\text{Cs}[\text{CoCr}(\text{CN})_6]$ . Ces nanoparticules sont pratiquement monodisperses en taille avec un diamètre moyen de 6.5 nm. Ainsi la procédure consiste à ajouter, à une vitesse contrôlée, une solution de chlorure de métal (+II)  $(\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2)$  avec  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  et  $\text{Ni}$  et une solution de  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  à une solution contenant les nanoparticules cœur précédemment préparées  $\text{Cs}[\text{NiCr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]$  ou  $\text{Cs}[\text{CoCr}(\text{CN})_6]$ . Selon les cas, il est également possible d'ajouter une solution  $\text{CsCl}$  pour former des composés contenant du Cs et non du K. Ce protocole a permis de synthétiser des nanoparticules cœur-coquille  $\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]@\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  et même des

nanoparticules avec une double coquille :  $\text{Cs}[\text{CoCr}(\text{CN})_6]@\text{Cs}[\text{FeCr}(\text{CN})_6]@\text{Cs}[\text{NiCr}(\text{CN})_6]$  et également  $\text{Cs}[\text{NiCr}(\text{CN})_6]@\text{Cs}[\text{CoCr}(\text{CN})_6]$ . Les combinaisons possibles sont variables comme vous pouvez le constater et leur taille finale est supérieure à 10 nm (Figure 17).

Figure 17 : Images HRTEM de deux nanoparticules de type cœur-coquille  $\text{CsFeCr}@\text{CoCr}$  [Catala]<sup>3</sup>



D'autres chercheurs ont utilisé le même genre de procédure pour construire de nouveaux types de nanoparticules, par exemple Presle et al.<sup>83b</sup>, ont réalisé des particules cœur-coquille de type  $\text{Rb}_{0.45}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.8} \cdot 3\text{H}_2\text{O}@\text{Rb}_{0.2}\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.7} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Les particules formant le cœur sont monocristallines et mesurent 50 nm de côté. La coquille, quant à elle, a une épaisseur allant de 9 à 26 nm.

### II.3. Croissance d'une coquille de silice

Cette thèse se propose d'étudier une voie innovante de synthèse de nanoparticules cœur-coquille avec un cœur d'ABP et une coquille de silice si possible poreuse. Dans la littérature, la croissance de silice autour d'une nanoparticule peut être faite grâce au procédé sol-gel en utilisant deux principales méthodes :

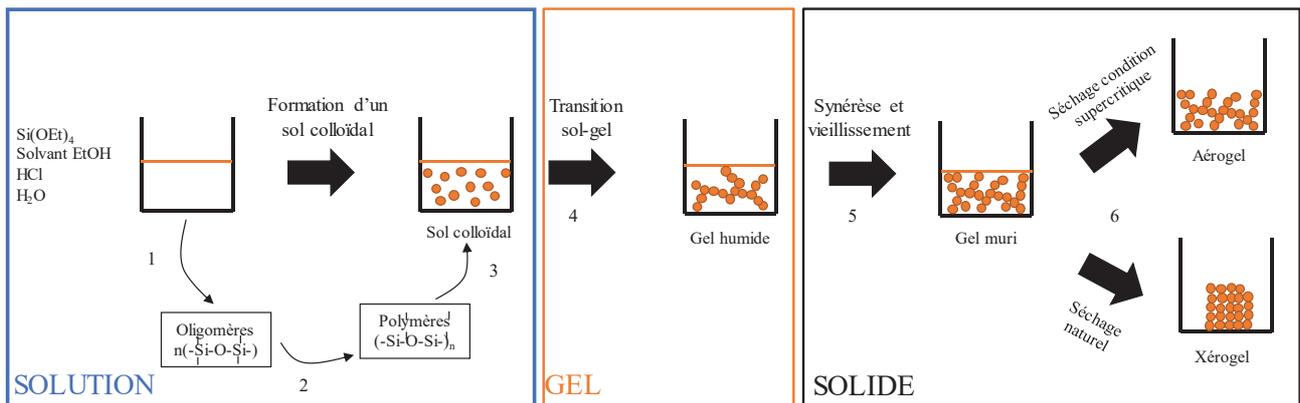
- En milieu aqueux en utilisant la synthèse de Stöber<sup>84,72</sup>
- En milieu microémulsion inverse (W/O)<sup>72</sup>

Dans ces travaux de thèse, la voie par microémulsion inverse a été privilégiée car elle permet un bon contrôle des tailles des nanoparticules finales grâce aux nanogouttes d'eau qui font office de réacteurs.

#### II.3.1. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel<sup>85</sup> est une méthode de préparation des oxydes par « voie humide » et à température ambiante contrairement aux méthodes habituelles de préparation des oxydes qui nécessitent des températures supérieures à 400 °C. Cette préparation des oxydes dans des conditions douces a été introduite par Ebelmann en 1846 mais elle n'a été réellement exploitée que dans les années 90 avec, entre autre les travaux de Brinker<sup>86</sup>. Ce procédé simple est d'une grande importance parce qu'il est très flexible et qu'il permet d'incorporer dans les matériaux, des entités provenant de la chimie organique, des macromolécules, des polymères de coordination, des éléments bio-organiques et même biologiques. Nous ne parlerons ici que de la formation de la silice mais d'autres types d'oxydes peuvent être formés par le même procédé ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ...).

Figure 18 : Schéma présentant le procédé sol-gel.



Le procédé sol-gel (voir Figure 18) permet de transformer une molécule en un matériau solide qui pourra être mis en forme à température ambiante. Ce procédé, assez simple, fait toutefois intervenir des mécanismes complexes à l'échelle nanoscopique et microscopique. Il peut être décomposé en trois principales phases. La première s'effectue en solution et fait intervenir l'hydrolyse et la polymérisation des précurseurs  $\text{Si}(\text{OR})_4$  pour former les liaisons  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  (étapes 1, 2, 3 de la Figure 18). Le précurseur, sous l'effet d'une catalyse, va former des oligomères linéaires et cycliques de taille nanométrique qui vont ensuite s'enchevêtrer pour donner des polymères réticulés de 10 à 100 nm (polymérisation). Ces polymères vont ensuite s'agréger pour former des colloïdes de taille micrométrique. Cette solution colloïdale correspond à un « sol » visqueux qui après gélification pourra être utilisé pour la mise en forme du matériau. Il pourra être étiré sous forme de fibres, moulé sous forme de matériau massif après des étapes de chauffage/calcination ou déposé comme revêtement en dip ou spin coating.

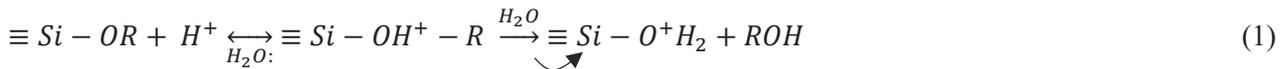
Puis intervient la deuxième phase où le sol colloïdal se transforme en gel par la transition sol-gel (étape 4). Cette étape correspond à la création de liaisons chimiques entre la surface de chacun des colloïdes pour former un réseau solide. A la surface des colloïdes, il existe des sites  $\text{Si}-\text{OH}$  (ou  $\text{Si}-\text{OR}$ ) assez réactifs pour former un réseau tridimensionnel à grande maille capable de retenir tout le solvant et d'occuper tout l'espace.

La dernière étape correspond à la transition gel- phase solide. Les liaisons entre les colloïdes se multiplient, créant de multiples liaisons et permettant la densification du solide (étape 5). La première étape peut correspondre à la synérèse, soit à l'expulsion du solvant mais cette étape n'a pas toujours lieu. Le processus de solidification se poursuit avec le vieillissement du gel avec l'obtention d'un solide amorphe présentant une granulométrie et une porosité propres qui dépendent des conditions expérimentales. Le vieillissement correspond au mûrissement d'Oswald qui va contrôler les caractéristiques macroscopiques du solide. La dernière étape correspond au séchage du solide par différentes méthodes pour obtenir le matériau final. Elle conduit à un xérogel dans des conditions normales de séchage ou à un aérogel par séchage supercritique. Il est possible d'ajouter une étape de traitement thermique afin de consolider le solide.

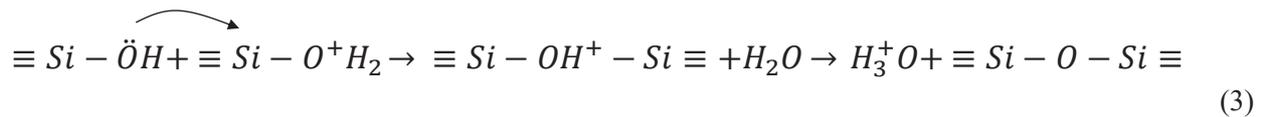
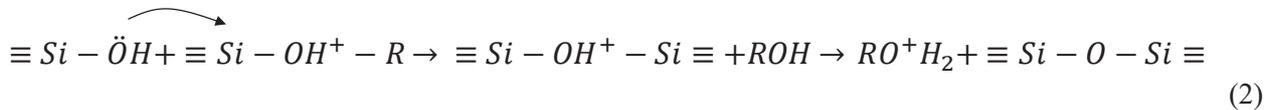
A présent, les mécanismes de réaction aboutissant à la formation de la silice par le procédé sol-gel vont être développés. La première étape est l'hydrolyse du précurseur, un tétraéthoxysilane dont le plus utilisé reste le TEOS (Si(OEt)<sub>4</sub>), suivie d'une étape de condensation. Ces étapes nécessitent l'intervention d'un catalyseur, qui peut être acide (H<sup>+</sup>), basique (OH<sup>-</sup>) ou nucléophile (F<sup>-</sup>, DMF (diméthylformamide), DMAP (paradiméthylaminopyridine), etc.).

### II.3.1.1. Catalyse acide

La réaction d'hydrolyse s'effectue sur l'acide conjugué de l'alcoxysilane (1).

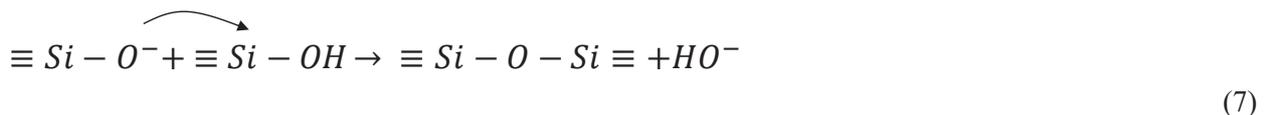
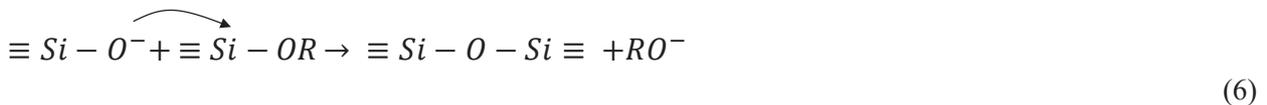


La condensation est la réaction de l'oxygène d'un Si-OH soit sur l'acide conjugué de l'alcoxysilane ((2)-hétérocondensation), soit sur l'acide conjugué du silanol ((3)-homocondensation).



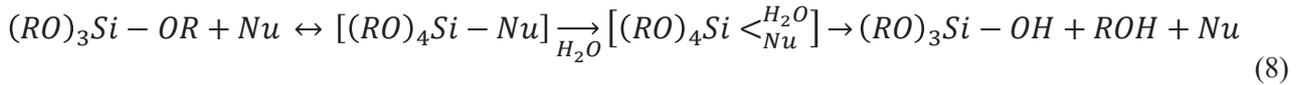
### II.3.1.2. Catalyse basique

La catalyse basique est caractérisée par l'attaque nucléophile d'OH<sup>-</sup> sur un atome Si avec dégagement de RO<sup>-</sup> (4). Puis le SiOH formé étant plus acide que l'alcool, il est déprotoné par RO<sup>-</sup> donnant naissance à un silanolate (5). Ce dernier, par une attaque nucléophile, va réagir avec un alcoxysilane (SiOR (6)-hétérocondensation) ou un silanol (SiOH (7)-homocondensation) pour former la liaison Si-O-Si.



### II.3.1.3. Catalyse nucléophile

La catalyse nucléophile passe par un intermédiaire réactionnel où l'agent nucléophile forme un complexe de coordination avec le silicium. Ce complexe penta-coordonné va subir l'attaque nucléophile de H<sub>2</sub>O (8).



Nous venons de décrire les premières étapes du procédé sol-gel pour créer  $(RO)_3Si-O-Si(OR)_3$ . Puis le système devient de plus en plus complexe avec des réactions d'hydrolyse condensation dans les quatre directions réactionnelles des atomes de Si. Cependant, suivant les conditions expérimentales, il est possible d'orienter la polycondensation des oligomères sous forme de chaînes, de cycles ou d'agrégats.

### II.3.2. Synthèse de nanoparticules d'ABP à l'aide d'un support solide et d'un support de silice poreux en même temps

La croissance des ABP a également été réalisée par confinement dans des matrices solides poreuses, pour des applications autres que celle de l'extraction du Cs. Dans ce cas précis, la porosité de matériaux à base de silice synthétisée par voie sol-gel est utilisée comme nanoréacteurs pour la croissance des particules d'ABP. La taille des nanoparticules ainsi formées dépendra donc de la taille de la porosité. Les matrices de silice élaborées par voie sol-gel sont très répandues et permettent une grande variété de mise en forme (films, poudres, monolithes nanostructurés ou pas) dont nous en présenterons quelques exemples.

Fornasieri et Bleuzen<sup>35</sup> ont proposé une synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cobalt dans un xérogel de silice. Les nanoparticules sont obtenues par la précipitation de l'analogue du bleu de Prusse dans les « vides » laissés par l'hydrolyse-condensation du précurseur de silice, TEOS (tétraethylorthosilicate). Les NPs ABP sont alors formées et emprisonnées dans la silice qui est en train de réticuler pendant le procédé sol-gel. La précipitation de l'ABP est quasi instantanée alors que les réactions d'hydrolyse condensation sont lentes et pH dépendantes. Ainsi le contrôle simultané des deux types de réaction est nécessaire pour construire les nanoparticules d'ABP dans la silice. La porosité de la silice est largement dépendante du type de catalyse utilisée. Une catalyse acide favorisera des pores nanométriques et une catalyse basiques des pores plus larges. La synthèse a lieu en plusieurs étapes, la première consiste à mélanger du TEOS avec de l'éthanol, de l'eau et de l'acide nitrique afin de débiter l'hydrolyse. Puis à ce sol est ajouté une solution de nitrate de cobalt afin de former des ions  $Co^{2+}$  (changement de couleur rose). Ensuite sont ajoutés de la potasse et une solution de ferrocyanure de potassium pour former l'ABP et débiter la polycondensation de la silice. Le gel se forme en 30 s et est vieilli pour former un xérogel de couleur verte. Ce dernier peut être mis en présence de nitrate de rubidium acide pour former un nanocomposite  $RbCoFe$  dans une matrice de silice. Les nanoparticules ainsi formées mesurent une quarantaine de nanomètres de diamètre.

Une autre technique, proposée par Mouawia et al.<sup>87</sup>, fait intervenir une silice mésoporeuse et des nanoparticules de  $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ . La silice mésoporeuse est formée à l'aide du tensioactif Brij 98 ( $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ ) et de TEOS en milieu acide. Une solution de nitrate de cobalt est ajoutée en même temps que le TEOS, permettant à l'ion  $Co^{2+}$  de se disperser dans la silice en formation. Une partie du solvant est évaporée avant l'ajout de  $K_3Fe(CN)_6$ . Puis le mélange est chauffé à  $65^\circ C$  afin d'achever les réactions de

polycondensation et de terminer l'évaporation des solvants. Grâce à cette méthode et après élimination de la silice à l'aide de l'acide fluorhydrique, des nanoparticules de ferricyanure de cobalt de 3 à 4 nm sont obtenues. Des polymères biocompatibles tels que le chitosane ont également été utilisés pour former des nanoparticules d'analogues du bleu de Prusse. Dans l'article écrit par Guari et al.<sup>88</sup>, des billes de chitosane sont utilisées pour réaliser la synthèse des ABP. Ce matériau dispose d'un groupement aminé qui peut former des liaisons faibles avec les ABP. De plus, ces billes poreuses permettent de contrôler la taille des nanoparticules d'ABP formées. Elles ont aussi l'avantage d'être solubles dans l'eau et d'être biocompatibles. Grâce à cette synthèse, les auteurs ont synthétisé des nanocomposites de particules d'ABP de 2 à 3 nm dans des billes de chitosane.

### II.3.3. Croissance d'une coquille de silice sur des nanoparticules

Cette partie a été largement inspirée par la revue écrite par A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Puste et L. M. Liz-Marzán<sup>72</sup>. L'enrobage de particules colloïdales, de polymères, d'agrégats de tensioactifs par la silice a largement été étudié au cours des dernières années. De nombreux exemples de nanoparticules peuvent être cités ; des nanoparticules métalliques, des semiconducteurs, des nanoparticules magnétiques ou à base de céramique. La silice est un matériau intéressant parce qu'elle est stable en milieu aqueux, elle est chimiquement inerte, elle est facilement gérable avec le procédé sol-gel et elle peut avoir une porosité contrôlée. La silice doit sa remarquable stabilité à deux principaux facteurs, des interactions de Van der Waals plus faibles que celles des autres nanoparticules et une charge négative à pH basique permettant aux cations et aux molécules chargées positivement de s'attacher à cette dernière. Ainsi, la couche de silice peut protéger de manière stérique et électrostatique les cœurs et peut également jouer un rôle de dispersant dans la plupart des milieux. De plus, cet enrobage apporte un avantage supplémentaire car la silice peut être fonctionnalisée afin d'améliorer la biocompatibilité et les propriétés des nanoparticules. Il existe de nombreuses techniques pour procéder au recouvrement des nanoparticules par de la silice : en milieu aqueux ou dans des systèmes bien plus complexes. En effet, les méthodes existantes en milieu aqueux ne permettent pas de construire des nanoparticules de tailles contrôlées, c'est pourquoi de nouvelles techniques ont été développées dont l'utilisation de microémulsions inverses, l'utilisation de tensioactifs/polymères pour stabiliser des nanoparticules inorganiques et l'auto-assemblage de silice colloïdale et de nanoparticules par différents phénomènes de physisorption.

#### II.3.3.1. Milieu aqueux

Dans les méthodes classiques en milieu aqueux, nous pouvons citer la synthèse de Stöber et l'utilisation d'agents de couplage à base de silane

En 1968, Stöber<sup>84</sup> présente pour la première fois une méthode pour synthétiser des particules de silice avec des tailles comprises entre le nanomètre et le micromètre. Il s'agit de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs de silice tels que le TEOS dans un mélange d'éthanol et d'ammoniaque (catalyse basique). Cette technique a largement été utilisée pour former des nanoparticules cœur-coquille et pour incorporer différents fluorophores mais avec des tailles de particules finales pas toujours très bien contrôlées<sup>89, 90</sup> La méthode

Stöber a ensuite été modifiée avec l'ajout de tensioactifs pour synthétiser des nanoparticules uniformes en taille avec une porosité organisée. Par exemple, Grün et al.<sup>91</sup> ont ajouté un tensioactif cationique pour obtenir des particules sphériques avec une porosité organisée comme dans les MCM-41 (arrangement de mésopores cylindriques). L'utilisation d'une microémulsion a aussi permis de réaliser de nombreuses nanoparticules cœur-coquille avec des tailles de particules très bien contrôlées.

L'autre possibilité est l'utilisation d'agents de couplage à base de silane <sup>92</sup> (APTES (aminopropyltriéthoxysilane), MPTMS (3-mercaptopropyltriméthoxysilane), etc.) puis d'utiliser la méthode Stöber pour pouvoir construire une coquille de silice autour d'une nanoparticule. Cette méthode a permis de recouvrir de silice des colorants organiques <sup>93</sup>, des particules de magnétite <sup>94</sup>, des particules métalliques (Au <sup>95</sup>, AgI <sup>96</sup>), des quantum dots <sup>97</sup>, etc..

### II.3.3.2. Synthèse de coquille de silice à partir de polymères et tensioactifs

Recouvrir de silice des nanoparticules n'est pas toujours chose aisée, c'est pourquoi des molécules organiques sont ajoutées pour recouvrir leur surface afin de les stabiliser et de faciliter l'accroche de la silice. Dans ce cadre, des polymères et parfois des tensioactifs sont utilisés car ils ont la capacité de former des agrégats et de s'adsorber sur différentes surfaces ou interfaces ce qui fait d'eux d'excellents agents structurants pour la formation d'une couche de silice autour des nanoparticules.

Par exemple, les tensioactifs polymériques non ioniques de type Pluronic permettent de former des nanoparticules de silice creuses après condensation d'un précurseur de silice et calcination des tensioactifs <sup>98</sup>.

Dans le cas des polymères, l'une des méthodes la plus connue pour réaliser ce recouvrement est l'utilisation d'un polymère amphiphile, le PVP ou poly(vinylpyrrolidone). La charge négative de ce polymère permet d'adsorber une grande variété de particules comme des colloïdes d'or <sup>99</sup> et d'argent <sup>100</sup>, des nanoparticules de ZnO <sup>101</sup> ou SiO<sub>2</sub> <sup>102</sup>, des baguettes de boehmite <sup>72</sup>, des plaquettes de gibbsite<sup>103</sup>, etc. La procédure générale consiste à placer des particules recouvertes de PVP dans une solution d'ammoniaque et d'éthanol. Après ajout précautionneux de TEOS, une coquille homogène de silice est formée autour des nanoparticules.

### II.3.3.3. Synthèse de coquille de silice par Auto-assemblage

Dans cette partie sont présentées les techniques de synthèse d'une coquille de silice autour de nanoparticules par auto assemblage. La technique « layer-by-layer » ou auto-assemblage a été introduite pour la première fois par Caruso et Möhwald<sup>104</sup>. Cela consiste à alterner des couches successives de polyélectrolyte et de silice sur une particule micrométrique de polystyrène. La première étape consiste à faire une première couche à l'aide de trois polyélectrolytes (PDDA/PSS/PDDA) de charges opposées. La dernière couche de polyélectrolyte doit être positive (ici du PDDA) pour permettre au précurseur de silice chargé négativement en milieu basique de s'adsorber. Une couche supplémentaire de silice peut être ajoutée en répétant le cycle précédent et ainsi de suite. Avec la même technique, Yuan et al.<sup>105</sup> ont recouvert de silice un pigment organique.

Les techniques pour recouvrir une nanoparticule de silice ne manquent pas mais les méthodes les plus répandues restent la méthode Stöber ainsi que l'emploi d'une microémulsion. D'ailleurs cette thèse, se focalise exclusivement sur la technique de la microémulsion inverse avec parfois l'emploi d'une molécule stabilisatrice.

#### II.3.3.4. NPs Cœur coquille par microémulsion inverses

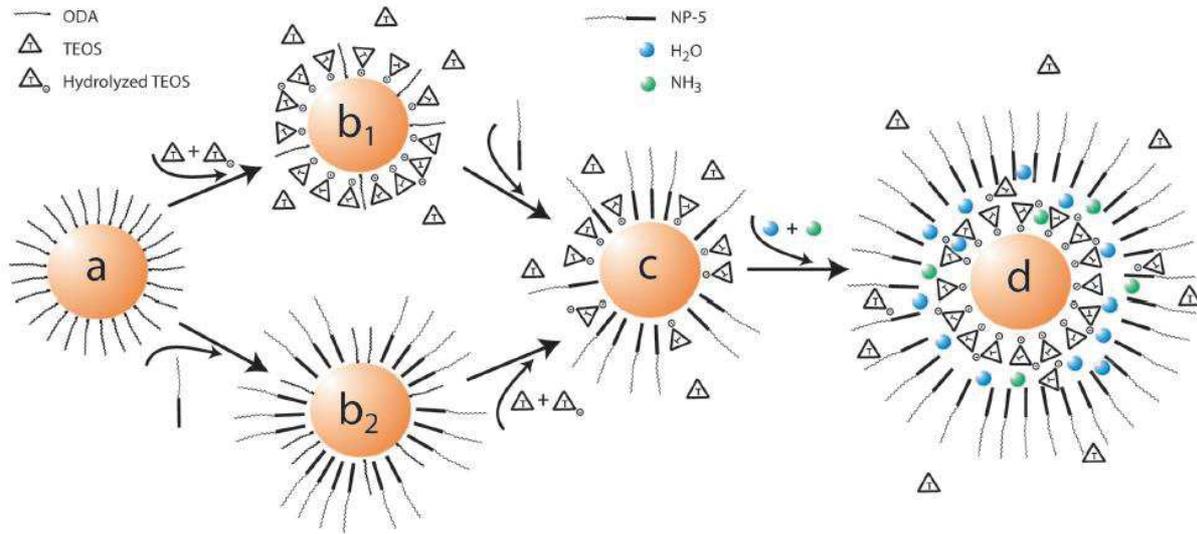
Les microémulsions inverses ont largement été utilisées pour la synthèse d'une coquille de silice autour de nanoparticules. Elles sont très utilisées car les gouttes d'eau stabilisées à l'aide de tensioactifs dans une phase huile jouent parfaitement le rôle de nano-réacteurs. Ces derniers permettent de confiner la croissance des nanoparticules et de la coquille de silice tout en ayant une grande flexibilité en termes de formes, de tailles et de fonctions. Comme présenté précédemment, les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables où le contenu des gouttes et les tensioactifs s'échangent constamment et rapidement facilitant les réactions nécessaires à la formation des nanoparticules. Plusieurs approches sont possibles pour recouvrir de silice une nanoparticule dans une microémulsion ; soit les nanoparticules sont préformées en phase aqueuse puis ajoutées à une microémulsion ou soit la synthèse des nanoparticules « cœur » ainsi que le recouvrement de silice sont faits in situ dans la microémulsion. Il est à noter que le choix du tensioactif est important parce que c'est lui qui va être à l'origine de l'architecture de la particule finale (taille, forme, homogénéité de la couche de silice, etc.). Le Tableau 4 et la Figure 20 présentent quelques exemples de tensioactifs.

**Tableau 4 : Exemples de nanoparticules cœur-coquille avec les tensioactifs associés.**

Nanoparticule cœur	Tensioactif/Solvant
Ag, Au, Pd, Fe-Pt, Rh, CdS, CdTe, CdSe, PbSe, YF <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MnF <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Igepal CO-520/Cyclohexane
Au, Ag, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CTAB/Toluène
Au, CdS :Mn/ZnS	AOT/Heptane
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CdS, CdTe	Triton X-100/Cyclohexane

La littérature portant sur la formation d'une coquille de silice autour de nanoparticules préformées est très abondante. Nous pouvons citer des nanoparticules d'or recouvertes de silice à l'aide d'une microémulsion à base d'Igepal CO-520/cyclohexane et d'un procédé sol-gel en catalyse basique à l'aide de TEOS<sup>106</sup>. Dans certain cas, il est nécessaire de préparer le cœur en le recouvrant de molécules organiques pour que la couche de silice puisse croître à la surface des nanoparticules. Par exemple, Koole et al.<sup>107</sup> ont recouvert au préalable des quantum dots à l'aide de ligands aminés (octadecylamine). Le mécanisme est illustré à la Figure 19. Une partie de ces ligands va ensuite être échangée avec soit le TEOS hydrolysé ou soit le tensioactif employé (NP-5 aussi appelé Igepal CO-520) suivant l'ordre d'addition des composés. Cette méthode d'échange entre ligands/tensioactifs ou ligands/TEOS hydrolysé facilite l'incorporation des nanoparticules au sein des micelles et par la suite facilite la croissance d'une coquille de silice.

Figure 19 : Représentation schématique du mécanisme d'incorporation des quantum dots hydrophobes (en orange) dans des sphères de silice grâce à l'utilisation d'une microémulsion inverse (issu de l'article de Koole et al. <sup>107</sup>).



<sup>a</sup> (a) Illustrates the ODA coated CSS QDs dispersed in cyclohexane. Upon addition of TEOS or NP-5 the ODA is largely replaced, resulting in TEOS (b<sub>1</sub>) or NP-5 (b<sub>2</sub>) coated QDs. When subsequently NP-5 or TEOS is added, the same equilibrium is obtained (c), where the QDs are coated by (hydrolyzed) TEOS and NP-5. Upon addition of ammonia, TEOS is further hydrolyzed, and replaces all NP-5 (d). Water and ammonia molecules are present in between the TEOS coated QD and the micelle that is formed by NP-5.

Les microémulsions inverses ont également été utiles dans la préparation de nanoparticules magnétiques recouvertes de silice pour profiter des propriétés magnétiques du cœur et des propriétés biocompatibles de la coquille, utiles par exemple dans l'imagerie médicale<sup>108</sup>. Une autre classe de matériaux bénéficiant d'une coquille de silice est celle des nanocristaux luminescents. Par exemple Yang et al.<sup>109</sup> ont réussi à former des quantum dots CdS@SiO<sub>2</sub> photostables et luminescents. La taille de la coquille peut être gérée avec la quantité de TEOS introduite et le nombre de cristaux CdS peut être contrôlé à l'aide d'un polyélectrolyte PDDA.

En ce qui concerne les nanoparticules formées in situ dans la microémulsion, nous pouvons citer les travaux de Li et al.<sup>110</sup> qui ont synthétisé des nanoparticules avec des cœurs d'argent et une coquille de silice. Les auteurs ont utilisé une microémulsion à base soit d'Igepal CO-520/cyclohexane ou soit d'AOT/isooctane. Moeller et al.<sup>111</sup> proposent une synthèse in situ de nanoparticules d'or (Igepal CO-520/cyclohexane/eau) avec une condensation de la silice réalisée après l'ajout d'éthanol dans la microémulsion (coalescence). Il existe aussi des travaux portant sur des nanoparticules de palladium et de rhodium recouvertes de silice car ils sont utiles en catalyse<sup>112</sup>. De la même manière des nanoparticules magnétiques<sup>113</sup> et des particules luminescentes peuvent être recouvertes de silice par cette méthode<sup>114</sup>.



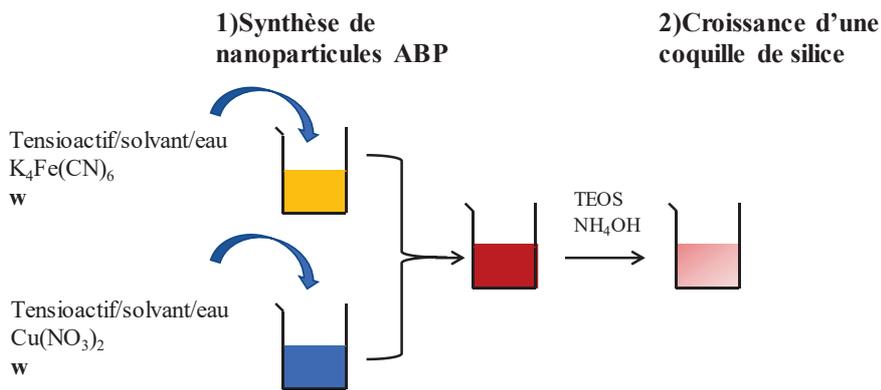


## CONCLUSION

Ce travail a pour but la recherche de voies de synthèses innovantes de nanoparticules cœur-coquille et leur utilisation pour un procédé de décontamination d'effluents aqueux pollués avec du césium radioactif. De nombreux matériaux ont été étudiés pour capter sélectivement le césium mais les plus performants restent ceux appartenant à la grande famille des analogues du bleu de Prusse (ABP). Cette vaste famille, outre ses propriétés de décontamination, est connue pour son pigment, le bleu de Prusse ainsi que pour ses propriétés magnétiques prometteuses. Ainsi les analogues du bleu de Prusse et plus particulièrement les ferrocyanures de cuivre ont largement été étudié dans le cadre de la décontamination du césium. Ils ont par exemple été introduits dans des monolithes de silice afin de pouvoir utiliser ces matériaux dans un procédé industriel en continu et pour favoriser la gestion du déchet final sous forme monolithique. Cependant à l'intérieur de ces monolithes, les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre ont tendance à s'agréger diminuant ainsi l'efficacité de sorption dudit matériau. Une des méthodes pour éviter cette agrégation est la synthèse des nanoparticules cœur-coquille, un cœur de ferrocyanure de cuivre et une coquille de silice afin de protéger les cœurs de l'aggrégation et d'augmenter l'efficacité du matériau final. De plus ces nanoparticules cœur-coquille présentent un autre avantage, le cœur capte le césium et la coquille de silice peut faire office de première barrière à la diffusion, en vue du comportement à long terme du matériau après extraction du Cs radioactif. De plus, des études récentes ont montré l'effondrement de la structure poreuse de la silice sous irradiation, ce qui ferait de ces nanoparticules cœur-coquille, un matériau à la fois décontaminant et auto-confinant du césium radioactif.

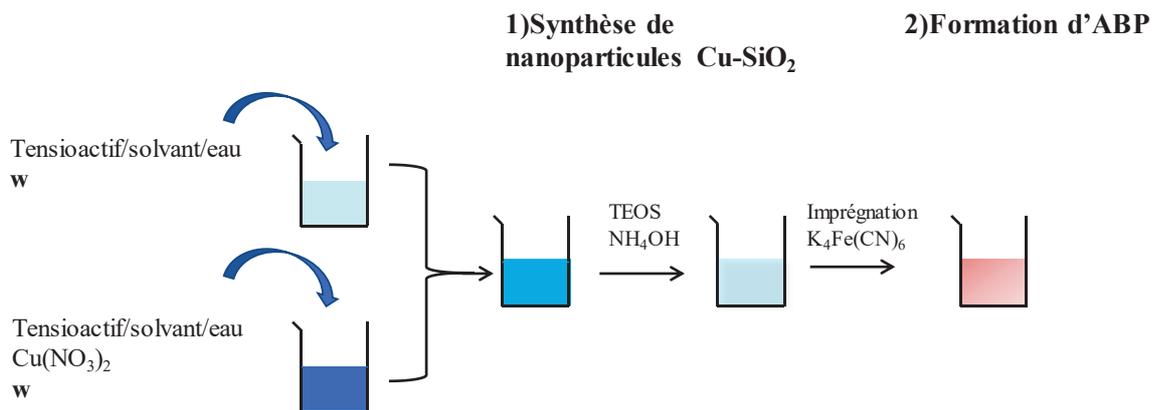
En ce qui concerne la synthèse à proprement dite, la littérature est riche en exemples de synthèse de nanoparticules cœur-coquille mais il n'est question nulle part d'un cœur à base de nanoparticule de ferrocyanure de cuivre et d'une coquille à base de silice. Il existe de nombreuses méthodes pour créer des nanoparticules cœur-coquille mais la plus généralisée reste celle qui utilise des microémulsions inverses. Ces dernières permettent de synthétiser in situ les cœurs et les coquille dans les gouttes d'eau qui jouent le rôle de nano-réacteurs. De cette manière la croissance des nanoparticules est confinée à la taille des gouttes permettant un meilleur contrôle de la synthèse. Cependant cette technique nécessite que les cœurs soient stables dans les gouttes d'eau afin de pouvoir faire croître la silice autour des cœurs. Dans cette thèse, nous avons donc choisi d'utiliser la synthèse in situ des ferrocyanures de cuivre à l'aide de deux microémulsions inverses avec ensuite la croissance d'une coquille de silice en utilisant un procédé sol-gel classique en milieu basique (voir Figure 21).

Figure 21 : Schéma de la stratégie de synthèse utilisée dans cette thèse à partir de deux microémulsions inverses.



Nous avons également exploré un autre type de synthèse, toujours en utilisant une microémulsion inverse et le procédé sol-gel, mais en formant d'abord des nanoparticules de silice contenant du cuivre. Puis ces dernières sont plongées dans une solution contenant du  $K_4Fe(CN)_6$  afin de réaliser une post imprégnation (voir Figure 22).

Figure 22 : Schéma représentant un autre type de synthèse, stratégie par imprégnation pouvant être utilisé dans le cadre de cette thèse.



# Bibliographie

1. Vaucher, S.; Fielden, J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S., Molecule-Based Magnetic Nanoparticles: Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate, Cobalt Pentacyanonitrosylferrate, and Chromium Hexacyanochromate Coordination Polymers in Water-in-Oil Microemulsions. *Nano Letters* **2001**, *2* (3), 225-229.
2. Wu, Y.; Kim, S.-Y.; Tozawa, D.; Ito, T.; Tada, T.; Hitomi, K.; Kuraoka, E.; Yamazaki, H.; Ishii, K., Study on selective separation of cesium from high level liquid waste using a macroporous silica-based supramolecular recognition absorbent. *J Radioanal Nucl Chem* **2012**, *293* (1), 13-20.
3. Catala, L.; Brinzei, D.; Prado, Y.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Rogez, G.; Mallah, T., Core–Multishell Magnetic Coordination Nanoparticles: Toward Multifunctionality on the Nanoscale. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (1), 183-187.
4. Maurin-Pasturel, G.; Long, J.; Guari, Y.; Godiard, F.; Willinger, M.-G.; Guerin, C.; Larionova, J., Nanosized Heterostructures of Au@Prussian Blue Analogues: Towards Multifunctionality at the Nanoscale. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (15), 3872-3876.
5. Dumont, M. F.; Risset, O. N.; Knowles, E. S.; Yamamoto, T.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Talham, D. R., Synthesis and Size Control of Iron(II) Hexacyanochromate(III) Nanoparticles and the Effect of Particle Size on Linkage Isomerism. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (8), 4494-4501.
6. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Applications au césium. Université Montpellier 2, Montpellier, 2013.
7. Sommer-Marquez, A.; Mansas, C.; Talha, N.; Rey, C.; Causse, J., Reinforced silica monoliths functionalised with metal hexacyanoferrates for cesium decontamination: a combination of a one-pot procedure and skeleton calcination. *Rsc Advances* **2016**, *6* (77), 73475-73484.
8. Causse, J.; Tokarev, A.; Ravaux, J.; Moloney, M.; Barre, Y.; Grandjean, A., Facile one-pot synthesis of copper hexacyanoferrate nanoparticle functionalised silica monoliths for the selective entrapment of <sup>137</sup>Cs. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (25), 9461-9464.
9. Ali Khan, S.; Riaz ur, R.; Ali Khan, M., Sorption of cesium on bentonite. *Waste Management* **1994**, *14* (7), 629-642.
10. Yang, S.; Han, C.; Wang, X.; Nagatsu, M., Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on bentonite- and carbon nanotube-based composites. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *274*, 46-52.
11. Galamboš, M.; Paučová, V.; Kufčáková, J.; Roskopfová, O.; Rajec, P.; Adamcová, R., Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. *J Radioanal Nucl Chem* **2010**, *284* (1), 55-64.
12. Seliman, A. F.; Lasheen, Y. F.; Youssief, M. A. E.; Abo-Aly, M. M.; Shehata, F. A., Removal of some radionuclides from contaminated solution using natural clay: bentonite. *J Radioanal Nucl Chem* **2014**, *300* (3), 969-979.
13. De Haro-Del Rio, D. A.; Al-Joubori, S.; Kontogiannis, O.; Papadatos-Gigantes, D.; Ajayi, O.; Li, C.; Holmes, S. M., The removal of caesium ions using supported clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 1-8.
14. Vipin, A. K.; Ling, S.; Fugetsu, B., Removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 84-88.
15. Borai, E. H.; Harjula, R.; malinen, L.; Paajanen, A., Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *172* (1), 416-422.
16. Yang, D.; Sarina, S.; Zhu, H.; Liu, H.; Zheng, Z.; Xie, M.; Smith, S. V.; Komarneni, S., Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (45), 10594-10598.
17. Filipowicz, B.; Pruszyński, M.; Krajewski, S.; Bilewicz, A., Adsorption of <sup>137</sup>Cs on titanate nanostructures. *J Radioanal Nucl Chem* **2014**, *301* (3), 889-895.
18. Tel, H.; Altas, Y.; Gür, F.; Ugur, A., Sorption kinetics of cesium on ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> microspheres. *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology* **2010**, *98* (4), 215-219.

19. Awual, M. R.; Suzuki, S.; Taguchi, T.; Shiwaku, H.; Okamoto, Y.; Yaita, T., Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *242*, 127-135.
20. Sarma, D.; Malliakas, C. D.; Subrahmanyam, K. S.; Islam, S. M.; Kanatzidis, M. G.,  $K_2xSn_4-xS_8-x$  ( $x = 0.65-1$ ): a new metal sulfide for rapid and selective removal of  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$  and  $UO_2^{2+}$  ions. *Chemical Science* **2016**, *7* (2), 1121-1132.
21. Mertz, J. L.; Fard, Z. H.; Malliakas, C. D.; Manos, M. J.; Kanatzidis, M. G., Selective Removal of  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  by  $K_2xMgxSn_3-xS_6$  ( $x = 0.5-1$ ) (KMS-2) Relevant to Nuclear Waste Remediation. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (10), 2116-2127.
22. Manos, M. J.; Kanatzidis, M. G., Highly Efficient and Rapid  $Cs^+$  Uptake by the Layered Metal Sulfide  $K_2xMnxSn_3-xS_6$  (KMS-1). *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (18), 6599-6607.
23. Ding, N.; Kanatzidis, M. G., Selective incarceration of caesium ions by Venus flytrap action of a flexible framework sulfide. *Nat Chem* **2010**, *2* (3), 187-191.
24. Ismail, I. M.; El-Sourougy, M. R.; Moneim, N. A.; Aly, H. F., Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water. *J Radioanal Nucl Chem* **1998**, *237* (1), 97-103.
25. Jain, A. K.; Singh, R. P.; Bala, C., Ion-exchange behaviour of copper ferricyanide. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **1982**, *75* (1), 85-95.
26. Banerjee, D.; Rao, M. A.; Gabriel, J.; Samanta, S. K., Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin. *Desalination* **2008**, *232* (1), 172-180.
27. (a) Holden, A. N.; Matthias, B. T.; Anderson, P. W.; Lewis, H. W., New Low-Temperature Ferromagnets. *Physical Review* **1956**, *102* (6), 1463-1463; (b) Tokoro, H.; Ohkoshi, S.-i., Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (26), 6825-6833.
28. Dwivedi, C.; Kumar, A.; Juby, K. A.; Kumar, M.; Wattal, P. K.; Bajaj, P. N., Preparation and evaluation of alginate-assisted spherical resorcinol-formaldehyde resin beads for removal of cesium from alkaline waste. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *200-202*, 491-498.
29. Kaminski, M. D.; Nuñez, L., CESIUM EXTRACTION FROM A NOVEL CHEMICAL DECONTAMINATION PROCESS SOLVENT USING MAGNETIC MICROPARTICLES. *Separation Science and Technology* **2002**, *37* (16), 3703-3714.
30. Michel, C. Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs. Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2015.
31. Draouil, H.; Alvarez, L.; Causse, J.; Flaud, V.; Zaibi, M. A.; Bantignies, J. L.; Oueslati, M.; Cambedouzou, J., Copper hexacyanoferrate functionalized single-walled carbon nanotubes for selective cesium extraction. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (15), 7705-7713.
32. Kim, Y.; Kim, Y. K.; Kim, S.; Harbottle, D.; Lee, J. W., Nanostructured potassium copper hexacyanoferrate-cellulose hydrogel for selective and rapid cesium adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 1042-1050.
33. Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A., The crystal structure of Prussian Blue:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ . *Inorganic Chemistry* **1977**, *16* (11), 2704-2710.
34. (a) Aouadi, M. Composites "Oxydes nanostructurés-analogues du bleu de Prusse": nouveau matériau pour le stockage de l'information. Université Paris-Sud, Orsay, 2013; (b) Dia, N. Nanoparticule photomagnétiques et agents de contraste à base de réseaux de coordination. Université Libanaise et université Paris-Sud, Orsay, 2013.
35. Fornasieri, G.; Bleuzen, A., Controlled Synthesis of Photomagnetic Nanoparticles of a Prussian Blue Analogue in a Silica Xerogel. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (40), 7750-7752.
36. Fornasieri, G.; Aouadi, M.; Delahaye, E.; Beaunier, P.; Durand, D.; Rivière, E.; Albouy, P.-A.; Brisset, F.; Bleuzen, A., Elaboration of Prussian Blue Analogue/Silica Nanocomposites: Towards Tailor-Made Nano-Scale Electronic Devices. *Materials* **2012**, *5* (3), 385.
37. Cafun, J.-D.; Champion, G.; Arrio, M.-A.; dit Moulin, C. C.; Bleuzen, A., Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogues: Role of the Cyanide Ions as Active Electron Transfer Bridges Modulated by Cyanide-Alkali Metal Ion Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (33), 11552-11559.

38. Loos-Neskovic, C.; Ayrault, S.; Badillo, V.; Jimenez, B.; Garnier, E.; Fedoroff, M.; Jones, D. J.; Merinov, B., Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177* (6), 1817-1828.
39. Ayrault, S.; Jimenez, B.; Garnier, E.; Fedoroff, M.; Jones, D. J.; Loos-Neskovic, C., Sorption Mechanisms of Cesium on  $\text{CuII}_2\text{FeII}(\text{CN})_6$  and  $\text{CuII}_3[\text{FeIII}(\text{CN})_6]_2$  Hexacyanoferrates and Their Relation to the Crystalline Structure. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *141* (2), 475-485.
40. Delchet, C.; Tokarev, A.; Dumail, X.; Toquer, G.; Barre, Y.; Guari, Y.; Guerin, C.; Larionova, J.; Grandjean, A., Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *RSC Advances* **2012**, *2* (13), 5707-5716.
41. Loos-Neskovic, C.; Fedoroff, M.; Garnier, E., Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results. *Talanta* **1989**, *36* (7), 749-759.
42. Lehto, J.; Harjula, R.; Wallace, J., Absorption of cesium on potassium cobalt hexacyanoferrate(II). *J Radioanal Nucl Chem* **1987**, *111* (2), 297-304.
43. Loos-Neskovic, C.; Fedoroff, M., FIXATION MECHANISMS OF CESIUM ON NICKEL AND ZINC FERROCYANIDES. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1989**, *7* (1), 131-158.
44. Grandjean, A.; Delchet, C.; Causse, J.; Barré, Y.; Guari, Y.; Larionova, J., Effect of the chemical nature of different transition metal ferrocyanides to entrap Cs. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, *307* (1), 427-436.
45. Watari, K.; Imai, K.; Izawa, M., Isolation of  $^{137}\text{Cs}$  with Copper Ferrocyanide-Anion Exchange Resin. *Journal of Nuclear Science and Technology* **1967**, *4* (4), 190-194.
46. Folch, B.; Larionova, J.; Guari, Y.; Molvinger, K.; Luna, C.; Sangregorio, C.; Innocenti, C.; Caneschi, A.; Guerin, C., Synthesis and studies of water-soluble Prussian Blue-type nanoparticles into chitosan beads. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (39), 12760-12770.
47. Tokarev, A.; Agulhon, P.; Long, J.; Quignard, F.; Robitzer, M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Larionova, J.; Guerin, C.; Guari, Y., Synthesis and study of Prussian blue type nanoparticles in an alginate matrix. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (38), 20232-20242.
48. Mimura, H.; Kimura, M.; Akiba, K.; Onodera, Y., SELECTIVE REMOVAL OF CESIUM FROM HIGHLY CONCENTRATED SODIUM NITRATE NEUTRAL SOLUTIONS BY POTASSIUM NICKEL HEXACYANOFERRATE(II)-LOADED SILICA GELS. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, *17* (2), 403-417.
49. Kazemian, H.; Zakeri, H.; Rabbani, M. S., Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites. *J Radioanal Nucl Chem* **2006**, *268* (2), 231-236.
50. Milyutin, V. V.; Kononenko, O. A.; Mikheev, S. V.; Gelis, V. M., Sorption of cesium on finely dispersed composite ferrocyanide sorbents. *Radiochemistry* **2010**, *52* (3), 281-283.
51. 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. *Materials Research Bulletin* **2009**, *44* (1), 78-81.
52. Sangvanich, T.; Sukwarotwat, V.; Wiacek, R. J.; Grudzien, R. M.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Timchalk, C.; Yantasee, W., Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *182* (1-3), 225-231.
53. Folch, B.; Guari, Y.; Larionova, J.; Luna, C.; Sangregorio, C.; Innocenti, C.; Caneschi, A.; Guerin, C., Synthesis and behaviour of size controlled cyano-bridged coordination polymer nanoparticles within hybrid mesoporous silica. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32* (2), 273-282.
54. Voronina, A. V.; Semenishchev, V. S.; Nogovitsyna, E. V.; Betenekov, N. D., Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide. *J Radioanal Nucl Chem* **2013**, *298* (1), 67-75.
55. Wang, L.; Feng, M.; Liu, C.; Zhao, Y.; Li, S.; Wang, H.; Yan, L.; Tian, G.; Li, S., Supporting of Potassium Copper Hexacyanoferrate on Porous Activated Carbon Substrate for Cesium Separation. *Separation Science and Technology* **2009**, *44* (16), 4023-4035.
56. Jin, Y.; Li, A.; Hazelton, S. G.; Liang, S.; John, C. L.; Selid, P. D.; Pierce, D. T.; Zhao, J. X., Amorphous silica nanohybrids: Synthesis, properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (23-24), 2998-3014.
57. (a) Nilchi, A.; Saberi, R.; Moradi, M.; Azizpour, H.; Zarghami, R., Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *172* (1), 572-580; (b) Nilchi, A.; Atashi, H.; Javid, A. H.; Saberi, R., Preparations of PAN-based adsorbents for

- separation of cesium and cobalt from radioactive wastes. *Applied Radiation and Isotopes* **2007**, *65* (5), 482-487.
58. Du, Z.; Jia, M.; Wang, X., Cesium removal from solution using PAN-based potassium nickel hexacyanoferrate (II) composite spheres. *J Radioanal Nucl Chem* **2013**, *298* (1), 167-177.
59. Sheha, R. R., Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *388* (1), 21-30.
60. Ambashta, R. D.; Wattal, P. K.; Singh, S.; Bahadur, D., Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *267* (3), 335-340.
61. Ishihara, R.; Fujiwara, K.; Harayama, T.; Okamura, Y.; Uchiyama, S.; Sugiyama, M.; Someya, T.-a.; Amakai, W.; Umino, S.; Ono, T.; Nide, A.; Hirayama, Y.; Baba, T.; Kojima, T.; Umeno, D.; Saito, K.; Asai, S.; Sugo, T., Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain-Grafted Fibers. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2011**, *48* (10), 1281-1284.
62. Avramenko, V.; Bratskaya, S.; Zheleznov, V.; Sheveleva, I.; Voitenko, O.; Sergienko, V., Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186* (2-3), 1343-1350.
63. Vincent, T.; Vincent, C.; Barre, Y.; Guari, Y.; Le Saout, G.; Guibal, E., Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (26), 10007-10021.
64. Lee, K.-M.; Kawamoto, T.; Minami, K.; Takahashi, A.; Parajuli, D.; Kido, G.; Yoshino, K.; Tanaka, H., Improved adsorption properties of granulated copper hexacyanoferrate with multi-scale porous networks. *Rsc Advances* **2016**, *6* (20), 16234-16238.
65. Orechovská, J.; Rajec, P., Sorption of cesium on composite sorbents based on nickel ferrocyanide. *J Radioanal Nucl Chem* **1999**, *242* (2), 387-390.
66. Dedovets, D.; Bauduin, P.; Causse, J.; Girard, L.; Diat, O., Switchable self-assembly of Prussian blue analogs nano-tiles triggered by salt stimulus. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (4), 3188-3196.
67. Cormier, L., La théorie classique de la nucléation. Cours disponible sur internet, téléchargement en 2017 ed.; 2013.
68. (a) Cao, G.; Wang, Y., *Nanostructures and nanomatériaux: Synthesis, Properties, and Applications (2nd Edition)*. 2nd ed.; World Scientific Series in Nanosciences and Nanotechnology: 2011; (b) Abécassis, B. Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or. Ecole Polytechnique, Paris, 2006; (c) Desforges, A. Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse: application à la catalyse. Université Bordeaux I, Bordeaux, 2004; (d) Boutinaud, P., Nanocrystals. In *Cours-Ecole nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand (3ème année)*, 2014.
69. Tlusty, T.; Safran, S. A.; Strey, R., Topology, Phase Instabilities, and Wetting of Microemulsion Networks. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (6), 1244-1247.
70. Zilman, A.; Safran, S. A.; Sottmann, T.; Strey, R., Temperature Dependence of the Thermodynamics and Kinetics of Micellar Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2199-2207.
71. Pileni, M. P., Mesostructured fluids in oil-rich regions: structural and templating approaches. *Langmuir* **2001**, *17*.
72. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M., Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials. *Advanced Materials* **2010**, *22* (11), 1182-1195.
73. Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S., Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (10), 1793-1796.
74. (a) Uemura, T.; Kitagawa, S., Prussian Blue Nanoparticles Protected by Poly(vinylpyrrolidone). *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (26), 7814-7815; (b) Ming, H.; Torad, N. L. K.; Chiang, Y.-D.; Wu, K. C. W.; Yamauchi, Y., Size- and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinylpyrrolidone-assisted crystallization process. *CrystEngComm* **2012**, *14* (10), 3387-3396; (c) Li, Z.; Zhang, J.; Mu, T.; Du, J.; Liu, Z.; Han, B.; Chen, J., Preparation of polyvinylpyrrolidone-protected Prussian blue nanocomposites in microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *243* (1-3), 63-66; (d) Catala, L.; Mathoniere, C.; Gloter, A.; Stephan, O.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Mallah, T., Photomagnetic nanorods of the Mo(CN)<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub> coordination network. *Chemical Communications* **2005**, (6), 746-748.

75. DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T., High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14* (3), 224-232.
76. Chelebaeva, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Trifonov, A.; Guérin, C., Soluble Ligand-Stabilized Cyano-Bridged Coordination Polymer Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (4), 1367-1375.
77. Arai, M.; Miyake, M.; Yamada, M., Metal(II) Hexacyanochromate(III) MCr (M = Co, Cu, Fe) Coordination Nanoparticles Stabilized by Alkyl Surface Coordination Ligand: Downsizing Effect on Their Crystal Structure and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (6), 1953-1962.
78. Moulik, S. P.; De, G. C.; Panda, A. K.; Bhowmik, B. B.; Das, A. R., Dispersed Molecular Aggregates. 1. Synthesis and Characterization of Nanoparticles of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-Heptane}$  Water-in-Oil Microemulsion Media. *Langmuir* **1999**, *15* (24), 8361-8367.
79. Yamada, M.; Sato, T.; Miyake, M.; Kobayashi, Y., Temporal evolution of composition and crystal structure of cobalt hexacyanoferrate nano-polymers synthesized in reversed micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *315* (1), 369-375.
80. Gutiérrez-Becerra, A.; Martínez-Martínez, F.; Bárcena-Soto, M.; Casillas, N.; Ceja, I.; Prévost, S.; Gradzielski, M.; Escalante, J. I., Direct synthesis of different metal hexacyanoferrate nanoparticles in reverse microemulsions by using a ferrocyanide functionalized surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *444* (0), 63-68.
81. Chow, P. Y.; Ding, J.; Wang, X. Z.; Chew, C. H.; Gan, L. M., Ultrafine Cobalt-Iron Cyanide Particles Prepared by Microemulsion Method. *Physica Status Solidi (a)* **2000**, *180* (2), 547-553.
82. (a) Magro, M.; Baratella, D.; Salviulo, G.; Polakova, K.; Zoppellaro, G.; Tucek, J.; Kaslik, J.; Zboril, R.; Vianello, F., Core-shell hybrid nanomaterial based on prussian blue and surface active maghemite nanoparticles as stable electrocatalyst. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *52*, 159-165; (b) Heli, H.; Majdi, S.; Sattarahmady, N., Ultrasensitive sensing of N-acetyl-L-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core-cobalt hexacyanoferrate shell. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *145* (1), 185-193.
83. (a) Presle, M.; Lemainque, J.; Guigner, J. M.; Larquet, E.; Maurin, I.; Boilot, J. P.; Gacoin, T., Controlled growth of core@shell heterostructures based on Prussian blue analogues. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35* (6), 1296-1301; (b) Presle, M.; Maurin, I.; Maroun, F.; Cortès, R.; Lu, L.; Sayed Hassan, R.; Larquet, E.; Guigner, J.-M.; Rivière, E.; Wright, J. P.; Boilot, J.-P.; Gacoin, T., Photostrictive/Piezomagnetic Core-Shell Particles Based on Prussian Blue Analogues: Evidence for Confinement Effects? *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (24), 13186-13195; (c) Wan, M.; Tang, Y.; Wang, L.; Xiang, X.; Li, X.; Chen, K.; Xue, L.; Zhang, W.; Huang, Y., Core-shell hexacyanoferrate for superior Na-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *329*, 290-296.
84. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26* (1), 62-69.
85. Corriu, R.; Trong Anh, N., *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*. Ellipse ed.; Les éditions de l'école polytechnique: 2008; p 206.
86. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
87. 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 Journal of Chemistry* **2009**, *33* (12), 2449-2456.
88. Guari, Y.; Larionova, J.; Molvinger, K.; Folch, B.; Guerin, C., Magnetic water-soluble cyano-bridged metal coordination nano-polymers. *Chemical Communications* **2006**, (24), 2613-2615.
89. Shirshahi, V.; Soltani, M., Solid silica nanoparticles: applications in molecular imaging. *Contrast Media & Molecular Imaging* **2015**, *10* (1), 1-17.
90. Wu, S.-H.; Mou, C.-Y.; Lin, H.-P., Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 3862-3875.
91. Grün, M.; Lauer, I.; Unger, K. K., The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Advanced Materials* **1997**, *9* (3), 254-257.
92. Plueddemann, E. P., Chemistry of Silane Coupling Agents. In *Silane Coupling Agents*, Springer US: Boston, MA, 1991; pp 31-54.
93. Van Blaaderen, A.; Vrij, A., Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir* **1992**, *8* (12), 2921-2931.

94. Kobayashi, Y.; Saeki, S.; Yoshida, M.; Nagao, D.; Konno, M., Synthesis of spherical submicron-sized magnetite/silica nanocomposite particles. *J Sol-Gel Sci Technol* **2008**, *45* (1), 35-41.
95. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4329-4335.
96. Kobayashi, Y.; Ayame, T.; Nakagawa, T.; Kubota, Y.; Gonda, K.; Ohuchi, N., Preparation of AgI/Silica/Poly(Ethylene Glycol) Nanoparticle Colloid Solution and X-Ray Imaging Using It. *ISRN Nanomaterials* **2013**, *2013*, 5.
97. Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y., Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol–Gel Approach. *Nano Letters* **2002**, *2* (3), 183-186.
98. (a) Sun, Q.; Kooyman, P. J.; Grossmann, J. G.; Bomans, P. H. H.; Frederik, P. M.; Magusin, P. C. M. M.; Beelen, T. P. M.; van Santen, R. A.; Sommerdijk, N. A. J. M., The Formation of Well-Defined Hollow Silica Spheres with Multilamellar Shell Structure. *Advanced Materials* **2003**, *15* (13), 1097-1100; (b) Yeh, Y.-Q.; Chen, B.-C.; Lin, H.-P.; Tang, C.-Y., Synthesis of Hollow Silica Spheres with Mesostructured Shell Using Cationic–Anionic–Neutral Block Copolymer Ternary Surfactants. *Langmuir* **2006**, *22* (1), 6-9; (c) Wang, H.; Wang, Y.; Zhou, X.; Zhou, L.; Tang, J.; Lei, J.; Yu, C., Siliceous Unilamellar Vesicles and Foams by Using Block-Copolymer Cooperative Vesicle Templating. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (4), 613-617.
99. Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M., Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (9), 1783-1791.
100. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M., N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (5), 679-688.
101. Wang, J.; Shah, Z. H.; Zhang, S.; Lu, R., Silica-based nanocomposites via reverse microemulsions: classifications, preparations, and applications. *Nanoscale* **2014**, *6* (9), 4418-4437.
102. Zhang, Q.; Zhang, T.; Ge, J.; Yin, Y., Permeable Silica Shell through Surface-Protected Etching. *Nano Letters* **2008**, *8* (9), 2867-2871.
103. Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A., A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6693-6700.
104. Caruso, F.; Möhwald, H., Preparation and Characterization of Ordered Nanoparticle and Polymer Composite Multilayers on Colloids. *Langmuir* **1999**, *15* (23), 8276-8281.
105. Yuan, J.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L., Organic Pigment Particles Coated with Colloidal Nano-Silica Particles via Layer-by-Layer Assembly. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (14), 3587-3594.
106. Earhart, C.; Jana, N. R.; Erathodiyil, N.; Ying, J. Y., Synthesis of Carbohydrate-Conjugated Nanoparticles and Quantum Dots. *Langmuir* **2008**, *24* (12), 6215-6219.
107. Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. '.; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (7), 2503-2512.
108. Lee, D. C.; Mikulec, F. V.; Pelaez, J. M.; Koo, B.; Korgel, B. A., Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (23), 11160-11166.
109. Yang, Y.; Jing, L.; Yu, X.; Yan, D.; Gao, Coating Aqueous Quantum Dots with Silica via Reverse Microemulsion Method: Toward Size-Controllable and Robust Fluorescent Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (17), 4123-4128.
110. Li, T.; Moon, J.; Morrone, A. A.; Mecholsky, J. J.; Talham, D. R.; Adair, J. H., Preparation of Ag/SiO<sub>2</sub> Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol–Gel Technique. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4328-4334.
111. Wang, H.; Schaefer, K.; Moeller, M., In situ Immobilization of Gold Nanoparticle Dimers in Silica Nanoshell by Microemulsion Coalescence. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (9), 3175-3178.
112. (a) Park, J.-N.; Forman, A. J.; Tang, W.; Cheng, J.; Hu, Y.-S.; Lin, H.; McFarland, E. W., Highly Active and Sinter-Resistant Pd-Nanoparticle Catalysts Encapsulated in Silica. *Small* **2008**, *4* (10), 1694-1697; (b) Masahiro, K.; Teruoki, T.; Takatoshi, H.; Katsuhiko, W., Preparation of Silica-Coated Rhodium Nanoparticles Using Water-in-Oil Microemulsion. *Chemistry Letters* **2000**, *29* (9), 1108-1109.
113. (a) Yan, Q.; Purkayastha, A.; Kim, T.; Kröger, R.; Bose, A.; Ramanath, G., Synthesis and Assembly of Monodisperse High-Coercivity Silica-Capped FePt Nanomagnets of Tunable Size, Composition, and Thermal Stability from Microemulsions. *Advanced Materials* **2006**, *18* (19), 2569-2573; (b) Lee, J.; Lee, Y.; Youn, J. K.; Na, H. B.; Yu, T.; Kim, H.; Lee, S.-M.; Koo, Y.-M.; Kwak, J. H.; Park, H. G.; Chang, H. N.; Hwang, M.; Park, J.-G.; Kim, J.; Hyeon, T., Simple Synthesis of Functionalized Superparamagnetic

Magnetite/Silica Core/Shell Nanoparticles and their Application as Magnetically Separable High-Performance Biocatalysts. *Small* **2008**, *4* (1), 143-152.

114. Chang, S.-Y.; Liu, L.; Asher, S. A., Preparation and Properties of Tailored Morphology, Monodisperse Colloidal Silica-Cadmium Sulfide Nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (15), 6739-6744.



**Chapitre 2 : Comment stabiliser des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans une microémulsion et faire croître une coquille de silice autour ?**



## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 2 : COMMENT STABILISER DES NANOPARTICULES DE FERROCYANURE DE CUIVRE DANS UNE MICROEMULSION ET FAIRE CROITRE UNE COQUILLE DE SILICE AUTOUR ?.....</b>	<b>71</b>
<b>I. UTILISATION D'UNE MICROEMULSION INVERSE AVEC UN TENSIOACTIF NON-IONIQUÉ .....</b>	<b>75</b>
<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>75</b>
I.1.1. Bibliographie .....	75
I.1.2. Rappels sur la synthèse utilisée.....	76
I.1.2.1. Synthèse mise en place.....	77
<b>I.2. Synthèse de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100 .....</b>	<b>79</b>
I.2.1. Etude des systèmes contenant les différents précurseurs de l'ABP (microémulsions A et B) et l'ABP lui-même (microémulsion C).....	80
I.2.1.1. Etude des microémulsions inverses.....	80
I.2.1.2. Caractérisations chimiques .....	82
I.2.1.3. Etude de la morphologie des nanoparticules.....	84
I.2.2. Variation de la concentration en ferrocyanures de cuivre.....	85
I.2.2.1. Etude des microémulsions inverses.....	85
I.2.3. Effet de la concentration en eau (w) pour une concentration fixe en CuABP 2mM.....	86
I.2.3.1. Etude des microémulsions inverses.....	87
I.2.3.2. Microscopie .....	89
<b>I.3. Croissance d'une coquille de silice autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre .....</b>	<b>92</b>
I.3.1. Variation de la quantité de précurseurs de silice ajoutée .....	92
I.3.1.1. Etude des microémulsions D-10a ; D-10b et D-10c.....	92
I.3.1.2. Etude de NPs par microscopie électronique.....	93
I.3.2. Influence de la concentration en NPs sur la formation de la silice .....	95
I.3.2.1. Analyses chimiques.....	95
I.3.2.2. Microscopie électronique et SAXS .....	97
I.3.2.3. Analyse chimique qualitative par EDS des nanoparticules- nanoparticules cœur-coquille ?.....	99
I.3.3. Etude de la variation de la concentration en eau et du temps de réaction .....	100
I.3.4. Etude de l'influence du pH sur la morphologie des nanoparticules .....	102
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>106</b>

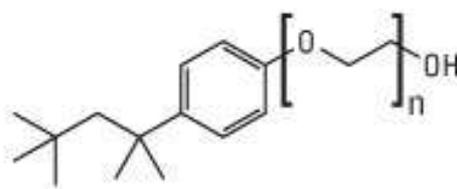
<b>II. UTILISATION D'UNE AMINE STABILISATRICE.....</b>	<b>107</b>
<b>II.1. Introduction générale sur les ligands possibles .....</b>	<b>107</b>
<b>II.2. Le ligand Poly Diallyl Diméthyl ammonium (PDDA) .....</b>	<b>108</b>
II.2.1. Rappels sur la synthèse utilisée .....	108
II.2.1.1. Synthèses (voir Figure 47).....	109
II.2.2. Synthèse A .....	112
II.2.2.1. Suivi du potentiel Zêta au cours des différentes étapes de synthèse .....	112
II.2.2.2. Microscopie électronique des nanoparticules .....	113
II.2.3. Synthèse B et C avec la microémulsion à base de Triton X-100 .....	116
II.2.3.1. Synthèse B.....	116
II.2.3.2. Synthèse C.....	118
II.2.4. Conclusion sur l'utilisation de PDDA comme ligand .....	119
<b>II.3. Etude du ligand APTES (aminopropyltriéthoxysilane) .....</b>	<b>120</b>
II.3.1. Rappels sur la synthèse .....	120
II.3.2. Optimisation de la quantité de ligands aminosilicatés.....	121
II.3.3. Synthèse des nanoparticules CuABP avec de l'APTES en microémulsion inverse : rôle des paramètres de synthèse.....	124
II.3.3.1. Effet de la variation de la concentration en CuABP pour un w=9.73 fixe, Série C (2 mM) et Série Cc (20 mM) .....	125
II.3.3.2. Variation de la concentration en eau (w=9.73 et w=4.87, CuABP=20 mM) .....	125
II.3.3.3. Conclusions sur l'effet de l'APTES.....	126
II.3.4. Effet de l'ajout du précurseur de silice.....	126
II.3.4.1. Effet de la variation en concentration de CuABP .....	126
II.3.4.2. Conclusion intermédiaires .....	132
II.3.4.3. Effet de la variation de la concentration en eau (w) en présence de TEOS .....	132
II.3.5. Conclusions sur l'APTES.....	138
<b>III. UTILISATION D'UN TENSIOACTIF STABILISATEUR.....</b>	<b>139</b>
<b>III.1. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 avec de l'eau .....</b>	<b>141</b>
<b>III.2. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 en présence de nanoparticules CuABP .....</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>149</b>

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilisation de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre au sein d'une microémulsion et plus exactement à l'intérieur des nanogouttes de cette dernière. En effet cette étape est indispensable pour ensuite former une coquille de silice autour des nanoparticules d'analogie du bleu de Prusse (ABP). Ainsi, différentes stratégies de stabilisation ont été utilisées : à partir d'une microémulsion inverse simple, en ajoutant des ligands stabilisateurs puis en choisissant un tensioactif également stabilisateur.

## **I. UTILISATION D'UNE MICROEMULSION INVERSE AVEC UN TENSIOACTIF NON-IONIQUE**

Dans le chapitre I, nous avons pu constater que les microémulsions inverses étaient largement utilisées et étudiées pour la synthèse de nanoparticules. En conséquence, nous avons choisi d'explorer cette voie en essayant, dans un premier temps, d'employer un tensioactif utilisé classiquement dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules cœur-coquille. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec un tensioactif non ionique afin de limiter les interactions avec les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre (NPs CuABP) et relativement bien documenté. Ainsi notre choix s'est porté sur le Triton X-100 (abréviation TX-100) de formule chimique :  $C_{35}O_{11}H_{62}$  ( $n=10$ ) et présenté Figure 23.

**Figure 23 : Formule semi-développée du tensioactif non ionique Triton X-100 (TX-100).**



### **I.1. Introduction**

#### **I.1.1. Bibliographie**

Le Triton X-100, largement présent dans la littérature, a été utilisé dans la synthèse de nanoparticules cœur-coquille de silice. Nous pouvons citer les travaux de Wang et al.<sup>1</sup> qui portent sur la synthèse de nanoparticules de ZnO recouvertes de silice grâce à une microémulsion constituée d'eau/TX-100/n-hexanol/cyclohexane. Les nanoparticules de ZnO sont préformées et recouvertes d'un polymère polyvinylpyrrolidone (PVP) avant leur ajout dans la microémulsion. En effet le PVP est utilisé pour rendre les nanoparticules de ZnO hydrophiles afin de pouvoir les insérer dans les gouttes d'eau de la microémulsion inverse avant l'ajout du précurseur de silice. Grâce à cette microémulsion inverse, il est aussi possible de former une coquille de silice autour d'autres types de nanoparticules dont voici quelques exemples : autour de nanoparticules d'argent et d'oxyde de fer<sup>2</sup>, autour de quantum dots CdTe<sup>3,4</sup>, autour de colorants organiques<sup>5,6</sup>, etc. La microémulsion inverse à

base de Triton X-100 permet la synthèse de nanoparticules de tailles variables de 20 à plus de 100 nm suivant les conditions expérimentales (temps de réaction, quantité d'eau, quantité de réactifs, pH...).

En ce qui concerne l'étude de la microémulsion qui nous intéresse, à savoir eau/TX-100/n-hexanol/cyclohexane, la littérature n'est pas très abondante et celle qui existe ne correspond pas exactement à la formulation que nous souhaitons utiliser. Par exemple, des études existent sur le système eau/TX-100/**2-propanol**/cyclohexane <sup>4</sup> ou bien sur le système eau/TX-100/**p-xylène** ou **trichloroéthylène** <sup>7</sup>. Le système proposé par Yang et al.<sup>4</sup> permet la synthèse de nanoparticules de ZnSe de 2.8 à 14.5 nm. L'ajout de cotensioactif tend à diminuer la taille des nanoparticules formées et semble permettre l'obtention de nanoparticules de tailles plus homogènes. Le TX-100 est parfois employé avec des liquides ioniques tels que bmimBF<sub>4</sub> <sup>8</sup> ou bien [emim][etSO<sub>4</sub>] <sup>9</sup>. Ces publications présentent des diagrammes de phases ternaires très utiles. En effet, si la composition de la microémulsion utilisée est placée sur les diagrammes de phase proposés dans les publications citées auparavant, soit 480 µL eau/1.77 g TX-100/1.8 mL n-hexanol/7.5 mL cyclohexane, elle se situe dans le domaine des microémulsions inverses comme attendu. Les travaux précédents ont également été utiles pour le traitement des courbes SAXS grâce au modèle géométrique proposé par Teubner et Strey <sup>10</sup> (eq. 2.1). Cette équation permet de déterminer deux tailles caractéristiques : la taille d'un domaine, c.-à-d. la distance entre deux centres de gouttes d'eau (d) (eq. 2.2) et une longueur de corrélation correspondant au rayon d'une goutte (ξ) (eq. 2.3).

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} + I_0 \quad (\text{eq. 2.1})$$

Avec I et I<sub>0</sub>, les intensités à t et t<sub>0</sub>, q le vecteur d'onde et a<sub>2</sub>, c<sub>1</sub> et c<sub>2</sub> des coefficients.

$$d = 2\pi \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} - \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2} \quad (\text{eq. 2.2})$$

$$\xi = \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} + \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2} \quad (\text{eq. 2.3})$$

Ainsi, à partir de cette méthode de simulation, Yang et al.<sup>4</sup> déterminent des tailles de gouttes de 3.5 à 5.3 nm et des distances entre les gouttes comprises de 5.6 à 10.4 nm. Nous pourrions par la suite comparer ces résultats avec les nôtres en gardant en mémoire qu'il ne s'agit pas exactement des mêmes formulations de microémulsions.

### I.1.2. Rappels sur la synthèse utilisée

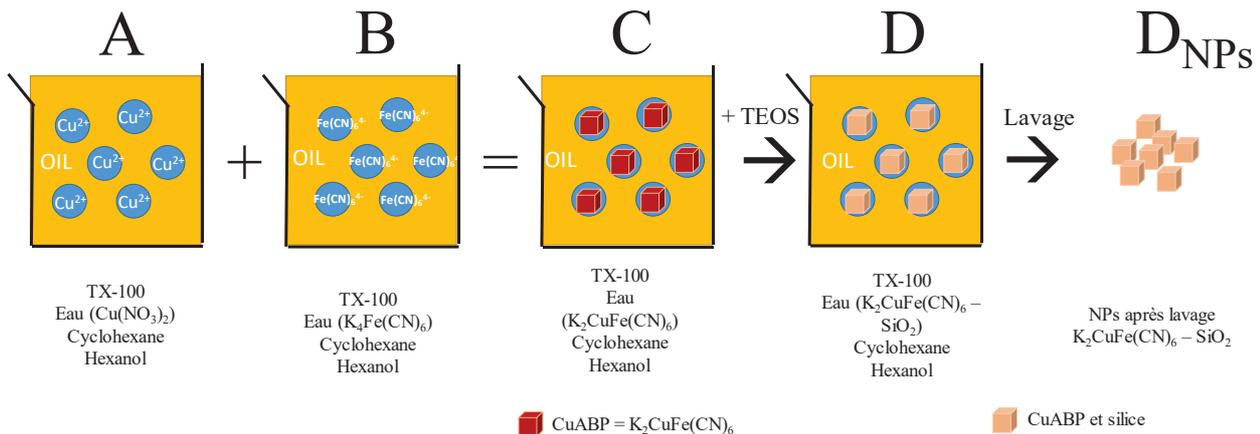
La méthode de synthèse des nanoparticules à base de CuABP a largement été inspirée par les travaux de Wang et al.<sup>1</sup> qui proposent la synthèse de nanoparticules de ZnO enrobées de silice à l'aide d'une microémulsion inverse formée de 1.77 g de Triton X-100, de 7.5 mL de cyclohexane, de 1.8 mL d'hexanol en tant que cotensioactif et de 480 µL d'une suspension colloïdale de nanoparticules de ZnO stabilisées avec du PVP (polyvinylpyrrolidone) dans de l'eau à une concentration de 2 mM. Par ailleurs la formulation de cette microémulsion inverse à partir de TX-100 est commune à plusieurs publications que nous avons déjà citées

<sup>1,3,6</sup>. Toutefois, dans ces publications, les nanoparticules ne sont pas synthétisées directement dans la microémulsion : en effet les nanoparticules de ZnO sont tout d'abord préformées et stabilisées à l'aide du PVP (polyvinylpyrrolidone). Elles mesurent alors 4.6 nm et elles sont ajoutées lors de la formation de la microémulsion. Puis afin de réaliser la synthèse de la silice, le procédé sol-gel est réalisé grâce à une catalyse basique avec l'ajout de 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 29.4% et 100  $\mu\text{L}$  de TEOS (tétraéthoxyorthosilane) sont ajoutés en tant que précurseur de silice. Le mélange réagit pendant 48h afin que les réactions d'hydrolyse-condensation aient lieu.

Dans notre cas, la méthode est différente : nous souhaitons au contraire former in situ les nanoparticules d'ABP dans la microémulsion, puis faire croître la silice comme dans les publications citées. Néanmoins, dans un premier temps, nous nous sommes librement inspirés de cette synthèse pour former les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre directement au sein d'une microémulsion à base de TX100.

### I.1.2.1. Synthèse mise en place (voir Figure 24)

**Figure 24 : Schéma de la méthode de synthèse utilisée avec le tensioactif TX-100.**



Nous préparons deux microémulsions (A et B) avec la même formulation mais contenant chacune un des réactifs en solution ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) ; à savoir 7.5 mL de cyclohexane, 1.77 g de TX-100, 1.8 mL d'hexanol et un même volume de solution (de 60 à 720  $\mu\text{L}$ ). Ainsi la microémulsion A contient le nitrate de cuivre et la microémulsion B, le ferrocyanure de potassium. Les microémulsions A et B sont mélangées pour donner la microémulsion C et former les NPs de CuABP directement dans les gouttes d'eau. Après cette étape, nous procédons à la croissance d'une coquille de silice grâce au procédé sol-gel réalisé en catalyse basique avec l'ajout de 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pur-25% pH=11.7 ou dilué 0.25% pH=10.7) et de TEOS (50, 100 et 200  $\mu\text{L}$ ) ce qui donne la microémulsion D. Lorsque nous utilisons une solution d'ammoniaque diluée, nous ajoutons 10  $\mu\text{L}$  de NaF à 8 g/L comme catalyseur nucléophile et faciliter les étapes d'hydrolyse-condensation. La dernière étape de cette synthèse consiste à déstabiliser la microémulsion à l'aide d'éthanol et de la centrifugation et de procéder à plusieurs lavages des nanoparticules à l'éthanol. Les nanoparticules ainsi

récupérées (étape D<sub>NPs</sub>) peuvent être séchées à l'air libre ou à l'étuve ou dispersées dans de l'eau déionisée ou de l'éthanol.

Des systèmes sans nanoparticules CuABP ont également été réalisés donc seulement avec de l'eau dans les gouttes de la microémulsion. Pour faire cela, une seule microémulsion est préparée (appelée Ceau) en mélangeant 7.5 mL de cyclohexane, 1.77 g de TX-100, 1.8 mL d'hexanol et un certain volume d'eau (de 60 à 720 µL). Il est possible de faire croître la silice en utilisant le même procédé sol-gel développé auparavant.

Le Tableau 5 présente d'ailleurs l'ensemble des échantillons étudiés dans cette partie dédiée à l'utilisation d'un tensioactif non-ionique. Pour le nom des échantillons, nous avons choisi la nomenclature suivante :

- La première lettre correspond à la microémulsion associée à une étape de la synthèse (A, B, C et D). Parfois il est précisé « eau », cela signifie que la synthèse a été réalisée en absence de réactifs et que les NPs de CuABP n'ont pas été synthétisées. Si rien n'est mentionné, cela indique que les NPs de CuABP ont été formées. Si cette première lettre en majuscule est suivie d'une lettre minuscule, cela signifie qu'une autre concentration en réactifs a été utilisée. Parfois, il est aussi précisé NPs, ce qui signifie qu'il s'agit des nanoparticules issues de la microémulsion précisée par la lettre du début.
- Le numéro qui suit correspond au w, soit la quantité molaire d'eau par rapport à celle de tensioactifs de la microémulsion.
- La lettre minuscule en 3<sup>ème</sup> position correspond à des concentrations en TEOS différentes.

Tableau 5 : Liste des échantillons étudiés dans le cadre de l'utilisation du TX-100.

Nom de l'échantillon	w	Veau (μL)	[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] mmol/L	[K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] mmol/L	V (NH <sub>4</sub> OH 25%) μL	V (NH <sub>4</sub> OH 0.25%) μL + 10 μL NaF 8 g/L	V(TEOS) μL
A-1	1.22	60	1.9	-	-	-	-
B-1	1.22	60	-	2.5	-	-	-
C-1	1.22	120	-	-	-	-	-
D-1b	1.22	120	-	-	60	-	100
Ceau-1	1.22	60	-	-	-	-	-
A-2	2.43	120	1.9	-	-	-	-
B-2	2.43	120	-	2.5	-	-	-
C-2	2.43	240	-	-	-	-	-
D-2b	2.43	240	-	-	60	-	100
Ceau-2	2.43	120	-	-	-	-	-
A-5	4.87	240	1.9	-	-	-	-
B-5	4.87	240	-	2.5	-	-	-
C-5	4.87	480	-	-	-	-	-
D-5b	4.87	480	-	-	60	-	100
Ceau-5	4.87	240	-	-	-	-	-
A-10	9.73	480	1.9	-	-	-	-
B-10	9.73	480	-	2.5	-	-	-
C-10	9.73	960	-	-	-	-	-
D-10a	9.73	960	-	-	60	-	50
D-10b	9.73	960	-	-	60	-	100
D-10b-NaF	9.73	960	-	-	-	60	100
D-10c	9.73	960	-	-	60	-	200
Aa-10	9.73	480	19	-	-	-	-
Bb-10	9.73	480	-	25	-	-	-
Cc-10	9.73	960	-	-	-	-	-
Dd-10b	9.73	960	-	-	60	-	100
Dd-10b-NaF	9.73	960	-	-	-	60	100
Ceau-10	9.73	480	-	-	-	-	-
A-15	14.60	720	1.9	-	-	-	-
B-15	14.60	720	-	2.5	-	-	-
C-15	14.60	1440	-	-	-	-	-
D-15b	14.60	1440	-	-	60	-	100
Ceau-15	14.60	720	-	-	-	-	-

## I.2. Synthèse de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100

Le paragraphe I.2. aborde la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre in situ dans une microémulsion inverse. Plusieurs paramètres sont étudiés :

- 1) La modification des microémulsions avec l'ajout des réactifs et la synthèse des NPs CuABP.
- 2) Les concentrations en réactifs (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>).

3) La concentration en eau dans la microémulsion, en faisant varier les  $w$  ( $w=[\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$ ).

Le Tableau 6 regroupe les différents  $w$  avec les volumes d'eau associés et les concentrations en sels étudiées.

**Tableau 6 : Présentation des différents  $w$  avec les volumes d'eau associés et les concentrations des réactifs.**

<b>w</b>	<b>1.22</b>	<b>2.43</b>	<b>4.87</b>	<b>9.73</b>	<b>14.60</b>
<b>V (eau) <math>\mu\text{L}</math></b>	60	120	240	480	720
<b>[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mmol/L</b>	1.9	1.9	1.9	1.9/19	1.9
<b>[K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] mmol/L</b>	2.5	2.5	2.5	2.5/25	2.5

1.2.1. Etude des systèmes contenant les différents précurseurs de l'ABP (microémulsions A et B) et l'ABP lui-même (microémulsion C)

#### 1.2.1.1. Etude des microémulsions inverses

Afin de caractériser les microémulsions inverses à base de Triton X-100, des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles ou SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) ont été menées. La littérature propose des méthodes, dont la formule de Teubner et Strey<sup>10, 11</sup>, pour simuler les courbes expérimentales et obtenir les paramètres définissant la microémulsion tels que la taille des gouttes et les distances entre gouttes.

La Figure 25 présente les courbes expérimentales obtenues par analyse SAXS et le Tableau 7, les paramètres d'ajustement de :

- La microémulsion A-10 ( $w=9.73$ ) contenant une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 1.9 mM.
- La microémulsion B-10 ( $w=9.73$ ) à base de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à 2.5 mM.
- La microémulsion C-10 ( $w=9.73$ ) correspondant au mélange des deux précédentes A-10 et B-10, conduisant à la formation de  $(\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6)$ .

Les trois spectres présentent les mêmes allures et des paramètres d'ajustement similaires. Le nombre d'objets par  $\text{cm}^3$  est du même ordre de grandeur, de  $1.33 \cdot 10^{20}$  à  $1.66 \cdot 10^{20}$  quelle que soit la microémulsion. La longueur de corrélation  $\xi$  correspondant, en première approximation, aux rayons des gouttes, diffère suivant la nature des éléments dans les gouttes mais sont centrées autour de 2.5 nm. Le rayon des gouttes de la microémulsion A (contenant le nitrate de cuivre) est plus petit que celui de B contenant le ferrocyanure de potassium. Le mélange des deux microémulsions, A et B, ayant des rayons de gouttes différents conduit à la formation de gouttes de tailles intermédiaires (microémulsion C). La taille des domaines,  $d$ , soit la distance entre deux gouttes, est maximale (9.4 nm) pour la microémulsion A contenant le cuivre et minimale (7.5 nm) pour la microémulsion C correspondant au mélange de A et B. La microémulsion B contenant le réactif de

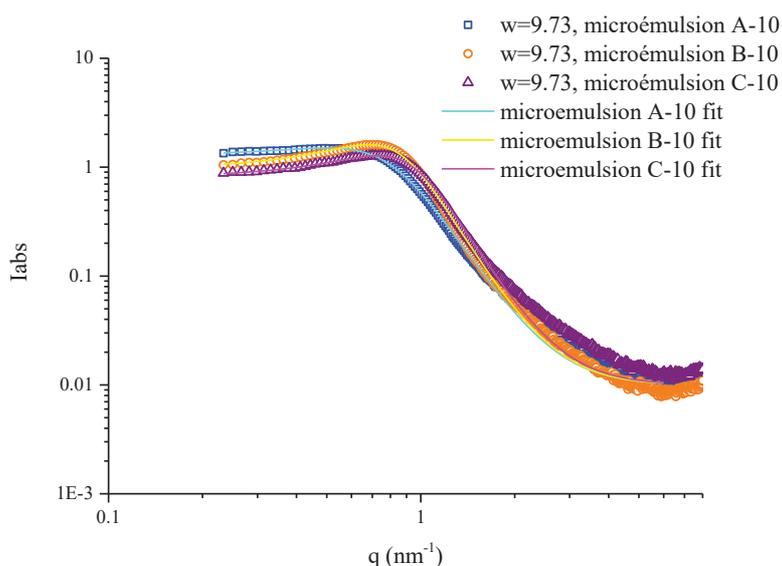
ferrocyanure de potassium présente un  $d$  égal à 8.1 nm soit une valeur comprise entre celle de la microémulsion A et de la microémulsion C.

**Tableau 7 : Paramètres d'ajustement des microémulsions A, B et C.**

	Microémulsion A-10	Microémulsion B-10	Microémulsion C-10
<b>N(obj/cm<sup>3</sup>)</b>	1.33.10 <sup>20</sup>	1.6.10 <sup>20</sup>	1.66.10 <sup>20</sup>
<b>ξ (nm)</b>	2.25	2.70	2.40
<b>d (nm)</b>	9.40	8.10	7.50
<b>Δρ (cm<sup>-2</sup>)</b>	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>

Ainsi, ces résultats montrent que la microémulsion contenant les nanoparticules de CuABP donc un système plus contraint est caractérisé par des petites gouttes de 2.4 nm de rayon séparées chacune de 7.5 nm. Ces nanoparticules auraient donc une taille de l'ordre de 4.8 nm au maximum d'après ces résultats et en supposant que ces nanoparticules sont exclusivement au sein des gouttes de la microémulsion C.

**Figure 25 : Spectres SAXS de la microémulsion inverse A-10 avec une solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 1.9 mM, de la microémulsion B-10 avec une solution de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> à 2.5 mM et de la microémulsion C-10 qui correspond à la réunion de A-10 et B-10 pour former les nanoparticules de K<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub> in situ.**



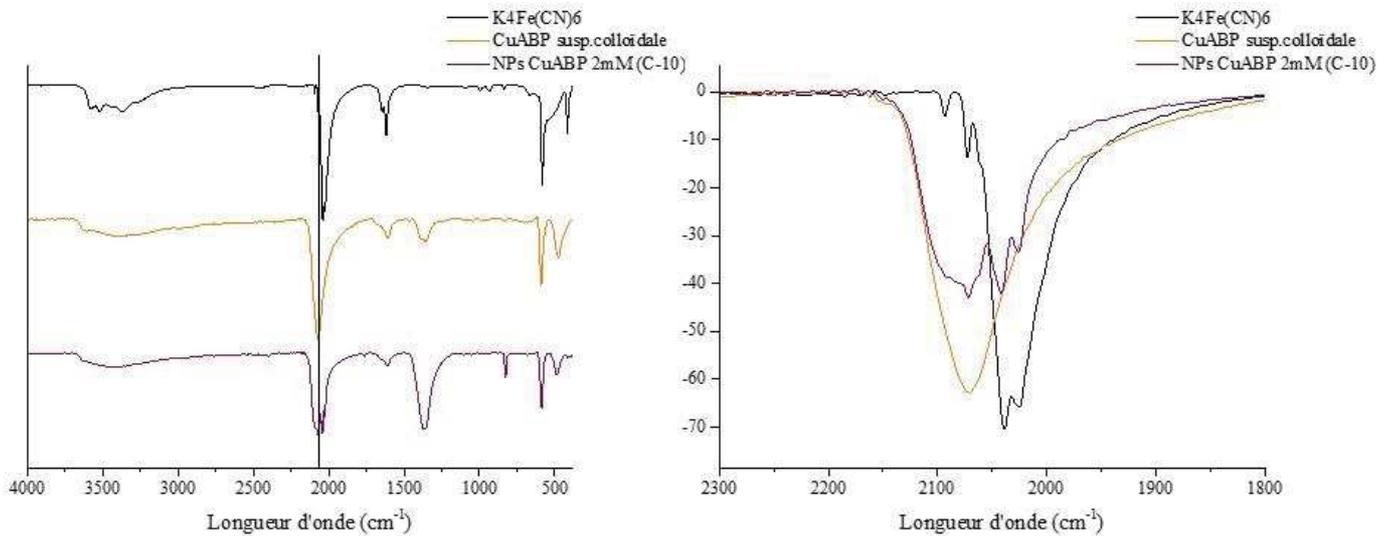
Il est à noter que le contraste électronique est choisi comme étant le même quelle que soit la microémulsion car les systèmes sont très peu concentrés en sels. En conclusion, la croissance des nanoparticules de

ferrocyanure de cuivre au sein des nanogouttes ne semble pas modifier la structure de la microémulsion inverse.

### I.2.1.2. *Caractérisations chimiques*

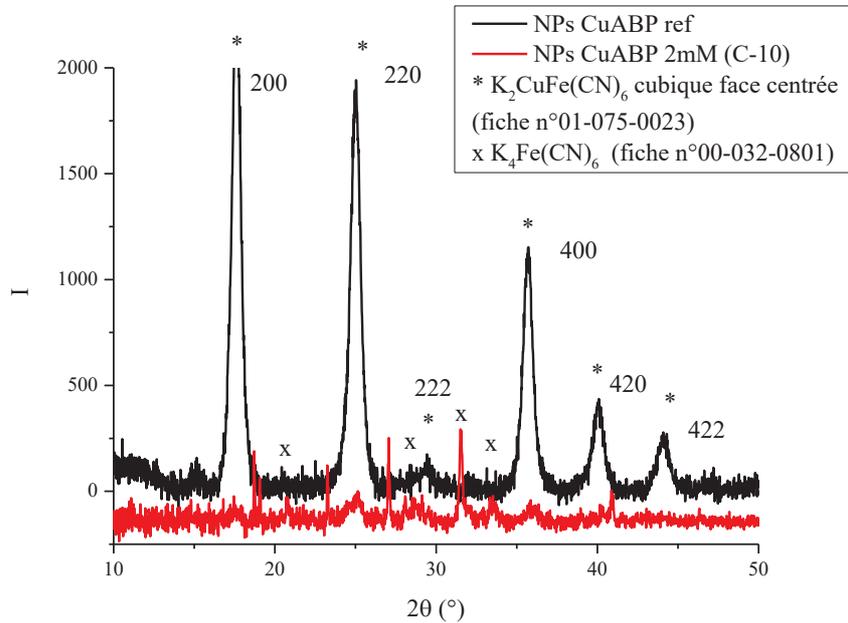
L'étude de la structure des microémulsions a permis de vérifier si les systèmes étaient stables et de déterminer la taille des nanogouttes et la distance les séparant. Cependant il est nécessaire de caractériser les nanoparticules après synthèse et lavage afin de s'assurer d'être en présence de ferrocyanure de cuivre. Deux principales techniques de caractérisation ont été menées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres infrarouges sont présentés en Figure 26. De manière générale, la bande de vibration d'élongation de la liaison Fe-C≡N-Cu pour un Fe<sup>+II</sup> se trouve entre 2070 et 2100 cm<sup>-1</sup> et pour un Fe<sup>+III</sup> à 2173 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, les nanoparticules formées dans cette synthèse, C-10, sont à base de Fe<sup>+II</sup> (comme attendu pour le ferrocyanure de Cu, K<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub>) et non de Fe<sup>+III</sup> comme l'atteste l'absence de vibrations dans la région de 2173 cm<sup>-1</sup>. Parfois ce pic peut se dédoubler suivant l'environnement autour de la liaison cyanure. Il est à noter que la diminution de la vibration d'élongation de la liaison Fe-C≡N correspondant au réactif K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> située à 2040 cm<sup>-1</sup>, nous permet de vérifier si la réaction a bien eu lieu. Cette bande ne disparaît pas complètement car le réactif K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> est ajouté en excès. Nous trouvons également des bandes de vibration relatives à l'eau : la vibration de déformation de la liaison H-O-H à 1605-1665 cm<sup>-1</sup> et la vibration d'élongation de la liaison O-H entre 2900 et 3600 cm<sup>-1</sup>. Les différentes valeurs de référence sont issues de la thèse de C. Delchet<sup>12</sup> et des publications suivantes : Liu et al.<sup>13</sup>, Ng et al.<sup>14</sup>, Balmaseda et al.<sup>15</sup> et De Tacconi et al.<sup>16</sup>. Le pic à 1360 cm<sup>-1</sup>, présent seulement dans les synthèses de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre en microémulsion inverse, nous laisse penser qu'il est en relation avec le tensioactif et possiblement lié à la vibration de déformation des CH<sub>3</sub>. Les vibrations présentes à 584 et 475 cm<sup>-1</sup> peuvent être reliées aux vibrations de la liaison Fe-C. La première à 584 cm<sup>-1</sup> peut correspondre à la vibration de déformation de la liaison Fe-CN avec un Fe au degré d'oxydation +II et celle à 475 cm<sup>-1</sup> à la vibration d'élongation de la liaison Fe-C.

Figure 26 : Spectres infrarouges (FTIR-ATR) comparant le ferrocyanure de cuivre réalisé en solution et celui synthétisé en microémulsion inverse (C-10). Le spectre infrarouge du ferrocyanure de potassium (réactif) est également présenté en tant que référence.



Des diffractogrammes sur poudre ont également été réalisés afin de savoir si les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre ont bien été synthétisées et si elles cristallisent dans un réseau cubique faces centrées. Le diffractogramme (C-10) présenté en Figure 27 est très bruité mais quelques légers pics apparaissent correspondants majoritairement au ferrocyanure de cuivre cristallisé selon un réseau cubique faces centrées qui sont matérialisés sur la figure par des étoiles (\*) 17.5° (hkl=200), 25.2° (hkl=220), 36.1° (hkl=400), 40.2° (hkl=420). Nous nous sommes basés sur la fiche n°01-075-0023 du logiciel de traitement pour la structure cubique faces centrées des NPs CuABP. D'autres bandes présentes dans le diffractogramme peuvent correspondre au sel de départ,  $K_4Fe(CN)_6$  avec  $2\theta = 21.0^\circ$  (hkl=240),  $29.2^\circ$  (hkl=321),  $31.6^\circ$  (hkl=331) et  $33.6^\circ$  (hkl=270) (fiche n°00-032-0801). Il existe aussi des pics très fins et intenses dus à des impuretés que nous n'avons pas pu identifier ou à un artefact.

Figure 27 : Diffractogrammes sur poudre de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre préparées par microémulsion inverse (C-10, 2 mM) sur un support bas bruit de fond ainsi qu'un spectre de référence de CuABP (\*) correspond aux pics relatifs au CuABP et (x) à  $K_4Fe(CN)_6$ .



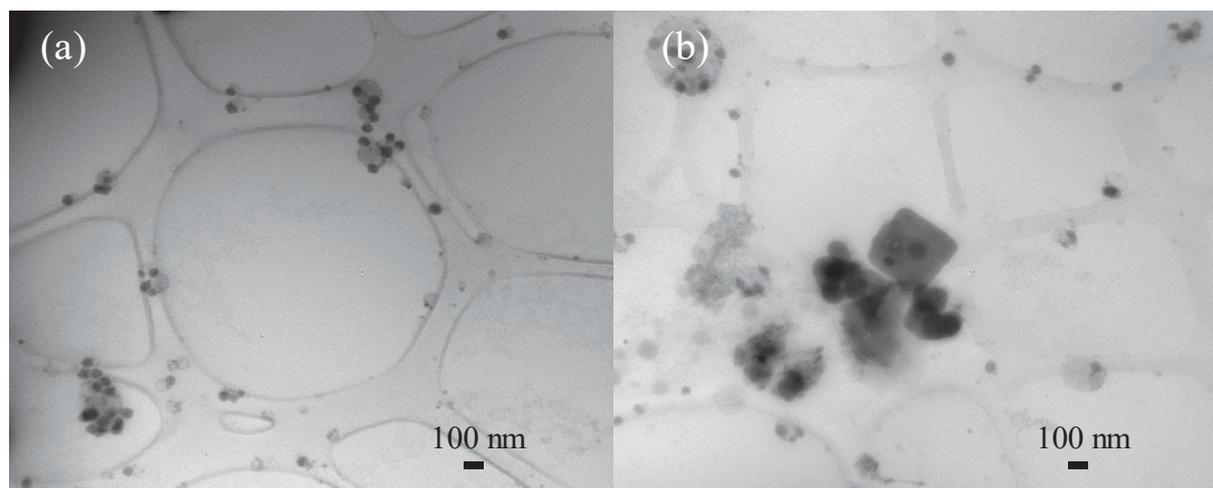
L'analyse des nanoparticules sèches a permis de déterminer qu'il s'agissait bien de ferrocyanure de cuivre avec probablement des traces de réactifs initial ( $K_4Fe(CN)_6$ ) et peut être aussi des restes de tensioactifs.

### I.2.1.3. Etude de la morphologie des nanoparticules

Nous avons montré précédemment que des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre avaient bien été synthétisées grâce à une microémulsion inverse mais il s'agit maintenant de savoir quelles sont leurs formes et leurs tailles. Les spectres SAXS donnent des informations sur la microémulsion inverse et sur les tailles des gouttes d'eau alors que la microscopie électronique permet l'observation des nanoparticules. La Figure 28 présente des images TEM des particules issues de la synthèse par microémulsion inverse à 2 mM en CuABP (C-10) après lavage, centrifugation et redispersion dans de l'eau déionisée. Deux types de particules coexistent, des nanoparticules sphériques relativement petites (35 à 50 nm) ainsi que des nanoparticules cubiques de l'ordre de 300 nm de côté. Toutes les mesures effectuées à partir de la microscopie électronique dans le cadre de cette thèse seront réalisées à l'aide du logiciel Fiji. Le protocole de synthèse mis en place ici ne permet pas un contrôle satisfaisant des tailles et des formes des nanoparticules. De plus les plus petites tailles de particules formées, de l'ordre de 35 à 50 nm, ne correspondent pas du tout aux tailles des gouttes précédemment déterminées par ajustement des courbes SAXS qui sont plutôt de l'ordre de 2 nm. Ce genre de phénomène a également été observé par d'autres chercheurs<sup>17,18</sup> et peut être expliqué de plusieurs manières. Le SAXS permet d'obtenir des informations sur des systèmes organisés et ici l'organisation est majoritairement due aux nanogouttes d'eau qui sont dispersées dans de l'huile. Nous n'avons pas directement d'informations sur les nanoparticules formées dans les nanogouttes d'eau mais plutôt sur les gouttes. Ainsi

nous ne pouvons pas conclure sur le fait que les gouttes contraignent ou pas la synthèse des nanoparticules. De plus lors de la déstabilisation de la microémulsion, du lavage et de la redispersion des nanoparticules, il peut se produire des phénomènes d'agrégation qui limitent les conclusions et les comparaisons pouvant être établies entre les résultats SAXS et les nanoparticules observées en microscopie électronique.

Figure 28 : Images TEM (a et b) de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre synthétisées par microémulsion inverse C-10 (2 mM).



### I.2.2. Variation de la concentration en ferrocyanures de cuivre

Afin de trouver la meilleure voie de synthèse possible, l'effet de la concentration en réactifs  $K_4Fe(CN)_6$  et  $Cu(NO_3)_2$  a été étudié de même que la concentration finale en ferrocyanures de cuivre et ce pour un  $w$  fixe. Deux concentrations ont été utilisées : une concentration faible, de 2 mM (C-10), correspondant aux essais précédents et une concentration plus élevée de 20 mM (Cc-10). Il est compliqué de travailler à de plus faibles concentrations, car les nanoparticules formées sont difficilement analysables. L'utilisation de solutions trop concentrées est aussi déconseillée car cela entraîne une déstabilisation de la microémulsion, c'est pourquoi nous nous sommes limités à ces deux valeurs qui permettent d'avoir des microémulsions stables.

#### I.2.2.1. Etude des microémulsions inverses

La Figure 29 présente les spectres SAXS de ces deux concentrations limites, à savoir C-10 et Cc-10.

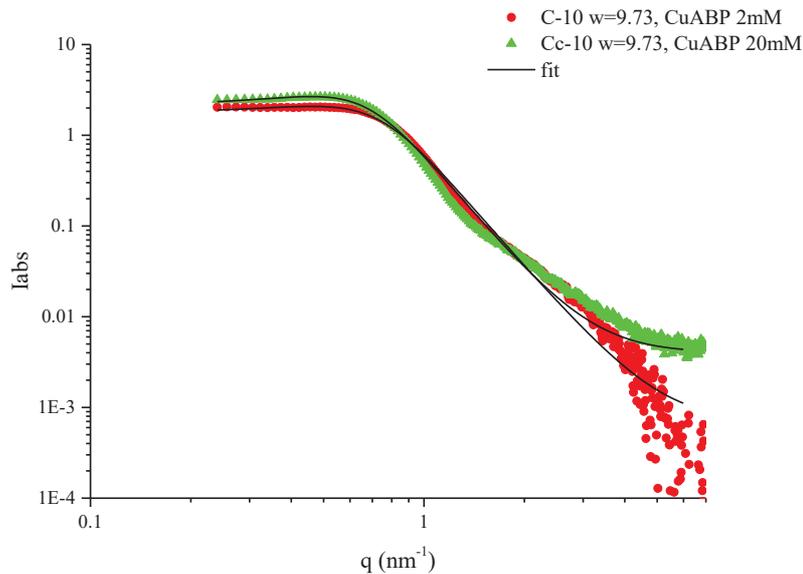
Les courbes obtenues à différentes concentrations en CuABP se ressemblent beaucoup mais quelques différences existent surtout au niveau de la première ondulation. Les courbes simulées ne sont pas parfaites mais elles permettent néanmoins de déterminer des tailles de gouttes et des distances entre gouttes pour chaque système. Pour une microémulsion concentrée Cc-10 (20 mM), la taille des gouttes et la distance les séparant sont plus élevées que pour la microémulsion 10 fois moins concentrée (C-10) (voir Tableau 8).

Des analyses DLS ont également été menées afin de caractériser les microémulsions. Cependant les résultats obtenus n'ont pas été concluants à cause du fort pouvoir colorant des ferrocyanures de cuivre provoquant une fluorescence qui fausse les résultats.

Tableau 8 : Paramètres d'ajustement calculés d'après Teubner et Strey et associés aux spectres SAXS de la Figure 29.

	Système	
	CuABP	
	w=9.73	
Nom	C-10	Cc-10
[CuABP] mM	2	20
N(obj/cm <sup>3</sup> )	1.45.10 <sup>20</sup>	1.45.10 <sup>20</sup>
ξ (nm)	2.45	2.80
d (nm)	10.20	10.80
Δρ (cm <sup>-2</sup> )	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>

Figure 29 : Spectres SAXS des échantillons C-10 (2 mM) et Cc-10 (20 mM) avec deux concentrations en ferrocyanure de cuivre différentes pour w constant (w=9.73).



### I.2.3. Effet de la concentration en eau (w) pour une concentration fixe en CuABP 2mM

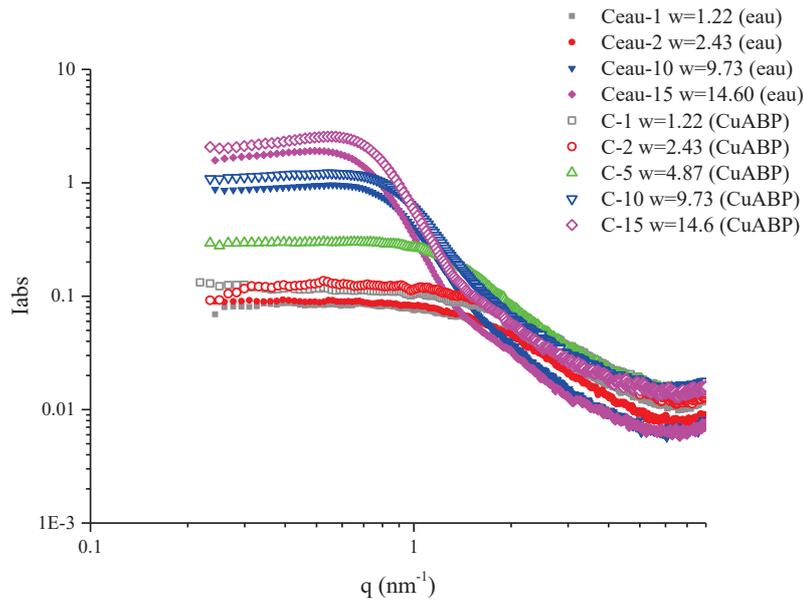
L'effet de la concentration en eau dans la microémulsion inverse, via le paramètre w, est présenté dans ce paragraphe. Des systèmes contenant des NPs CuABP (C-1, C-2, C-5, C-10 et C-15) sont comparés à des systèmes sans NPs CuABP (Ceau-1, Ceau-2, Ceau-5, Ceau-10 et Ceau-15). La synthèse est la suivante : les microémulsions sont préparées de la même manière que ce soit avec ou sans les nanoparticules en remplaçant les réactifs Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> par de l'eau en absence des nanoparticules CuABP. En effet, deux microémulsions A et B sont préparées et mélangées pour donner naissance à la microémulsion C. Dans cette

partie seules les microémulsions C ont été étudiées à l'aide du SAXS puis les nanoparticules issues de ces synthèses ont été analysées par microscopie électronique.

### I.2.3.1. Etude des microémulsions inverses

Les spectres SAXS comparant des microémulsions à base de nanogouttes d'eau et celles contenant des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre à différents  $w$  sont présentés en Figure 30.

Figure 30 : Spectres SAXS présentant la variation du  $w$  pour des systèmes avec des nanoparticules de CuABP (C) (symboles vides) et des systèmes sans nanoparticule (Ceau) (symboles pleins).



Les spectres SAXS montrent les mêmes tendances avec et sans nanoparticules avec des intensités un peu plus élevées en présence de nanoparticules. Cela peut être expliqué par une augmentation des contrastes électroniques due à la formation des NPs de ferrocyanure de cuivre. Finalement, lorsque la quantité d'eau augmente au sein du système ( $w$  croissant) et en présence de nanoparticules, l'intensité des spectres SAXS augmente et des oscillations apparaissent.

La Figure 31 présente les mêmes spectres SAXS expérimentaux et simulés des microémulsions avec et sans nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, en échelle linéaire et logarithmique pour plus de lisibilité. Ainsi comme précédemment, les courbes ont été approchées avec la formule de Teubner et Strey ce qui a permis de déterminer les paramètres de la microémulsion,  $d$  et  $\xi$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. D'après ces simulations, quand la teneur en eau ( $w$ ) augmente, le comportement est le même pour les systèmes avec eau et avec ferrocyanure de cuivre. Les tailles des gouttes,  $\xi$ , augmentent de 0.53 nm à 3.20 nm de même que la distance entre les gouttes augmente avec le  $w$  de 4.57 nm à 10.90 nm. Ce résultat n'est pas étonnant sachant que la quantité d'eau augmente dans le système lorsque le  $w$  augmente.

La Figure 32 présente les valeurs  $\xi$  et  $d$  en fonction de  $w$ , pour l'ensemble des systèmes étudiés (A-10, B-10, C-10, C et Ceau). Ces graphes permettent de mettre en évidence que les microémulsions C, celles avec les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre et celles avec les gouttes d'eau, se comportent de la même manière avec l'augmentation du  $w$ . Les systèmes A-10 et B-10 contenant les réactifs présentent des paramètres d'ajustement dans les mêmes ordres de grandeurs que la microémulsion C-10. Bien que cela n'ait été testé que sur un seul  $w=9.73$ , nous pouvons raisonnablement généraliser cette tendance à l'ensemble des  $w$ . La taille des gouttes est conservée lors de la synthèse. Cette figure met aussi en évidence que la taille des gouttes  $\xi$  et la distance entre ces dernières augmentent avec le  $w$ . Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'article proposé par Yang et al., nous pouvons dire que nous sommes dans les mêmes ordres de grandeurs avec des tailles de goutte parfois plus petites pour certains systèmes.

**Tableau 9 : Paramètres de fit des spectres SAXS avec et sans des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre (formule de Teubner et Strey).**

<b>Système CuABP (microémulsion C)</b>					
<b>Nom</b>	C-1	C-2	C-5	C-10	C-15
<b>w</b>	1.22	2.43	4.87	9.73	14.6
<b>N(obj/cm<sup>3</sup>)</b>	1.48.10 <sup>20</sup>	1.46.10 <sup>20</sup>	1.44.10 <sup>20</sup>	1.36.10 <sup>20</sup>	1.38.10 <sup>20</sup>
<b><math>\xi</math> (nm)</b>	0.61	0.69	1.05	2.10	3.20
<b>d (nm)</b>	4.57	4.57	5.80	8.70	10.10
<b><math>\Delta\rho</math> (cm<sup>-2</sup>)</b>	1.88.10 <sup>10</sup>				

<b>Système eau (microémulsion Ceau)</b>				
<b>Nom</b>	Ceau-1	Ceau-2	Ceau-10	Ceau-15
<b>w</b>	1.22	2.43	9.73	14.6
<b>N(obj/cm<sup>3</sup>)</b>	1.36.10 <sup>20</sup>	1.36.10 <sup>20</sup>	9.2.10 <sup>19</sup>	9.5.10 <sup>19</sup>
<b><math>\xi</math> (nm)</b>	0.53	0.56	2.25	3.00
<b>d (nm)</b>	4.60	4.70	9.00	10.90
<b><math>\Delta\rho</math> (cm<sup>-2</sup>)</b>	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>	1.88.10 <sup>10</sup>

Figure 31 : Spectres SAXS expérimentaux et simulés de la microémulsion inverse à base de Triton X-100/cyclohexane/hexanol/solution de  $K_2CuFe(CN)_6$  in situ ou eau selon différents  $w$  ( $w=[\text{eau}]/[\text{TX100}]$ ) en échelle log (a) et en échelle linéaire (b).

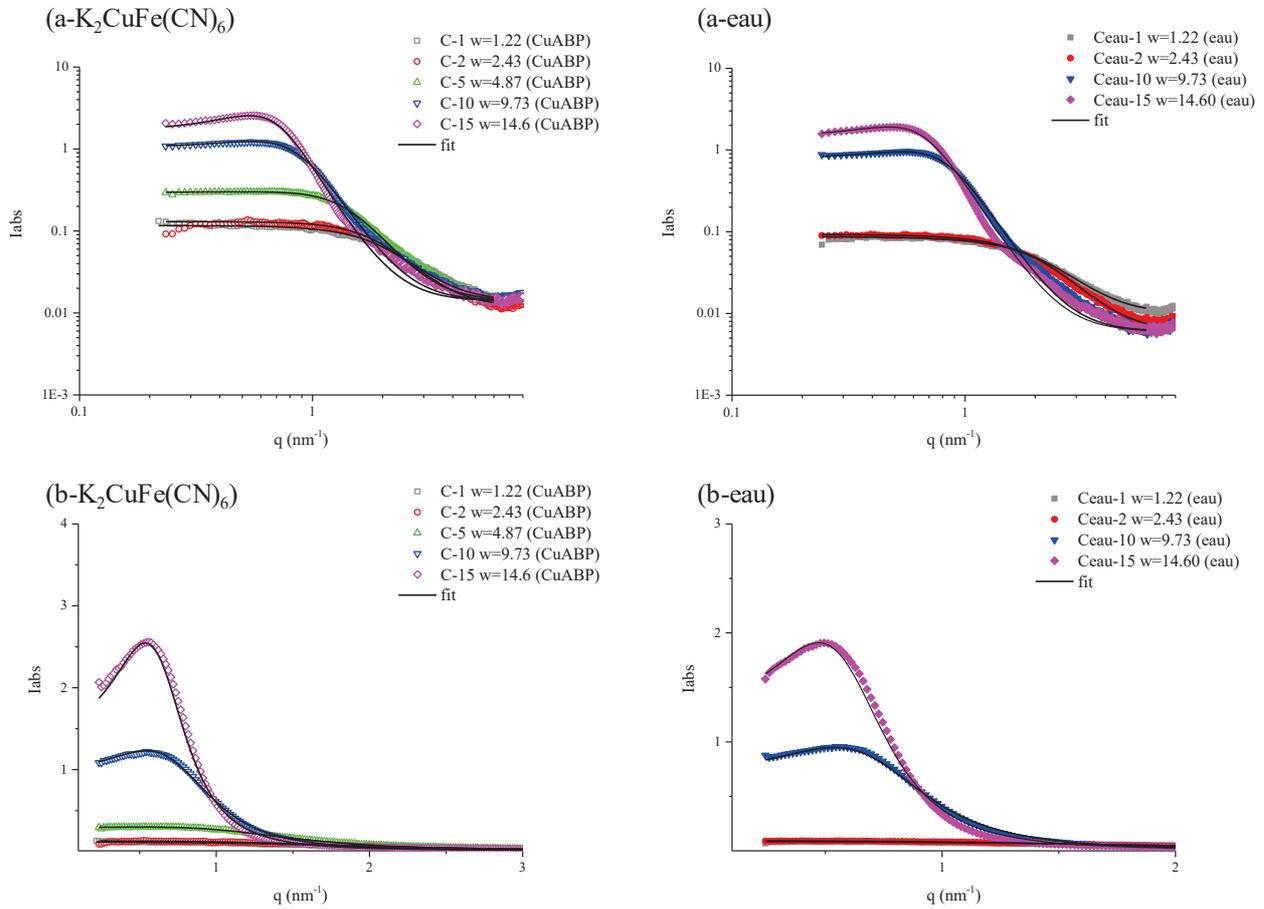
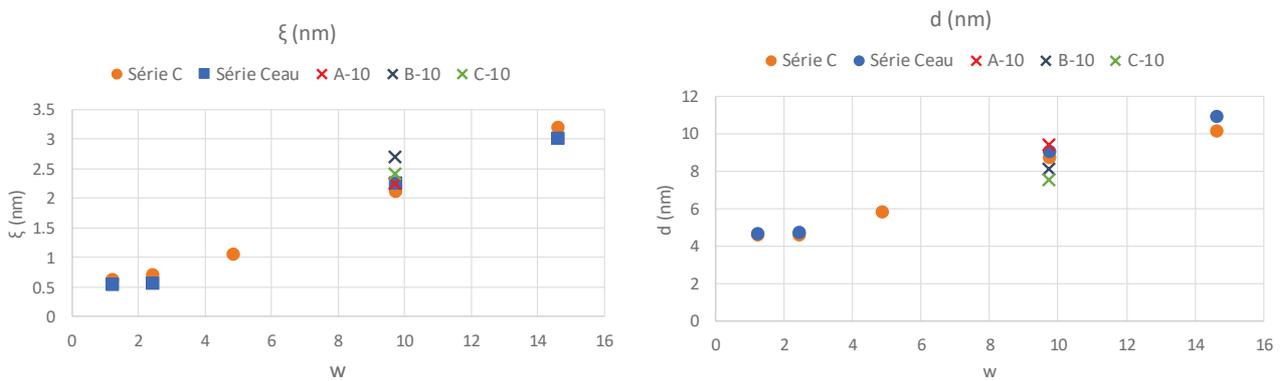


Figure 32 : Evolution de  $\xi$  (taille de gouttes) et  $d$  (distance entre les gouttes) en fonction de  $w$ .



### I.2.3.2. Microscopie

Les analyses par microscopie électronique ont été réalisées après le lavage des nanoparticules (voir protocole décrit précédemment). La Figure 33 présente la morphologie des nanoparticules obtenues par analyse TEM

lors de la variation de la quantité d'eau soit  $w$ . Tout d'abord, nous pouvons dire que les particules ne présentent pas les mêmes caractéristiques suivant la synthèse.

- Pour le  $w$  le plus faible ( $w=1.22$ ), deux types de particules peuvent être distingués : des cubes bien définis et de grandes tailles (côté=650 nm) ainsi que des particules bien plus petites de l'ordre de 25 nm.
- Pour  $w=2.43$ , l'image présente de nombreuses particules agrégées de petites tailles. L'image ne permet pas de mesurer correctement les tailles mais elles sont de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres.
- Pour un  $w$  égal à 4.87, des nanoparticules agglomérées et de plus grandes tailles sont observées. Les tailles des particules, polydisperses, sont comprises entre 30 et 50 nm.
- Pour un  $w$  égal à 9.73, des nanoparticules cubiques de tailles comprises entre 150 et 400 nm sont visibles. Cette microémulsion favorise la formation de nanoparticules de grandes tailles et bien structurées.
- Pour le  $w$  le plus élevé ( $w=14.60$ ), la morphologie des particules change totalement pour des formes sphériques de toutes tailles de 300 nm à 1.5  $\mu\text{m}$ .

De manière générale, la taille des particules synthétisées augmente avec le  $w$ . Ce phénomène est également observé lors de l'étude des résultats SAXS cependant ce ne sont pas strictement les mêmes objets et les ordres de grandeur ne sont pas les mêmes. Les résultats SAXS apportent des informations sur la taille des gouttes d'eau et la microscopie sur les particules formées.

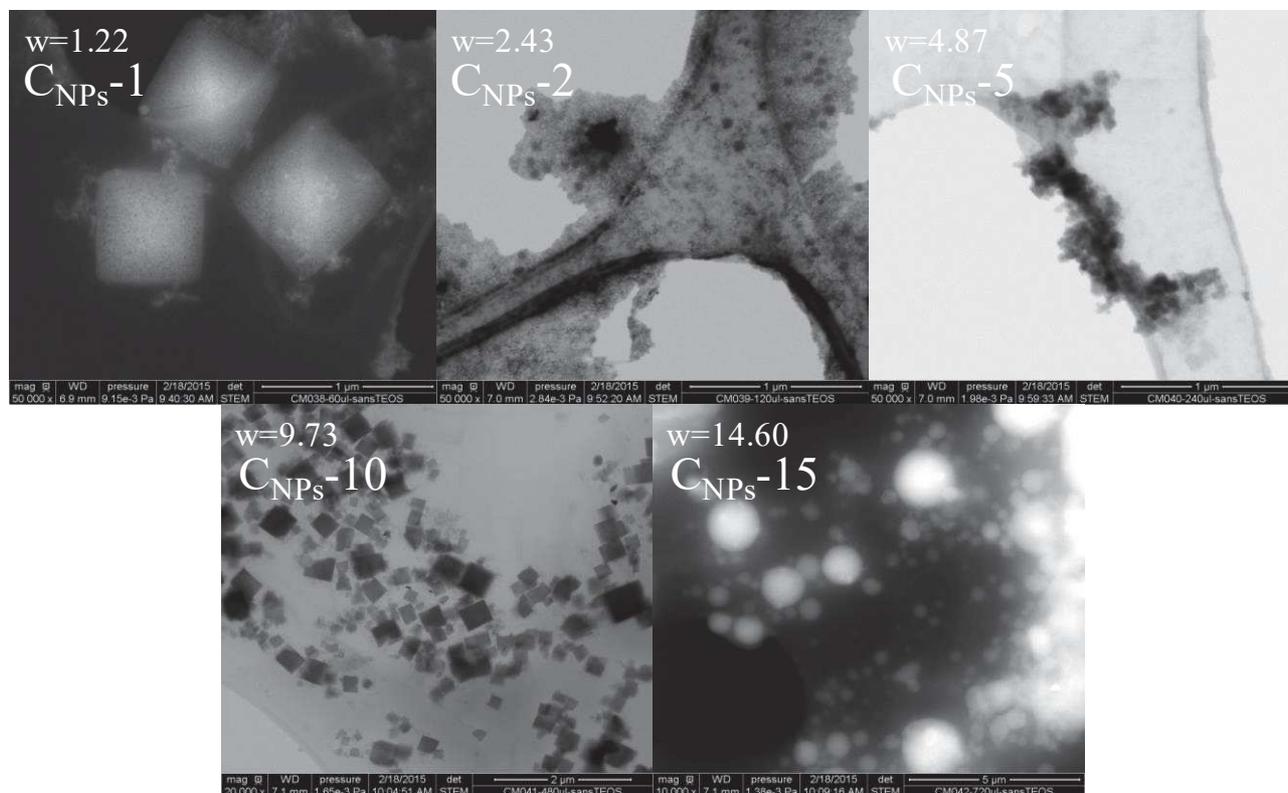
En conclusion, les microémulsions à base de TX 100 ne permettent pas la synthèse in situ des nanoparticules de CuABP mais elles ne semblent pas jouer un rôle de template. Il est également possible que nous ayons des phénomènes d'agrégation lors du lavage des nanoparticules et de la préparation des grilles TEM.

Quand le  $w$  augmente, la taille des nanoparticules mesurée en microscopie électronique augmente comme la taille des gouttes de la microémulsion mesurée au SAXS. Cependant, les particules observées en microscopie électronique sont souvent beaucoup plus grosses que la taille des gouttes estimée au SAXS. Voir le Tableau 10. Ainsi les nanogouttes, censées être les réacteurs des particules, sont beaucoup plus petites que les particules finalement obtenues. Dans le paragraphe I.2.1., des hypothèses ont été émises concernant ce phénomène et restent valables ici. Il se peut aussi que la microémulsion ne stabilise pas réellement les nanoparticules et favorise la synthèse de nanoparticules de tailles importantes et polydisperses. Il est également possible que la microémulsion soit un système « flexible » qui permet des tailles de nanoparticules plus grandes que les nanoréacteurs.

Tableau 10 : Tableau comparant les tailles des particules mesurées par microscopie électronique et celles des nanogouttes estimées par SAXS.

Nom	C <sub>NPs</sub> -1	C <sub>NPs</sub> -2	C <sub>NPs</sub> -5	C <sub>NPs</sub> -10	C <sub>NPs</sub> -15
w	1.22	2.43	4.87	9.73	14.60
Diamètre des particules mesurée par microscopie	Cubes :650 nm Particules sphériques : 25 nm	Particules sphériques agrégées : environ 20 nm	Particules sphériques agrégées : 30-50 nm	Particules cubiques : 150-400 nm	Particules sphériques : 300-1200 nm
Rayon des gouttes par SAXS (nm)	0.61	0.69	1.05	2.10	3.20

Figure 33 : Images TEM des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre (2 mM) pour différents w (w=1.22, 2.43, 4.87, 9.73, 14.60).



Pour conclure, les microémulsions inverses à base de TX-100 permettent la synthèse de NPs CuABP sans vraiment la contrôler. En effet suivant les conditions expérimentales, des particules de formes et de tailles variables, sans lien direct avec la taille des nanogouttes, sont obtenues.

### I.3. Croissance d'une coquille de silice autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre

Les microémulsions précédentes (I.1.), soit les microémulsions C issues du mélange des microémulsions A et B, sont utilisées pour la seconde étape de la synthèse concernant la croissance d'une coquille de silice à l'aide du procédé sol-gel en milieu basique avec le précurseur de silice TEOS. Cette partie est donc dédiée à l'étude de ces nouvelles microémulsions appelées microémulsion D et aux nanoparticules formées ( $D_{NPs}$ ) en faisant varier différents paramètres :

- 1) La quantité de précurseurs de silice (50, 100 et 200  $\mu$ L).
- 2) Les temps de réaction (24h et 48h).
- 3) Le pH avec  $NH_4OH$  pur (25%, pH=11.7) ou  $NH_4OH$  dilué (0.25%, pH=10.7).

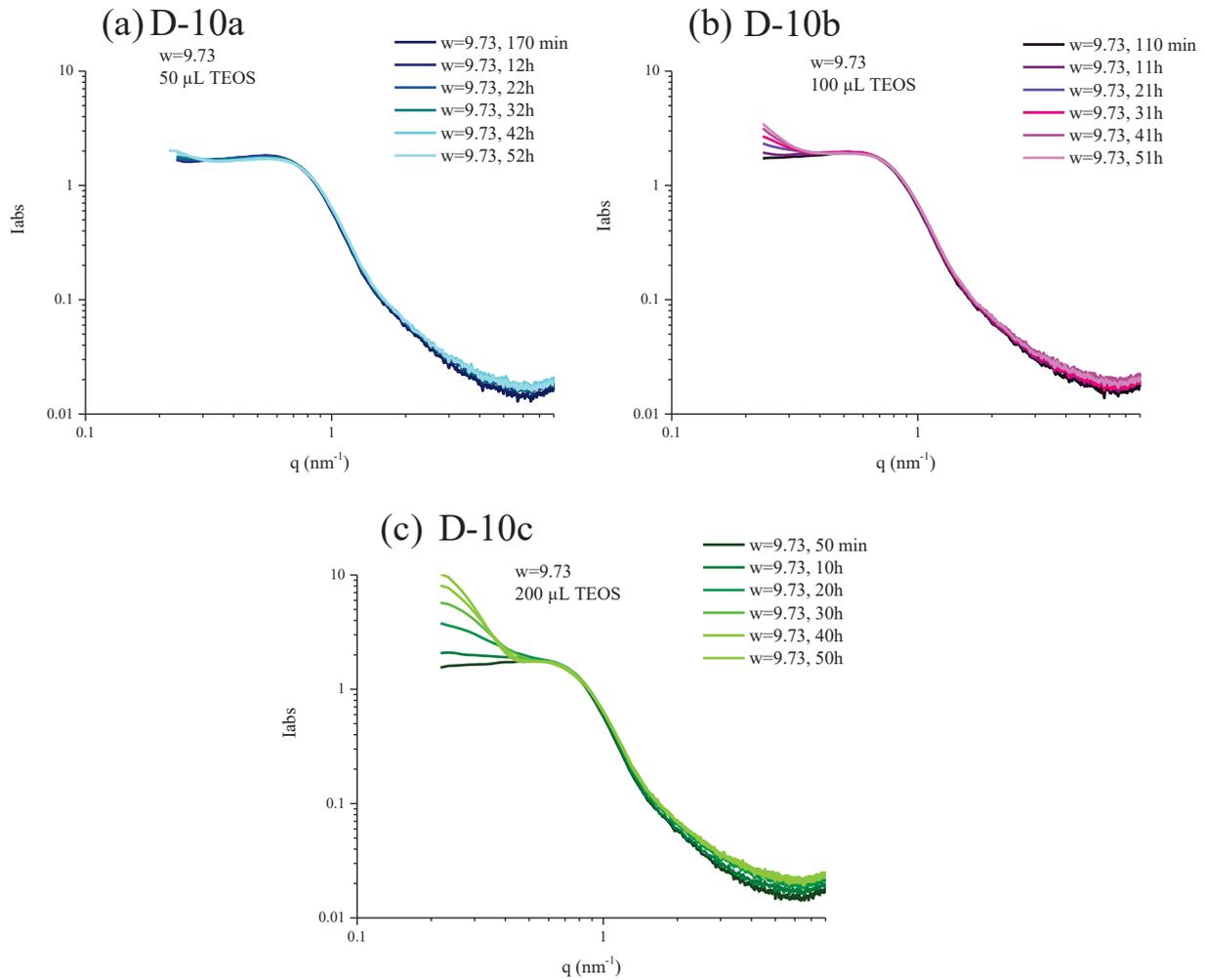
#### I.3.1. Variation de la quantité de précurseurs de silice ajoutée

##### I.3.1.1. *Etude des microémulsions D-10a ; D-10b et D-10c*

La Figure 34 présente l'évolution au cours du temps des spectres SAXS d'une microémulsion de type C-10 étudiée précédemment ( $w=9.73$ ) après l'ajout de différentes quantités de TEOS, 50-100 et 200  $\mu$ L (émulsion inverse de type D). L'allure générale des courbes n'est pas modifiée par l'ajout du précurseur de silice et ce quelle que soit la quantité ajoutée. Ainsi les simulations de ces spectres réalisées en première partie sont encore valables. La seule évolution visible a lieu aux petits  $q$  où l'intensité diffusée augmente au cours du temps. Il est à noter que cette augmentation est plus intense avec le temps et pour des quantités de précurseurs de silice plus importantes.

Ainsi ces spectres SAXS semblent indiquer que les gouttes d'eau présentes au sein de cette microémulsion C avec  $w=9.73$  ne varient pas au cours de la croissance de la silice avec des tailles de l'ordre de 2.10 nm de diamètre espacées de 8.7 nm et qu'un nouvel objet d'une taille supérieure ou égale à 30 nm (taille limite observable avec la configuration du SAXS utilisé) apparaît aux temps longs.

Figure 34 : Spectres SAXS présentant l'évolution au cours du temps de la croissance de la silice au sein d'une microémulsion (a) D-10a,  $w=9.73$  et 50  $\mu\text{L}$  de TEOS, (b) D-10b,  $w=9.73$  et 100  $\mu\text{L}$  de TEOS, (c) D-10c,  $w=9.73$  et 200  $\mu\text{L}$  de TEOS.



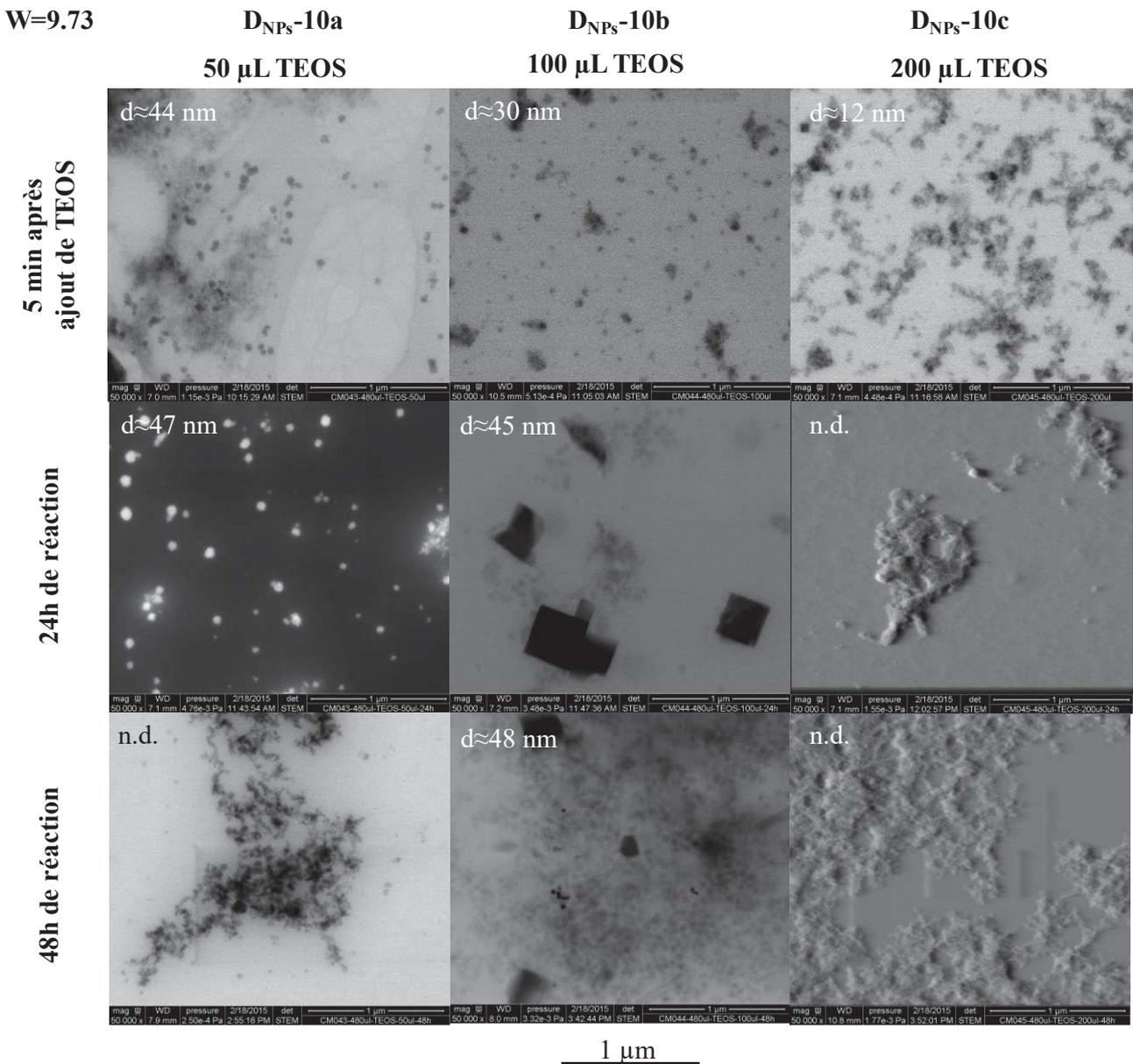
Cette nouvelle taille provient de la croissance de la silice soit autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre conduisant à des objets de type cœur-coquille soit à la présence d'objets à base de silice seule. Cette incertitude pourra être levée avec l'utilisation d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique.

### I.3.1.2. Etude de NPs par microscopie électronique

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la quantité de précurseurs de silice (TEOS) et du temps de réaction (voir Figure 35) sur les objets synthétisés au sein des microémulsions de type D et récupérés au temps désirés après déstabilisation de la microémulsion et redispersion dans de l'éthanol. Les observations des nanoparticules sont faites en mode STEM en champ clair ou champ sombre suivant les possibilités du microscope électronique à balayage environnemental. Au début de la réaction, à  $t=5$  min, l'ajout du TEOS n'est pas censé avoir beaucoup d'influence mais nous remarquons que plus nous en augmentons la quantité et

plus le nombre d'objets de taille nanométrique est important et plus la taille de ces derniers diminue. Il est à noter que l'ajout de 50  $\mu\text{L}$  de TEOS conduit à la présence de deux types de populations « interconnectées » : des particules plus sombres (en champ clair) de l'ordre de 44 nm mêlées à des particules plus claires, beaucoup plus petites et en plus grand nombre. Lorsque les temps de réaction augmentent, à 24h et 48h, le nombre et la taille des nanoparticules sphériques ont tendance à augmenter et ce, quelle que soit la quantité de précurseurs de silice ajoutée. L'image correspondant à 100  $\mu\text{L}$  de TEOS à 24h de réaction montre bien la présence simultanée de grosses nanoparticules cubiques, attribuées à des NPs de ferrocyanures de cuivre, (environ 300 nm) et de nanoparticules sphériques plus claires, attribuées à de la silice (45 nm).

**Figure 35 : Images STEM représentant la variation de la quantité de TEOS et des temps de réaction sur la morphologie des nanoparticules (échelle 1  $\mu\text{m}$ ).**



Cette observation pose la question de l'apparition d'une séparation de phase lors de la synthèse des nanoparticules cœur-coquille par cette voie « microémulsion inverse sans stabilisant », avec la présence de particules à base de ferrocyanure de cuivre d'une part et de particules de silice d'autre part.

Pour conclure, l'ajout le plus important en silice n'est pas le plus adapté parce qu'il favorise la croissance de nombreuses petites nanoparticules fortement agglomérées. L'ajout de 100  $\mu\text{L}$  reste le plus satisfaisant parce que les particules finales ne sont pas agrégées même après 48h de réaction et leurs tailles de 48 nm est idéale. La plus faible quantité de TEOS favorise des particules de grandes tailles qui finalement s'agrègent. Ainsi dans la suite de cette étude, nous avons choisi d'ajouter 100  $\mu\text{L}$  de TEOS.

### I.3.2. Influence de la concentration en NPs sur la formation de la silice

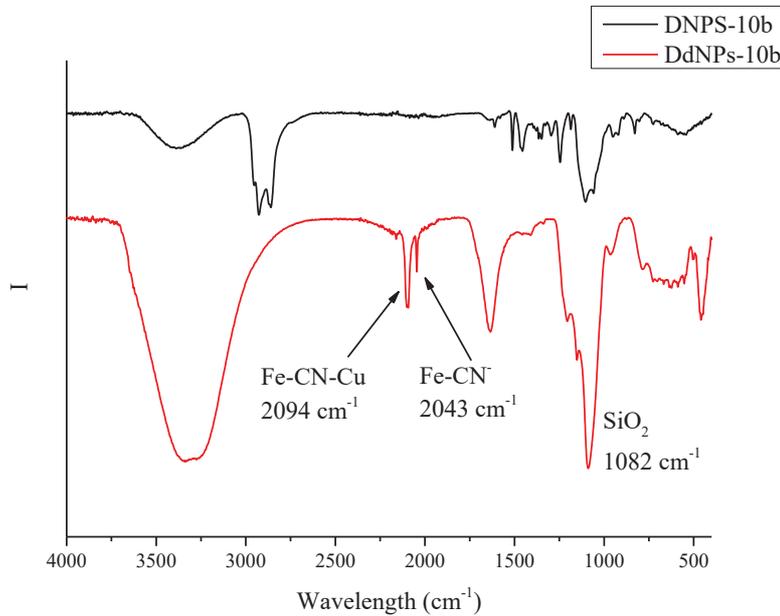
Dans cette partie, nous avons étudié plus en détail l'effet de la concentration en CuABP sur la synthèse des nanoparticules avec l'ajout de silice. Pour réaliser cette étude nous avons choisi des techniques de caractérisations chimiques par FTIR-ATR et DRX ainsi que la microscopie électronique couplée parfois à de l'EDX, du SAXS sur les nanoparticules et non sur les microémulsions.

#### I.3.2.1. Analyses chimiques

La Figure 36 présente les spectres infrarouges de poudres issues de microémulsions contenant à la fois les nanoparticules de CuABP à deux concentrations différentes ( $D_{\text{NPs-10b}}$ , 2mM et  $Dd_{\text{NPs-10b}}$ , 20 mM) et une même quantité de silice (100  $\mu\text{L}$ ). Le spectre correspondant à la plus faible quantité en CuABP,  $D_{\text{NPs-10b}}$ , ne présente pas de bande de vibration de la liaison cyanure<sup>12</sup> Fe-C $\equiv$ N-Cu caractéristique des CuABP à 2094  $\text{cm}^{-1}$ . Il est probable que les quantités en NPs soient trop faibles pour que l'on puisse les analyser ou bien que les nanoparticules de CuABP n'aient pas été formées. Par contre pour le cas plus concentré en CuABP,  $Dd_{\text{NPs-10b}}$ , la bande correspondant à la vibration d'élongation du ferrocyanure Fe-C $\equiv$ N-Cu est présente autour de 2094  $\text{cm}^{-1}$ , signe de la présence de Fe<sup>+II</sup>. A noter que le pic est dédoublé entre 2094  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison Fe-C $\equiv$ N-Cu et 2040  $\text{cm}^{-1}$  relié à la vibration d'élongation de Fe-C $\equiv$ N. Ainsi les nanoparticules de CuABP ont bien été formées avec un excès du réactif  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Les deux spectres présentent aussi une bande large et importante entre 2700-3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui peut être reliée à la présence d'eau dans le matériau et/ou aux liaisons OH situées en surface de la silice. Le spectre de  $D_{\text{NPs-10b}}$  possède également un pic dédoublé autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$  (2925  $\text{cm}^{-1}$  et 2859  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux vibrations des liaisons C-H dues probablement à des traces de tensioactifs qui n'ont pas été éliminées durant le lavage. A 1630  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $Dd_{\text{NPs-10b}}$  se trouve la vibration de déformation de la liaison H-O-H montrant la présence d'eau dans la structure des ferrocyanures de cuivre ou de la silice. Les bandes relatives à la silice sont également présentes dans les deux échantillons bien que le signal soit assez faible pour la concentration la plus faible en CuABP. Nous pouvons citer la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si à 1208  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation des Si-O-C des motifs  $\text{SiOCH}_3$  à 1157  $\text{cm}^{-1}$ , signe qu'une partie du TEOS ne s'est pas complètement hydrolysé, la vibration antisymétrique des Si-O-Si à 1091  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation des liaisons Si-O, Si-OH à 959  $\text{cm}^{-1}$

(Aguiar et al.<sup>19</sup> et Alessi et al.<sup>20</sup>). De manière générale dans les deux spectres, la vibration principale de la silice concerne celle de la liaison Si-O-Si autour de  $1091\text{ cm}^{-1}$  prouve que de la silice s'est bien formée.

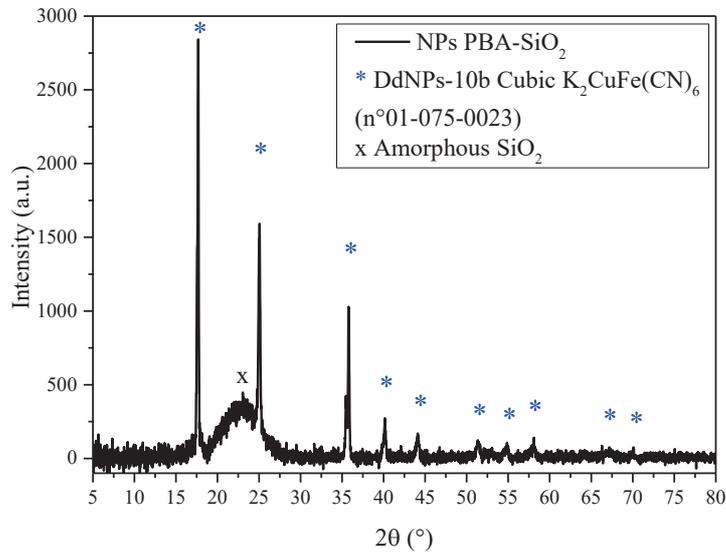
Figure 36 : Spectres infrarouges des nanoparticules CuABP-  $\text{SiO}_2$  à deux concentrations différentes en CuABP : DNPS-10b [CuABP]=2 mM et DdNPS-10b [CuABP]=20 mM ; en condition fortement basique ( $\text{NH}_4\text{OH}$  pur).



Grâce aux observations par spectroscopie infrarouge, nous avons montré que les éléments des ferrocyanures de cuivre et de la silice étaient bien présents après lavage de la microémulsion D. Il est important de préciser qu'avec les concentrations faibles en CuABP et celles choisies pour l'ammoniaque, les nanoparticules d'ABP sont en partie ou totalement détruites. Ainsi, les analyses infrarouges ne sont pas optimales. Dans la suite de ces travaux, nous préférons donc travailler sur des échantillons plus concentrés.

La diffraction des rayons X va nous permettre de vérifier si la structure cubique faces centrées des nanoparticules CuABP existe. Sur la Figure 37, les pics indiqués avec une étoile correspondent aux pics de diffraction de la structure cubique faces centrées de CuABP (fiche n°01-075-0023) :  $2\theta=17.74^\circ$  (hkl=200) ;  $25.09^\circ$  (220) ;  $35.75^\circ$  (400) ;  $40.19^\circ$  (420) ;  $44.32^\circ$  (422) ;  $51.53^\circ$  (440) ;  $54.96^\circ$  (600) ;  $58.02^\circ$  (620) ;  $70.15^\circ$  (642). Le pic large et mal défini présent à  $2\theta=22.76^\circ$  et indiqué par une croix correspond au signal de la silice amorphe. Il est à noter que ce diffractogramme présente plus de pics que celui de la Figure 27 à relier sans doute à une concentration plus importante en CuABP, 20 mM au lieu de 2 mM.

Figure 37 : Diffractogramme sur poudre réalisés sur support bas bruit de fond des particules CuABP-SiO<sub>2</sub> (Dd<sub>NPs</sub>-10b).



L'ensemble de ces éléments nous permet de conclure sur la présence de particules de ferrocyanure de cuivre cristallin et de silice amorphe au sein de cette émulsion inverse de type D. La poursuite des analyses et en particulier la microscopie électronique va nous permettre de savoir si la structure cœur coquille est bien présente et d'évaluer la taille des particules.

### I.3.2.2. Microscopie électronique et SAXS

Les images présentées à la Figure 38 soulignent la présence de deux types de nanoparticules quelle que soit la concentration en CuABP : des particules cubiques (D<sub>NPs</sub>-10b : 400 x 500 nm) ou rectangulaires de grande taille (D<sub>NPs</sub>d-10b 200-300 x 700 nm) et des particules sphériques (R(D<sub>NPs</sub>-10b)=28 nm et R(D<sub>NPs</sub>d-10b)=24 nm). La mesure des rayons de particules a pu être confirmée pour l'échantillon D<sub>NPs</sub>d-10b par une analyse SAXS des nanoparticules redispersées dans de l'eau (Figure 39). Le spectre SAXS présente des oscillations dans le domaine de Porod qui peuvent être simulées grâce à des particules sphériques (voir Annexe A) de rayons centrés autour de 26.3 nm avec une faible polydispersité décrite grâce à une loi log-normale (0.07 nm). Les oscillations sont généralement rares aux faibles q, signe que les particules sont très peu polydisperses. La préparation avec la plus faible concentration en CuABP présente moins d'objets cubiques avec peu de formes rectangulaires. Ainsi en augmentant la concentration en CuABP, le nombre d'objets augmente comme attendu. Par contre, les tailles des particules sphériques ne changent pas suivant la concentration en CuABP utilisée.

Figure 38 : Images STEM en champ clair de nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> avec deux concentrations [CuABP]=2 mM (D<sub>NPs</sub>-10b) et [CuABP]=20 mM (Dd<sub>NPs</sub>-10b).

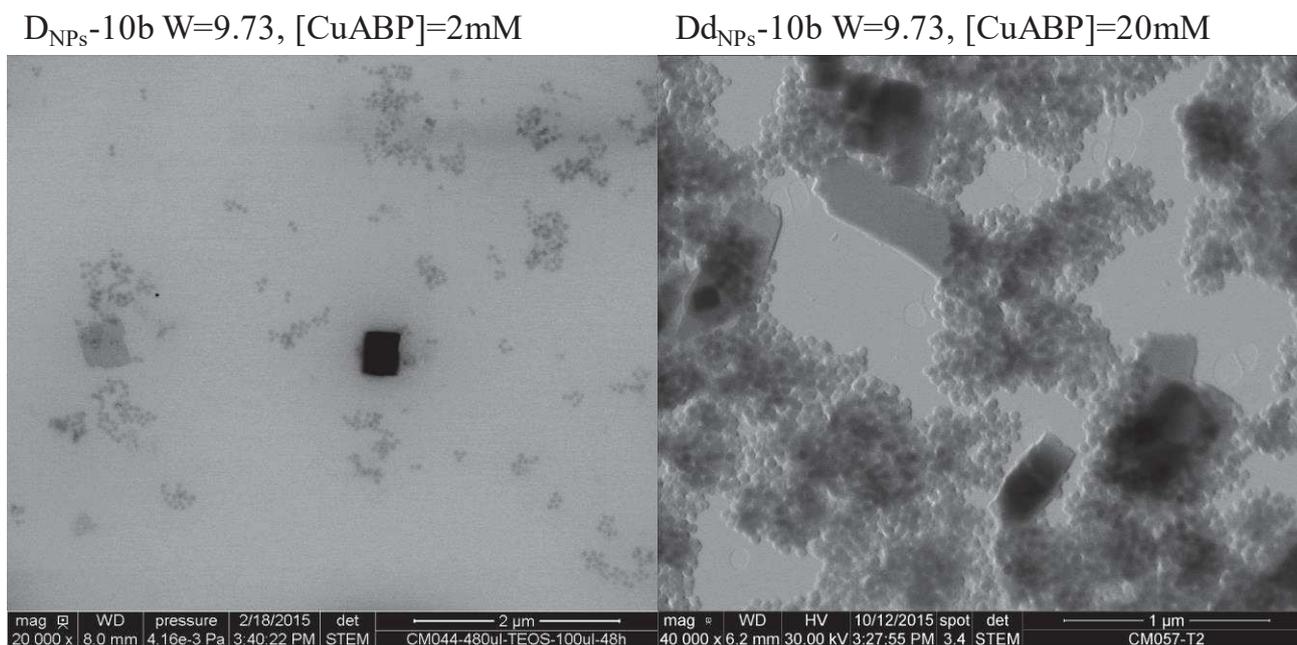
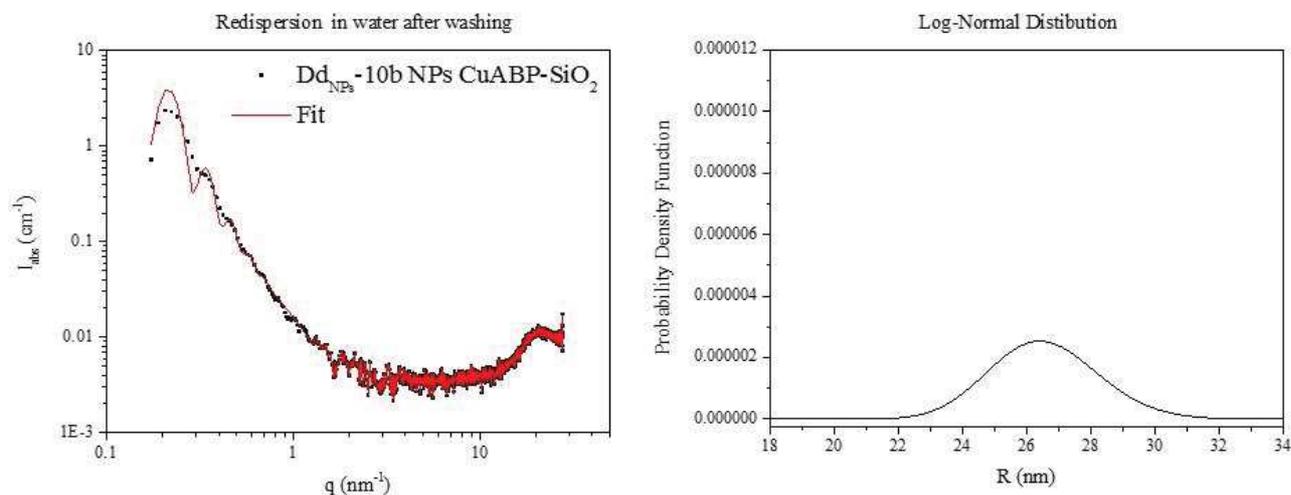


Figure 39 : Spectre SAXS expérimental et simulé de nanoparticules redispersées dans de l'eau (Dd<sub>NPs</sub>-10b, w=9.73 ; [CuABP]=20mM, NH<sub>4</sub>OH 25%, 100 μL de TEOS) à gauche et la distribution log-normale des rayons des nanoparticules formées à droite.



Ainsi pour affiner les résultats sur la morphologie des particules ainsi que sur leurs compositions chimiques, de la microscopie HRTEM ainsi que des analyses chimiques qualitatives par EDX ont été réalisées.

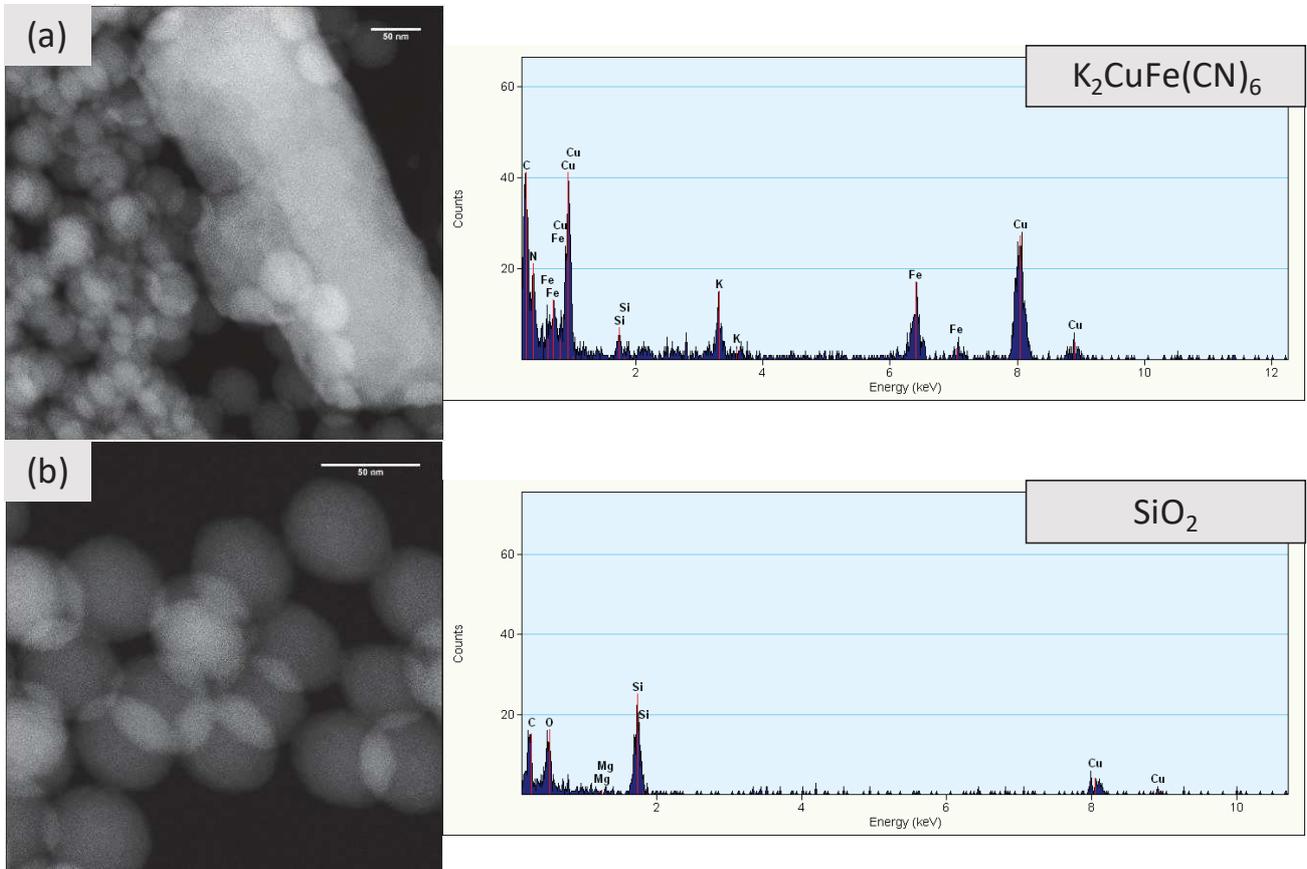
*I.3.2.3. Analyse chimique qualitative par EDS des nanoparticules- nanoparticules cœur-coquille ?*

Des analyses EDX (sur HRTEM) ont été menées afin de déterminer si la silice est présente au niveau des grosses nanoparticules cubiques de l'échantillon Dd<sub>NPs</sub>-10b (voir Figure 40). Le spectre EDS donne les éléments constitutifs du ferrocyanure de cuivre  $K_2CuFe(CN)_6$  avec un peu de silice, comme attendu. En ce qui concerne le signal dû au cuivre, il semble plus élevé que pour le fer. Ceci est probablement relié au fait que les grilles TEM utilisées sont faites de cuivre et c'est aussi pour cette raison que l'analyse EDS détecte la présence de cuivre dans le cas où seules des billes de silice sont présentes.

Dans le cas (a), la présence du pic de silice n'est pas significative car la sonde mesure quelques nm et capte aussi le signal des particules sphériques juste à côté qui sont majoritairement de la silice comme le montre l'image et le spectre (b). Les mesures ont été réalisées sur cet échantillon modèle mais il peut être étendu aux autres échantillons où nous avons constaté la présence de deux populations de particules attribuée à une séparation de phase entre la silice et le ferrocyanure de cuivre. Ainsi la synthèse de nanoparticules dites cœur-coquille à l'aide d'une microémulsion à base de Triton X-100/cyclohexane/hexanol ne semble pas réalisable dans ces conditions.

Figure 40 : Images HRTEM et spectres EDS associés aux nanoparticules synthétisées ( $D_{NPs-d-10}$ ) dans une microémulsion à base de TX-100,  $[CuABP]=20\text{ mM}$ ,  $w=9.73$ ,  $60\ \mu\text{L}$  de  $NH_4OH\ 25\%$  et  $100\ \mu\text{L}$  de TEOS.

$Dd_{NPs-10b}\ W=9.73$ ,  $[CuABP]=20\text{mM}$

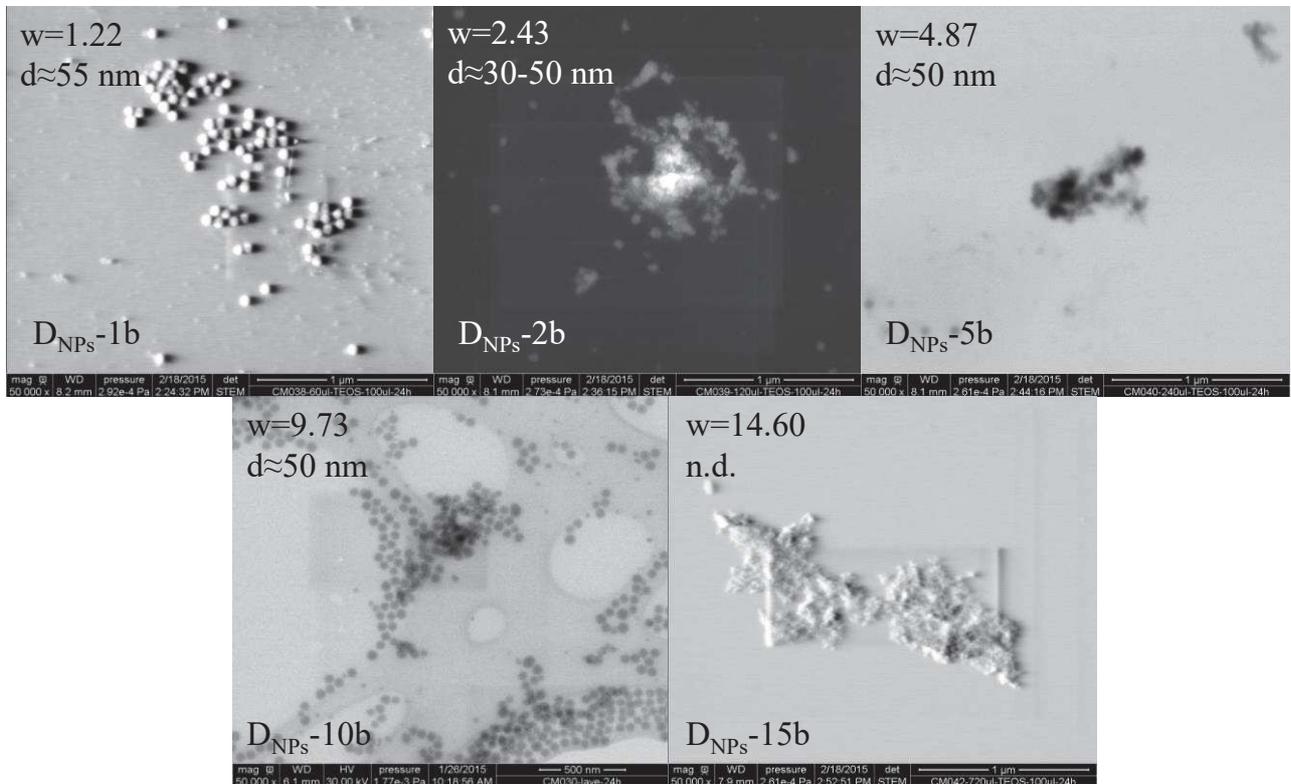


### I.3.3. Etude de la variation de la concentration en eau et du temps de réaction

Cette partie est dédiée à l'influence de la variation de la quantité d'eau sur la synthèse des nanoparticules  $CuABP-SiO_2$ . Les images présentées aux Figure 41 et Figure 42 montrent des particules sphériques de tailles comprises entre 30 et 65 nm suivant les  $w$  et les temps de réaction avec l'ajout de  $100\ \mu\text{L}$  de précurseur de silice. La qualité des images ne permet pas toujours de bien mesurer la taille des nanoparticules mais nous avons pu en estimer à peu près les diamètres à l'aide du logiciel Fiji. Tout d'abord, l'augmentation du  $w$  ne conduit pas à une augmentation de la taille des particules comme cela avait été observé pour les particules de ferrocyanures de cuivre issues de l'émulsion « C », soit avant l'ajout de TEOS. Cela peut provenir du fait qu'un même volume d'ammoniaque est ajouté quel que soit le  $w$  (quantités d'eau) donc le pH à l'intérieur des gouttes est différent pour chaque système. Ainsi les cinétiques de réaction du procédé sol-gel ne sont pas les mêmes et les tailles des particules sont donc différentes. Pour les  $w$  les plus petits, les particules ont tendance à être plus grosses. Il est également possible que les mesures réalisées à partir des images TEM ne soient pas optimales car cela dépend de la qualité de l'échantillon (particules peu agrégées, bon lavage, etc.).

Figure 41 : Images réalisées en STEM des nanoparticules après ajout de TEOS et d'ammoniaque après 24h de réaction suivant différents w.

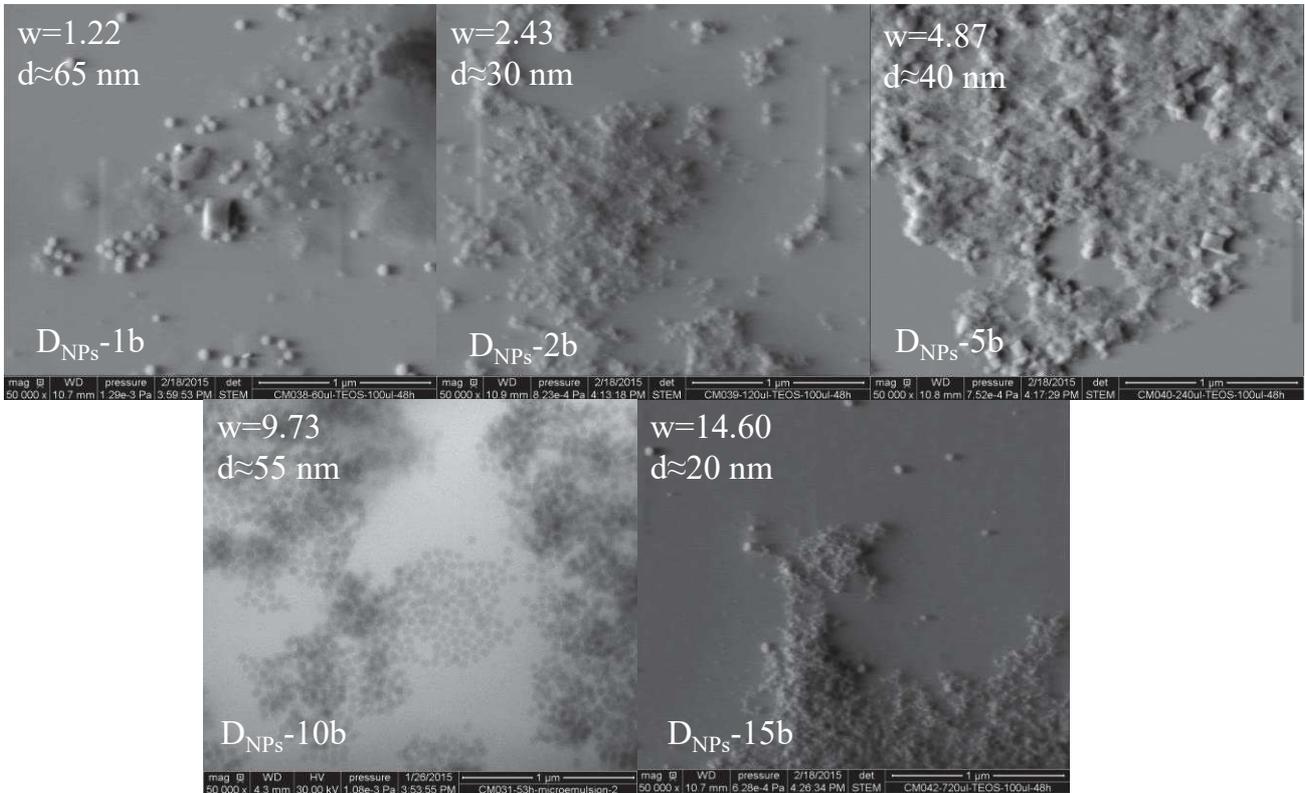
100  $\mu$ L de silice- 24h



Nous avons pu également comparer la morphologie des particules à 24h et 48h. Les images à 24h ne présentent pas beaucoup d'objets mais leurs nombres augmentent considérablement à 48h. De plus nous assistons également à une augmentation de la taille des nanoparticules au cours du temps. Il semblerait que cette augmentation de taille avec le temps soit moins forte si la concentration en eau (w) augmente. Il est aussi important de remarquer que des nanoparticules cubiques coexistent avec des nanoparticules sphériques soulignant une probable séparation de phase entre le CuABP et la silice, un phénomène que nous avons observé auparavant.

Figure 42 : Images réalisées en STEM des nanoparticules après 48h de réaction sol-gel pour des w variables

100  $\mu$ L de silice- 48h

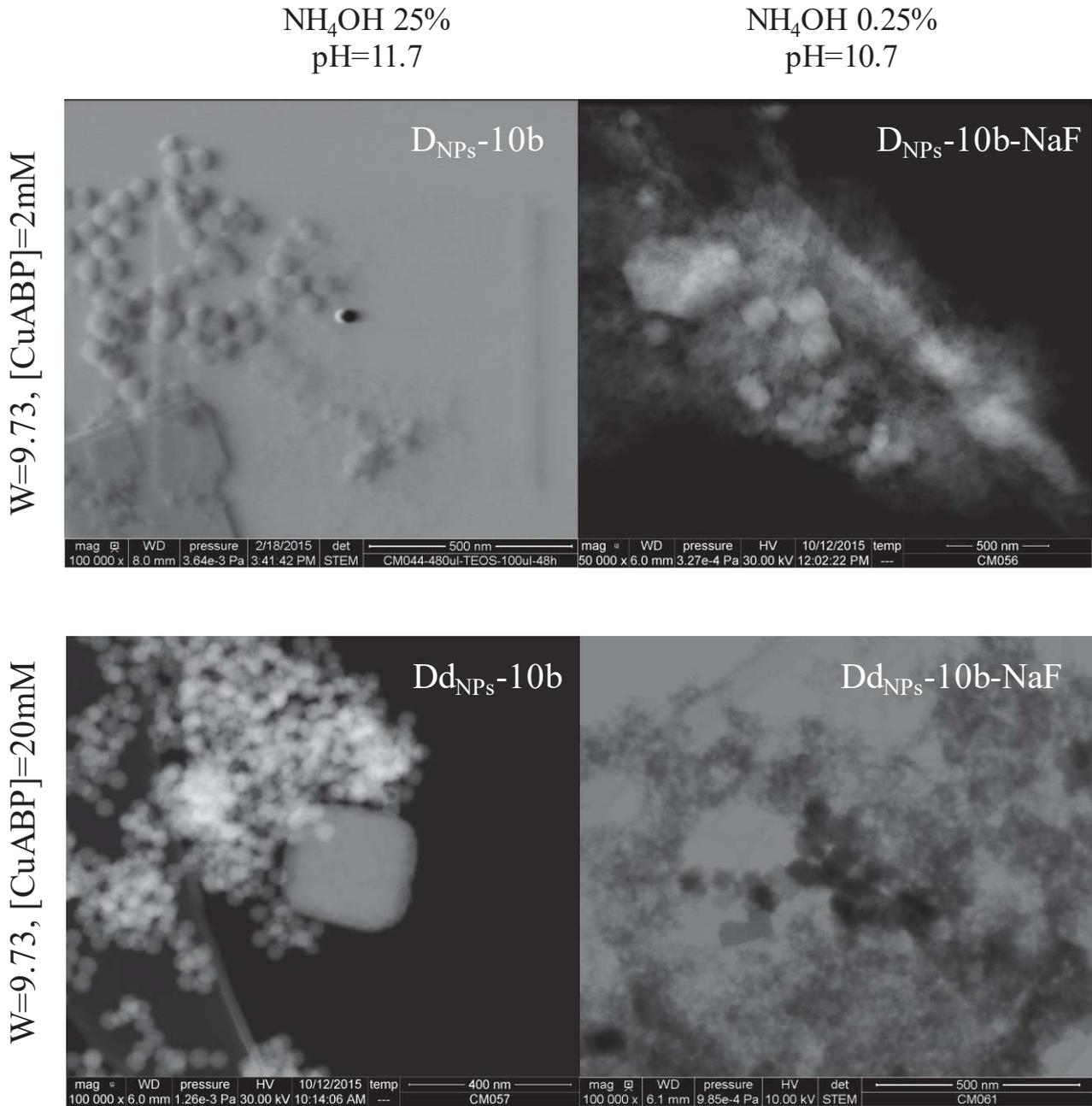


### I.3.4. Etude de l'influence du pH sur la morphologie des nanoparticules

Cette partie est consacrée à l'influence du pH sur la synthèse de particules CuABP et de silice à l'aide de la microscopie électronique et de divers types d'analyses chimiques (FTIR-ATR et DRX). Les images STEM présentées à la Figure 43 mettent en avant l'influence du pH de la microémulsion D sur le procédé sol-gel pour un même  $w=9.73$ . Pour réaliser cela, des concentrations différentes en ammoniaque ont été ajoutées au système et deux concentrations différentes en CuABP (2 mM et 20 mM) ont également été testées (voir Annexe A pour les détails de synthèse et de préparation des échantillons). Deux pH ont été étudiés (par l'ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) :  $\text{pH}=10.7$  en présence de NaF pour favoriser la polycondensation de la silice<sup>21,22</sup> et  $\text{pH}=11.7$ . Ces pH n'ont pas pu être mesurés directement, ils ont donc été estimés grâce à des calculs théoriques (voir en Annexe B). Les nanoparticules ont été récupérées après déstabilisation de la microémulsion, lavages successifs à l'éthanol et redispersion dans l'eau.

Les deux images du haut de la Figure 43 présentent les NPs issues des synthèses les moins concentrées en CuABP (2 mM) aux deux pH étudiés ( $D_{\text{NPs}}-10\text{b}$  et  $D_{\text{NPs}}-10\text{b-NaF}$ ). Nous remarquons la présence de particules plutôt cubiques attribuées aux ferrocyanures de cuivre et des particules sphériques correspondant majoritairement à de la silice.

Figure 43 : Images STEM illustrant l'influence du pH sur la synthèse de silice par sol-gel



Pour un pH plus faible de 10.7, les particules de silice sont plus petites et moins définies malgré l'utilisation de NaF favorisant la polycondensation des silicates et donc la croissance d'un réseau de silice. La polycondensation semble donc être trop peu marquée pour des pH modérés, malgré la présence de NaF. En ce qui concerne les NPs de CuABP, elles sont présentes dans les deux cas avec peut-être des formes moins cubiques pour un pH plus faible ( $D_{NPs-10b-NaF}$ ).

Pour les systèmes les plus concentrés en CuABP,  $Dd_{NPs-10b}$  et  $Dd_{NPs-10b-NaF}$  (20 mM), les images sont présentées en bas de la Figure 43. Dans ces cas aussi, le pH semble avoir une influence sur la taille des

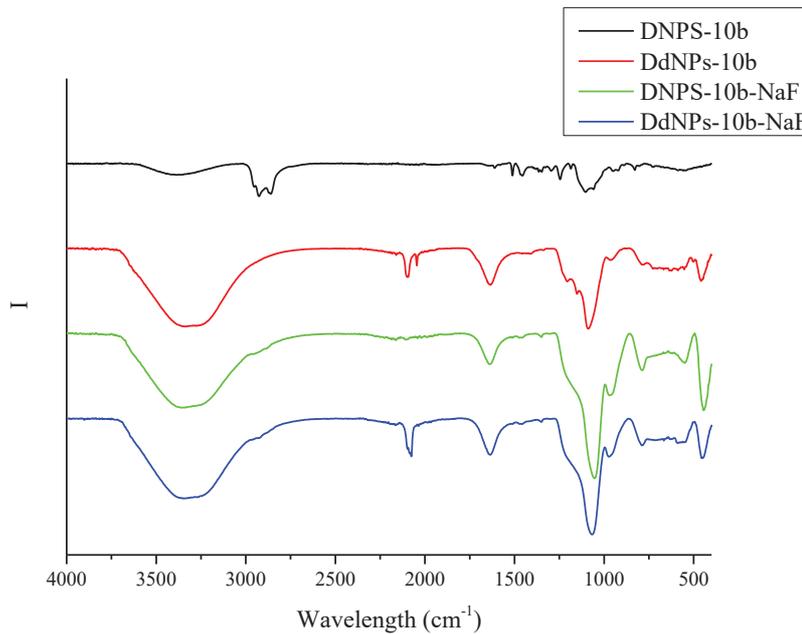
nanoparticules cubiques. En effet pour un pH de 11.7, Dd<sub>NPs-10b</sub>, les particules mesurent environ 300 nm et pour un pH de 10.7 et NaF, Dd<sub>NPs-10b-NaF</sub>, 50 à 70 nm. Ainsi, il semblerait que les pH plus faibles pH=10.7 (NH<sub>4</sub>OH dilution 100) et/ou l'ajout de NaF favorisent l'existence de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre de petites tailles ce qui n'est pas le cas pour des pH plus élevés (pH=11.7). Pour des pH basiques élevé, il est possible qu'une partie des NPs de ferrocyanures de cuivre formées soit détruite conduisant à des quantités plus importantes en réactif dissout K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (voir eq 2.4 et 2.5).



Une des hypothèses avancées est que les plus petites particules de ferrocyanures de cuivre ne sont pas stables et peuvent être détruites par les pH basiques les plus élevés <sup>23</sup>. Ainsi il ne subsiste que les plus grosses particules n'ayant pas eu le temps d'être détruites.

Du point de vue du procédé sol-gel pour la croissance de la silice, pour un pH proche de 11.7 avec [CuABP]=20mM (Dd<sub>NPs-10b</sub>), des billes de silice de diamètre égal à 45.2 nm en moyenne sont synthétisées présentant une distribution de taille relativement monodisperse (Figure 43 et Figure 40). De plus, comme nous pouvons le voir à la Figure 39, le spectre SAXS de la poudre issue de cet essai, Dd<sub>NPs-10b</sub>, présente des oscillations caractéristiques de particules sphériques de tailles monodisperses. En effet, ces oscillations sont dues au facteur de forme sphérique et ne sont visibles que si la distribution de taille des objets diffusant est suffisamment étroite. La courbe simulée permet de déterminer un rayon moyen de particules égal à R<sub>moy</sub>=26.3 nm avec une polydispersité de 0.07 nm. Dans le cas d'un pH plus faible égal à 10.7, Dd<sub>NPs-10b-NaF</sub>, des billes de silice ne sont pas clairement formées. Elles sont de très petites tailles et souvent agrégées. Cette condition de pH ne favorise pas la polycondensation de la silice, c'est pourquoi de petites particules agrégées sont formées. Ainsi le pH semble jouer un rôle autant sur les ferrocyanures de cuivre que sur la polycondensation de la silice. Pour mieux comprendre ces différences, des analyses par infrarouge et DRX ont été menées.

Figure 44 : Spectres infrarouges de nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> à deux concentrations différentes en CuABP (2 et 20 mM) et à deux pH différents (NH<sub>4</sub>OH pur et NH<sub>4</sub>OH dilué + NaF).



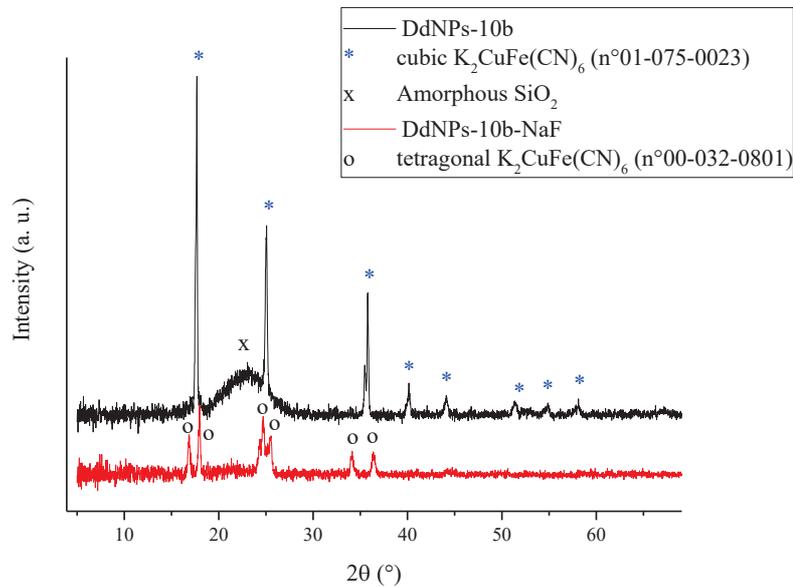
Les spectres infrarouges présentés à la Figure 44 permettent de conclure sur la présence de la vibration d'élongation de la liaison cyanure  $^{12} \text{Fe-C}\equiv\text{N-Cu}$  à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des échantillons les plus concentrés en CuABP (20mM), soit Dd<sub>NPs</sub>-10b et Dd<sub>NPs</sub>-10b-NaF. A  $1630 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons sauf Dd<sub>NPs</sub>-10b se trouve la vibration de déformation de la liaison H-O-H montrant la présence d'eau dans la structure des ferrocyanures de cuivre ou de la silice. Encore un fois, les échantillons trop peu concentrés en CuABP sont difficilement analysables avec les techniques usuelles. Dans le cas du pH le plus élevé, Dd<sub>NPs</sub>-10b, la vibration de la liaison  $\text{Fe-C}\equiv\text{N}^-$  est également présente indiquant que soit le réactif n'a pas été totalement consommé ou bien qu'une partie du CuABP a été détruite par le pH basique élevé. En ce qui concerne la bande caractéristique de la silice entre  $900$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , elle est présente pour l'ensemble des échantillons avec des pics plus ou moins intenses. Le pic est moins bien défini pour le pH le plus élevé, Dd<sub>NPs</sub>-10b, mais nous retrouvons des vibrations identiques quel que soit le pH. Les bandes relatives à la silice sont la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si à  $1208 \text{ cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation des Si-O-C des motifs SiOCH<sub>3</sub> à  $1157 \text{ cm}^{-1}$ , signe qu'une partie du TEOS ne s'est pas complètement hydrolysé, la vibration antisymétrique des Si-O-Si à  $1091 \text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation des liaisons Si-O, Si-OH à  $959 \text{ cm}^{-1}$  (Aguiar et al.<sup>19</sup> et Alessi et al.<sup>20</sup>).

Les analyses DRX (Figure 45) ont pu être réalisées uniquement sur les systèmes les plus concentrés, Dd<sub>NPs</sub>-10b et Dd<sub>NPs</sub>-10b-NaF, car les quantités de matière récupérées pour les autres sont trop faibles. Pour l'échantillon Dd<sub>NPs</sub>-10b, les pics de diffraction du ferrocyanure de cuivre cristallisé sous la forme cubique sont bien présents comme vu précédemment. Par contre dans le cas du pH plus faible en présence de NaF, nous constatons un dédoublement des pics de diffraction du ferrocyanure de cuivre cubique correspondant à une

structure cristalline tétragonale. Il est possible que l'ajout de NaF implique une modification de la structure cubique du ferrocyanure de cuivre. De plus, la bosse liée à la silice amorphe n'est plus visible ce qui n'est pas en accord avec la microscopie et les spectres infrarouges.

En conclusion, la modification du pH entraîne des différences sur la morphologie et la chimie des nanoparticules formées. Cependant, il n'est également pas possible de former des nanoparticules cœur-coquille dans ces conditions.

Figure 45 : Diffractogrammes sur poudre, réalisés sur des supports bas bruit de fond, des nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> avec une concentration en [CuABP]=20 mM et à deux pH différents (NH<sub>4</sub>OH pur et NH<sub>4</sub>OH dilué + NaF).



## I.4. Conclusion

Cette voie de synthèse utilisant des microémulsions inverses à base du tensioactif Triton X-100 permet la synthèse de ferrocyanure de cuivre et de silice in situ. Les microémulsions sont stables et peuvent être étudiées à l'aide du SAXS. Les simulations des courbes en utilisant le modèle de Teubner et Strey<sup>10</sup> ont permis de déterminer la taille des gouttes des microémulsions inverses ainsi que la distance les séparant. Lors de la croissance de la silice grâce au procédé sol-gel, un pic apparaît aux plus petites valeurs de q relié à l'émergence d'une nouvelle taille d'objets. Les analyses chimiques et structurales des nanoparticules récupérées à partir de ces microémulsions indiquent que des ferrocyanures de cuivre cubiques ont bien été synthétisés pour les concentrations les plus élevées en réactifs de départ. En effet pour les concentrations les plus faibles, les techniques de caractérisations usuelles ne sont pas assez sensibles. La microscopie électronique couplé à l'EDS a pour sa part permis d'étudier la morphologie et la chimie des particules et il s'avère qu'il existe une séparation de phase conduisant à deux types de particules formées : des nanoparticules cubiques de ferrocyanure de cuivre et des nanoparticules sphériques de silice seules. Ainsi ces microémulsions seules ne permettent pas la formation de nanoparticules cœur-coquille. Il est probable que l'attraction entre la

silice et le ferrocyanure de cuivre soit faible car ils sont tous deux chargés négativement en condition basique. De plus, il est également possible au regard des tailles respectives des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et de silice que la microémulsion à base de Triton X-100 ne soit pas adaptée pour bloquer la croissance des ferrocyanures de cuivre au sein des gouttes d'eau. En effet les tailles des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont très importantes vis-à-vis de celles des nanoparticules de silice et des tailles de gouttes d'eau déterminées au SAXS. Par conséquent, ces hypothèses sont explorées dans les parties suivantes.

## **II. UTILISATION D'UNE AMINE STABILISATRICE**

La partie précédente, montre qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre au sein d'une microémulsion inverse, mais que l'ajout de précurseurs de silice perturbe le système et ne permet pas l'obtention d'objets de type cœur-coquille. Par cette voie, il n'est pas possible de recouvrir les nanoparticules de CuABP de silice. Une des hypothèses envisagées repose sur un problème de répulsion électrostatique entre les deux matériaux qui sont chargés négativement. Ainsi, l'adsorption de silice à la surface des particules de CuABP est électrostatiquement défavorable. D'après la littérature, pour pallier à ce problème, P. Mulvaney et al.<sup>24</sup> proposent d'activer la surface des colloïdes à l'aide d'un agent de couplage à base de silane. L'autre possibilité est l'utilisation d'un ligand aminé qui stabiliserait les nanoparticules de CuABP en modifiant la charge de surface en la rendant positive. Deux voies ont été explorées à partir des propriétés de l'agent de « couplage », ou ligand, selon son interaction avec le système, à savoir par :

- L'utilisation d'une molécule permettant de charger positivement les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre (PDDA - PolyDiallylDimethylAmmonium Chloride).
- Ou l'utilisation d'une molécule aminosilicatée faisant le lien entre les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre et la silice (APTES - AminoPropylTriEthoxySilane).

### **II.1. Introduction générale sur les ligands possibles**

La littérature est assez riche sur les ligands pouvant complexer les ferrocyanures de métaux de transition. De manière générale, la fonction « complexante » est généralement à base d'amines secondaires ou tertiaires et parfois d'ions ammoniums. Parmi ces études, il y a les travaux réalisés sur le chitosane qui présente un groupement aminé dans sa structure chimique. Par exemple, E. Guibal explique que le groupement amine du chitosane adsorbe par chélation les cations métalliques et plus particulièrement le cuivre<sup>25,26</sup>. D'ailleurs des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre ont été stabilisées dans du chitosane d'après les travaux de Folch et al.<sup>27</sup>. Il est également possible de citer les travaux de Chelebaeva sur les ligands trialkyl- et triarylamines pour complexer différents ferrocyanures de métaux de transition<sup>28</sup>. Les travaux de Catala et al. portent sur l'utilisation de dioctadecyl ammonium (DODA) dans une synthèse de nanoparticules cœur-multicoquilles<sup>29</sup> à base de ferrocyanures de métaux de transition. Quant aux travaux de Uemura, ils présentent l'utilisation de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour protéger des nanoparticules de bleu de Prusse<sup>30</sup>. Ces exemples ne sont qu'une infime partie de ce qui peut exister mais les molécules aminées restent de bons candidats pour

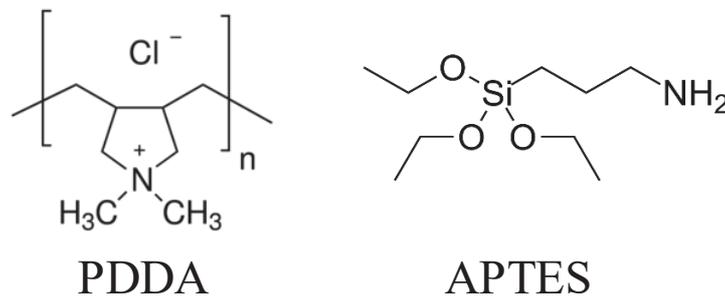
stabiliser les Analogues du Bleu de Prusse (ABP). De plus, il existe des molécules très usuelles, combinant une fonction amine et un groupement silane, appelées des aminopropylsilanes :  $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OR})_3$  avec  $\text{R}=\text{-CH}_3$  ou  $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . Dans la suite de ces travaux, nous avons choisi comme ligand aminé, l'APTES ( $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), utilisé classiquement pour la synthèse de nanoparticules cœur-coquille. Par exemple, les travaux de Sun et al.<sup>31</sup> présentent l'utilisation de l'APTES pour post-fonctionnaliser des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  avec du  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  ou du  $\text{Co}(\text{acac})_2$ . Dans le cas exploré dans cette thèse, l'APTES est utilisé pour créer un lien covalent entre la surface du CuABP et le réseau de silice constituant la coquille. Il s'agit de former la première couche de silice autour des particules à l'aide de ce ligand spécifique, puis de faire croître la coquille en y ajoutant un autre alcoxysilane plus conventionnel, le TEOS.

Par ailleurs, pour le ligand à base d'ammonium, dans la littérature, un seul article portant sur l'emploi du PDDA (polydiallyldiméthylammonium) pour stabiliser des nanoparticules CuABP a pu être trouvé<sup>32</sup>. Cette molécule comprend une amine quaternaire pouvant assurer le lien Cu-amine. De plus le PDDA peut être utilisé pour charger positivement des nanoparticules initialement électronégatives comme le montre les travaux de Hang et al.<sup>33</sup> sur des nanoparticules d'or.

Dans la suite de cette étude, deux types de ligands ont été sélectionnés et étudiés (voir Figure 46) :

1. Le PDDA (polydiallyldiméthylammonium) : il permet de rendre positif le potentiel zêta initialement négatif des ferrocyanures de cuivre, et donc d'éviter la répulsion électrostatique avec le précurseur de silice, chargé négativement.
2. L'APTES (aminopropyltriéthoxysilane) : il présente un double intérêt avec une amine pouvant complexer le cuivre et un groupement éthoxysilane servant de point d'ancrage pour la réaction sol-gel et la construction d'une coquille de silice.

Figure 46 : Formules chimiques semi-développées des molécules PDDA et APTES présentant des groupements aminés.



## II.2. Le ligand Poly Diallyl Diméthyl ammonium (PDDA)

### II.2.1. Rappels sur la synthèse utilisée

Le PDDA est un polymère cationique qui a, par exemple, été utilisé dans la synthèse de nanoparticules d'or comme l'atteste les travaux de Hang et al.<sup>33</sup>. Cependant ces nanoparticules d'or entourées de PDDA ont un

potentiel zêta positif élevé qui pose problème lors de la formation d'une coquille de silice autour d'elles. Ainsi, les auteurs de cette publication proposent de dégrader partiellement le PDDA à l'aide d'une lampe UV (184 et 256 nm majoritairement) afin de pouvoir faire croître la coquille de silice. Nous nous sommes inspirés de cette méthode et des travaux de Mayer et al.<sup>32</sup> pour rendre positif le potentiel zêta des nanoparticules CuABP et pour ensuite construire une coquille de silice.

#### II.2.1.1. Synthèses (voir Figure 47)

Les synthèses sont détaillées dans leurs globalités dans l'Annexe A et les schémas des synthèses sont présentés à la Figure 47.

##### Synthèse de type A :

Dans un premier temps, nous avons effectué des tests en solution et non en microémulsion inverse comme présenté précédemment afin d'évaluer la possible interaction entre le PDDA et le ferrocyanure de cuivre, puis l'interaction de ces particules avec la silice. Pour réaliser cette synthèse, nous avons préparé une solution de PDDA à 0.085 %wt. ou 0.170 %wt. dans laquelle nous avons ajouté, goutte-à-goutte, un même volume d'une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  à 1 mM. Puis un même volume d'une solution de  $Cu(NO_3)_2$  à 1.5 mM est ajouté au mélange précédent à l'aide d'un pousse seringue (18 mL/h). Le mélange est laissé à réagir toute une nuit. Les nanoparticules ainsi formées sont centrifugées et lavées pour éliminer l'excès de PDDA puis redispersées dans de l'eau déionisée. Ce mélange est alors placé sous une lampe UV (256 nm) pendant 30 min à 1h. Pour former la silice autour des nanoparticules, un mélange de 0.1 mM  $NH_4OH$ /8.7 mL propan-2-ol (pH=10) et de X mL TEOS/1.2mL propan-2-ol est ajouté à la solution contenant les NPs CuABP. Nous définissons alors deux paramètres qui vont varier au cours des différentes synthèses :  $v=(V_{TEOS}/V_{propan-2-ol})\times 100$  et  $n=n_{TEOS}/n_{CuABP}$ . L'influence de plusieurs paramètres a été observée, celle du lavage, celle de l'exposition aux UV et celle de la quantité de TEOS ajoutée (X=0.120, 0.240, 0.360, 0.480 mL de TEOS).

##### Synthèse de type B

Cette voie de synthèse vise à faire croître une coquille de silice par la voie « microémulsion inverse » (voir précédemment avec le Triton X-100) sur des nanoparticules CuABP-PDDA préparées en solution selon la synthèse A.

##### Synthèse de type C

Enfin, cette dernière voie basée sur l'utilisation de PDDA consiste à synthétiser les NPs CuABP et à les recouvrir de PDDA directement dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100 et de poursuivre la synthèse de la silice dans la microémulsion.

Dans les trois synthèses (A, B et C), les nanoparticules sont ensuite récupérées après des cycles de centrifugation-lavage à l'éthanol. Elles peuvent être séchées ou redispersées dans de l'eau déionisée suivant les analyses que nous souhaitons effectuer.

**Chapitre 2 : Comment stabiliser des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans une microémulsion et faire croître une coquille de silice autour ?**

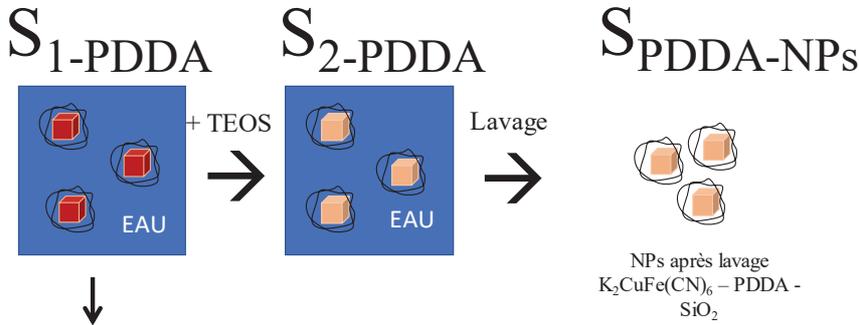
L'ensemble des échantillons étudiés dans cette partie consacrée à l'utilisation du PDDA est résumé dans le Tableau 11.

**Tableau 11 : Récapitulatif des noms des échantillons à base de PDDA.**

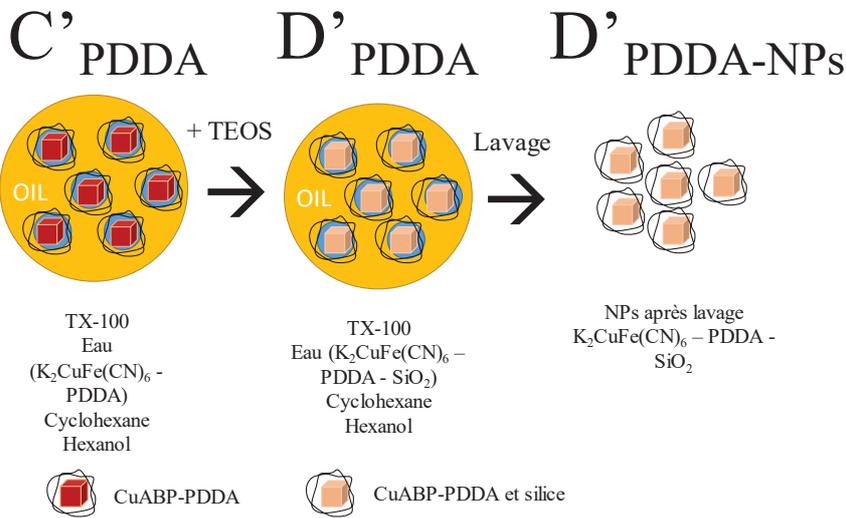
Nom de l'échantillon	PDDA (%wt.)	[CuABP] mol/L	UV	v (%vol.)	n(nTEOS/nCuABP)	w	V(NH <sub>4</sub> OH) 0.25% (mL)	V(TEOS) (mL)
<b>S1-PDDA</b>	0.085	1.33 10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-	-
<b>S2-PDDA-176-UV</b>	0.085	1.68 10 <sup>-4</sup>	oui	10	176	-	-	-
<b>S2-PDDA-176</b>	0.085	1.68 10 <sup>-4</sup>	non	10	176	-	-	-
<b>S2-PDDA-UV-0.69</b>	0.085	1.18 10 <sup>-4</sup>	oui	0.0075	0.69	-	-	-
<b>S2-PDDA-UV-1.62</b>	0.085	1.02 10 <sup>-4</sup>	oui	0.015	1.62	-	-	-
<b>S2-PDDA-UV-2.43</b>	0.085	6.66 10 <sup>-5</sup>	oui	0.015	2.43	-	-	-
<b>S2-PDDA-UV-4.41</b>	0.085	1.10 10 <sup>-4</sup>	oui	0.045	4.41	-	-	-
<b>C'PDDA</b>	0.085	1.33 10 <sup>-4</sup>	oui	-	-	-	-	-
<b>D'PDDA</b>	0.085	1.33 10 <sup>-4</sup>	oui	-	-	9.73	0.06	0.1
<b>C<sub>PDDA</sub>-0.085</b>	0.085	2 10 <sup>-4</sup>	non	-	-	-	-	-
<b>D<sub>PDDA</sub>-0.085</b>	0.085	2 10 <sup>-4</sup>	non	-	-	9.73	0.06	0.1
<b>C<sub>PDDA</sub>-0.017</b>	0.017	2 10 <sup>-4</sup>	non	-	-	-	-	-
<b>D<sub>PDDA</sub>-0.017</b>	0.017	2 10 <sup>-4</sup>	non	-	-	9.73	0.06	0.1

Figure 47 : Schémas récapitulatifs des synthèses réalisées avec le PDDA

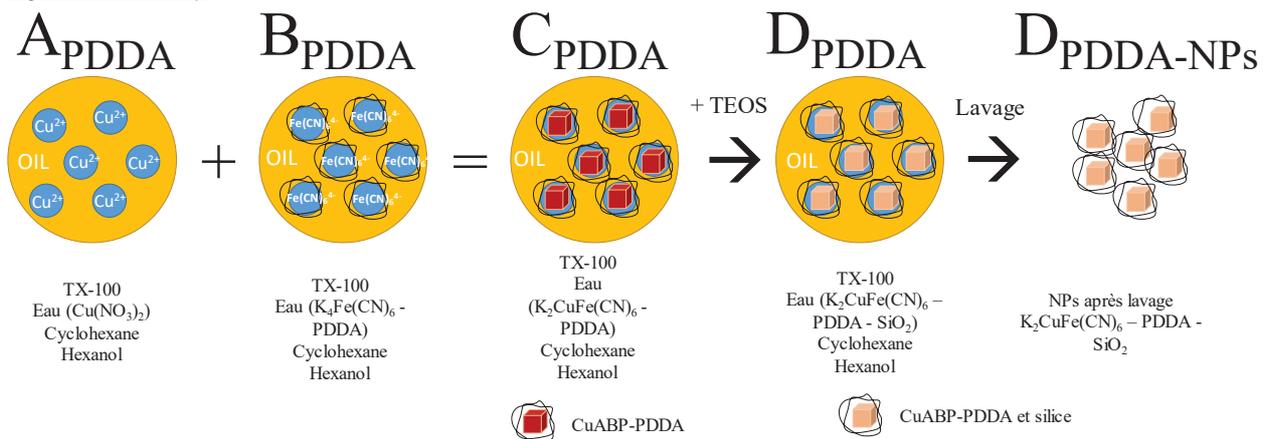
Synthèse A)



Synthèse B)



Synthèse C)



Le paragraphe suivant présente d'abord la voie de synthèse A, donc en phase aqueuse, notamment par le suivi de l'évolution du potentiel zêta. Puis, les voies de synthèse B et C sont abordées, en se focalisant notamment sur le comportement des nanoparticules CuABP recouvertes de PDDA dans une microémulsion inverse.

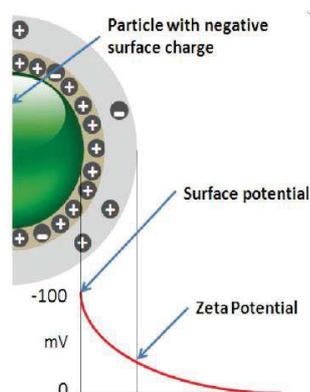
## II.2.2. Synthèse A

### II.2.2.1. Suivi du potentiel Zêta au cours des différentes étapes de synthèse

L'idée principale de cette voie de synthèse repose sur la modification de la charge des nanoparticules CuABP, de négative à positive, afin de faciliter l'accroche de la silice en condition basique.

Ainsi, l'étude du potentiel zêta a été largement réalisée dans cette partie. Le potentiel zêta (Figure 48) peut être assimilé à la charge de surface d'une particule en suspension bien qu'il soit mesuré à une certaine distance de ladite surface, après plusieurs couches de contre-ions, dont la couche de Stern. Cette valeur permet d'étudier les interactions entre les particules en suspension.

Figure 48 : Schéma illustrant le potentiel zêta d'une particule (image Fors Instrument)



Les valeurs de potentiel zêta sont présentées dans le Tableau 12 pour des échantillons où la quantité de TEOS varie.

Tableau 12 : Evolution du potentiel zêta au cours de la synthèse avec différents ajouts de TEOS ( $n = n_{\text{TEOS}}/n_{\text{ABP}}$  et  $v = V_{\text{TEOS}}/V_{\text{propanol}} \times 100$ ).

Potentiel Zêta (mV)	Teneur en TEOS				
	n=0.69	n=1.62	n=2.43	n=4.41	n=176
Etape de la synthèse					
NPs CuABP	-35	-35	-35	-35	-35
NPs CuABP/PDDA	36.3	28.3	33.0	27.7	45
NPs CuABP/PDDA/UV	31.6	13.8	28.2	26.8	n.d.
NPs CuABP/PDDA/UV/NH <sub>4</sub> OH	-2.5	-3.5	n.d.	-2.7	n.d.
CuABP/PDDA/UV/NH <sub>4</sub> OH/TEOS	-5.2	-11.6	-16.6	8.2	20

Dans ces conditions, les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules ont un potentiel zêta négatif égal à -35 mV. Lors de l'ajout de PDDA, le potentiel zêta de ces mêmes nanoparticules devient positif, de 28 à 45 mV soit une moyenne de 34 mV. Le PDDA, en entourant les nanoparticules CuABP, change le signe du potentiel zêta. Ainsi le PDDA joue bien le rôle que nous lui avons assigné. Après une exposition d'une heure à la lumière ultraviolette, le potentiel zêta diminue légèrement. La publication de Hang et al.<sup>33</sup> explique qu'une exposition à la lumière UV permet de dégrader une partie du PDDA conduisant à une diminution du potentiel zêta et à faciliter par la suite l'accroche de la silice. Dans notre cas la diminution du potentiel zêta reste faible

malgré une longue exposition aux UV (1h, 256 nm). L'étape suivante de la synthèse correspond à l'ajout d'ammoniaque pour se placer dans des conditions basiques (pH environ égal à 10) afin de faciliter l'hydrolyse-condensation de la silice. L'ajout d'ammoniaque provoque une diminution importante du potentiel zêta qui redevient négatif avec une valeur d'environ -3 mV. L'environnement des particules est donc complètement modifié par l'ajout de base. Les ions OH<sup>-</sup> semblent donc s'organiser en couches autour des nanoparticules de CuABP contrebalançant ainsi la charge positive de ces dernières. La dernière étape de cette synthèse est celle de la croissance de la silice à l'aide du procédé sol-gel. Plusieurs quantités de silice ont été testées conduisant à des potentiels zêta très différents selon les synthèses, autant positifs que négatifs. Pour les faibles quantités de TEOS, jusqu'à  $n=2.43$  ( $n=n\text{TEOS}/n\text{CuABP}$ ), le potentiel zêta est négatif et il diminue quand  $n$  augmente. Pour  $n \geq 4.41$ , le potentiel zêta est positif et augmente avec  $n$ . Ces tendances sont difficiles à comprendre et à expliquer. Le TEOS, en présence de base, devient chargé négativement après l'étape d'hydrolyse avec consommation de l'ammoniaque et rejet d'EtOH. Dans ces conditions la silice chargée négativement serait attirée vers le complexe CuABP-PDDA qui est chargé positivement. Après l'étape de polycondensation et la formation de silice, nous pouvons penser que des Si-O<sup>-</sup> de surface subsistent expliquant la charge négative et ce pour un pH > 2. Ainsi quand la quantité de TEOS est augmentée, les particules pourraient être plus grosses ou en plus grand nombre conduisant à plus de Si-O<sup>-</sup> de surface et le potentiel zêta est de plus en plus négatif. Par contre dans le cas où le potentiel zêta est positif ( $n \geq 4.41$ ), l'explication paraît plus complexe. Le potentiel zêta positif peut être compris selon l'hypothèse suivante, les nanoparticules CuABP-PDDA positives ne sont pas recouvertes de silice et la base a été totalement consommée par l'hydrolyse de l'ensemble du TEOS. La silice a pu former des particules à côté des CuABP qui ont pu sédimenter c'est pourquoi dans ce cas on ne mesurerait que le potentiel zêta des NPs CuABP-PDDA. Cela reste des hypothèses à vérifier à l'aide de la microscopie électronique.

En tout état de cause, même si l'ajout de PDDA est favorable à l'obtention de particules ferrocyanure de cuivre chargée positivement, l'ajout d'ammoniaque pour passer en phase basique, modifie considérablement le système et conduit à un mélange complexe dont les interactions avec la silice ne sont pas simples à interpréter.

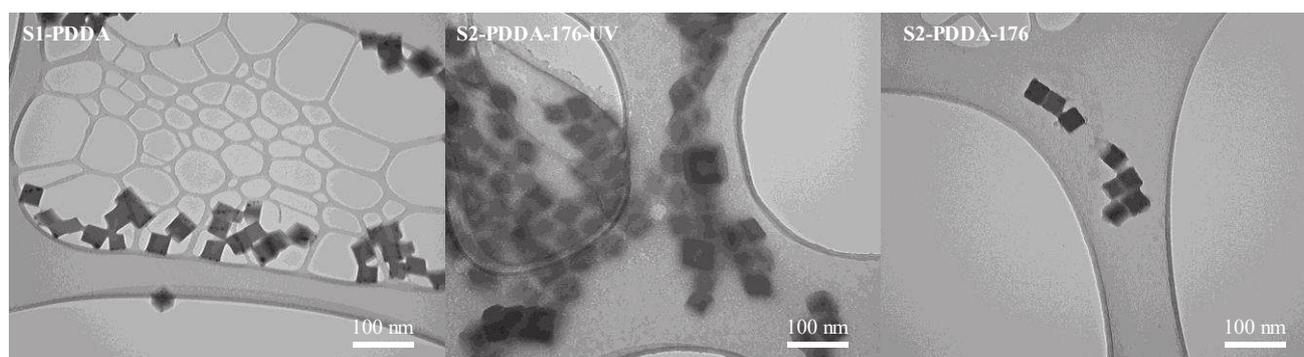
#### *II.2.2.2. Microscopie électronique des nanoparticules*

Nous avons observé les nanoparticules CuABP en présence de PDDA puis après la synthèse de la silice avec différentes quantités de silice et avec ou sans traitement UV.

La Figure 49 présente les NPs CuABP synthétisées en présence de PDDA, soit l'échantillon S1-PDDA. Ces nanoparticules sont cubiques et très homogènes en taille, environ 70 nm. Le PDDA a un rôle structurant sur la synthèse des NPs CuABP. Cette figure permet aussi d'étudier l'influence du traitement UV sur la synthèse de la silice comme le montre les clichés de S2-PDDA-UV-176 et S2-PDDA-176. En absence de traitement UV, nous observons des NPs identiques à celles de l'échantillon sans silice (S-PDDA). Par contre l'échantillon S2-PDDA-UV-176 contient des nanoparticules cubiques avec quelque chose au-dessus et qui les lie toutes,

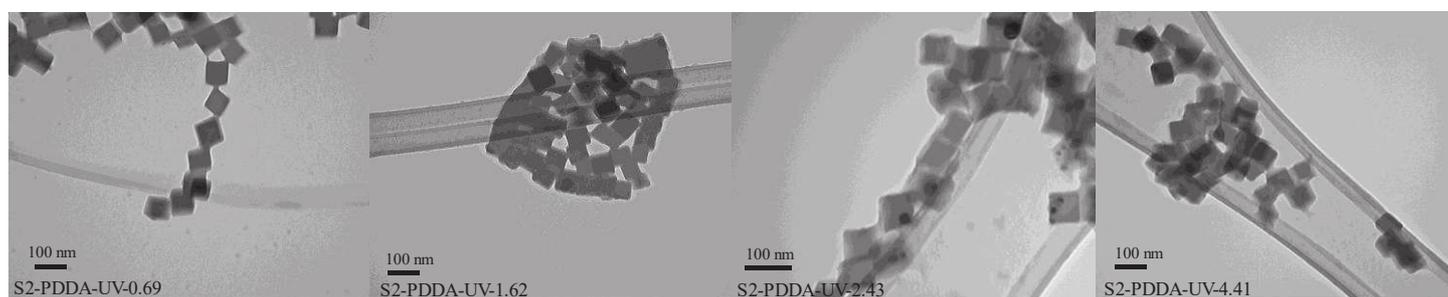
probablement la silice. Il est à noter que nous ne formons pas la silice autour des NPs CuABP mais partout, ce qui n'est pas l'objectif recherché. Ainsi l'étape de l'exposition aux UV semble utile pour la synthèse de la silice autour des NPs en détruisant une partie du PDDA.

Figure 49 : Images TEM des nanoparticules synthétisées d'après A : S1-PDDA correspond aux NPs CuABP-PDDA, S2-PDDA-176-UV aux NPs CuABP-PDDA avec de la silice ayant subi un traitement UV et S2-PDDA-176 aux NPs CuABP-PDDA avec de la silice sans traitement UV.



La Figure 50, quant à elle, permet de suivre l'évolution des NPs CuABP-PDDA-silice selon différentes quantités de TEOS (de gauche à droite, quantité de TEOS croissante). Les morphologies des NPs ne changent pas malgré des quantités croissantes en silice. Nous observons des NPs cubiques de 70 nm de côté sans dépôt de silice visible autour des NPs ou à côté. Le potentiel zêta de ces mêmes NPs a été mesuré et est présenté au Tableau 12. Comme vu précédemment les potentiels zêta sont très différents pour ces échantillons alors que les particules finales sont identiques. Il semblerait que la mesure du potentiel soit plus sensible au milieu réactionnel qu'aux particules elles-mêmes. Ces premiers éléments nous portent à croire que des NPs CuABP présentant une coquille de silice n'ont pas été synthétisés.

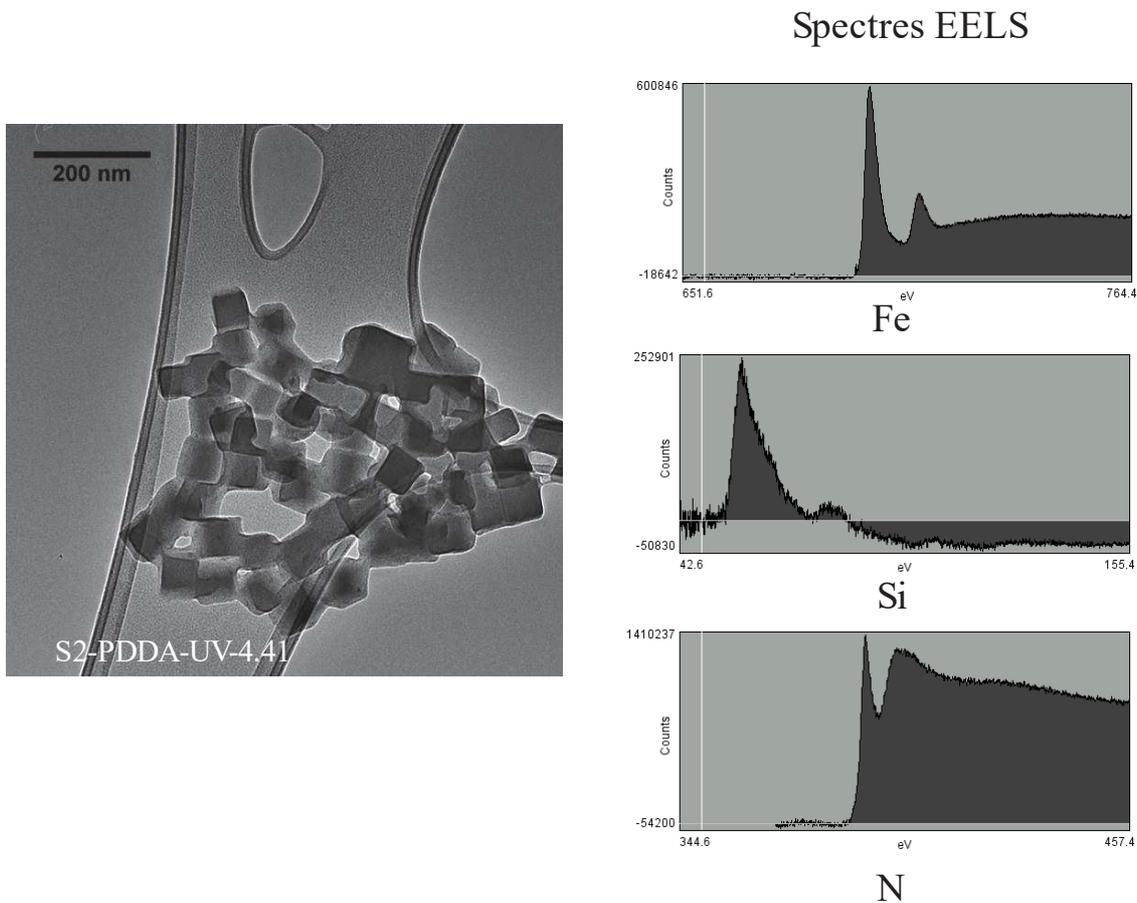
Figure 50 : Images TEM permettant de comparer les morphologies des NPs pour différentes quantités de TEOS (de gauche à droite, quantité de TEOS croissante).



Afin de vérifier si nous avons ou pas une fine couche de silice autour des nanoparticules, nous avons effectué de la spectroscopie en perte d'énergie en STEM (EELS- Electron Energy Loss Spectroscopy) sur les nanoparticules formées pour la plus grande quantité de silice soit S2-PDDA-UV-4.41 (voir Figure 51). Ces pertes d'énergie sont quantifiées et relatives à un élément chimique et à son environnement. Le spectre EELS

du fer présente deux pics caractéristiques des transitions électroniques  $L_2$  à 721 eV et  $L_3$  à 708 eV indiquant la présence de fer dans le matériau. Le spectre EELS de l'azote présente aussi un pic caractéristique à 392 eV. Le spectre EELS de la silice ne montre aucun pic à 99 eV, qui est la position caractéristique de la transition électronique  $L_{2,3}$ , ni à 149 eV qui est la transition électronique  $L_1$ . Ces éléments prouvent que la formation de la coquille de la silice n'a pas eu lieu. Ces résultats sont à nuancer car la silice a pu être éliminée lors des étapes de lavage des NPs surtout si elle était très peu polycondensée. Cependant, il est tout de même possible d'affirmer qu'aucune coquille de silice n'est présente autour de ces NPs.

Figure 51 : Images HRTEM et spectres EELS des nanoparticules CuABP-PDDA-silice (S2-PDDA-UV-4.41).



En conclusion, la synthèse à l'aide du PDDA permet d'obtenir des nanoparticules cubiques monodisperses de l'ordre de 70 nm. La formation d'une coquille de silice autour des nanoparticules à l'aide du procédé sol-gel ne semble pas fonctionner. A l'aide du PDDA, la charge globale des nanoparticules de CuABP devient bien positive mais cela n'améliore pas l'accroche de la silice autour de ces dernières, vraisemblablement à cause de l'effet contraire de l'ajout d'ammoniaque sur la charge de surface des nanoparticules.

Il se peut que la présence de PDDA en trop grande quantité autour des nanoparticules empêche ou limite le dépôt de silice en surface du ferrocyanure de cuivre. Ainsi, d'autres protocoles de synthèse sont étudiés dans la partie qui suit ; à savoir la dispersion de NPs CuABP-PDDA préformées (synthèse B) dans une

microémulsion inverse et la synthèse in situ des NPs CuABP-PDDA recouvertes de silice dans une microémulsion inverse (synthèse C).

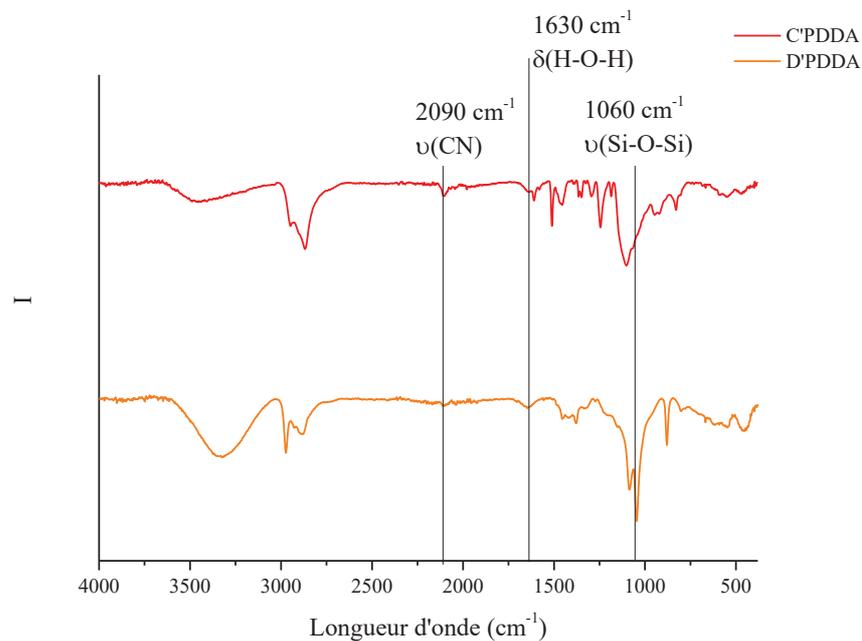
### II.2.3. Synthèse B et C avec la microémulsion à base de Triton X-100

Dans ce paragraphe, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la microscopie électronique pour caractériser les particules formées.

#### II.2.3.1. Synthèse B

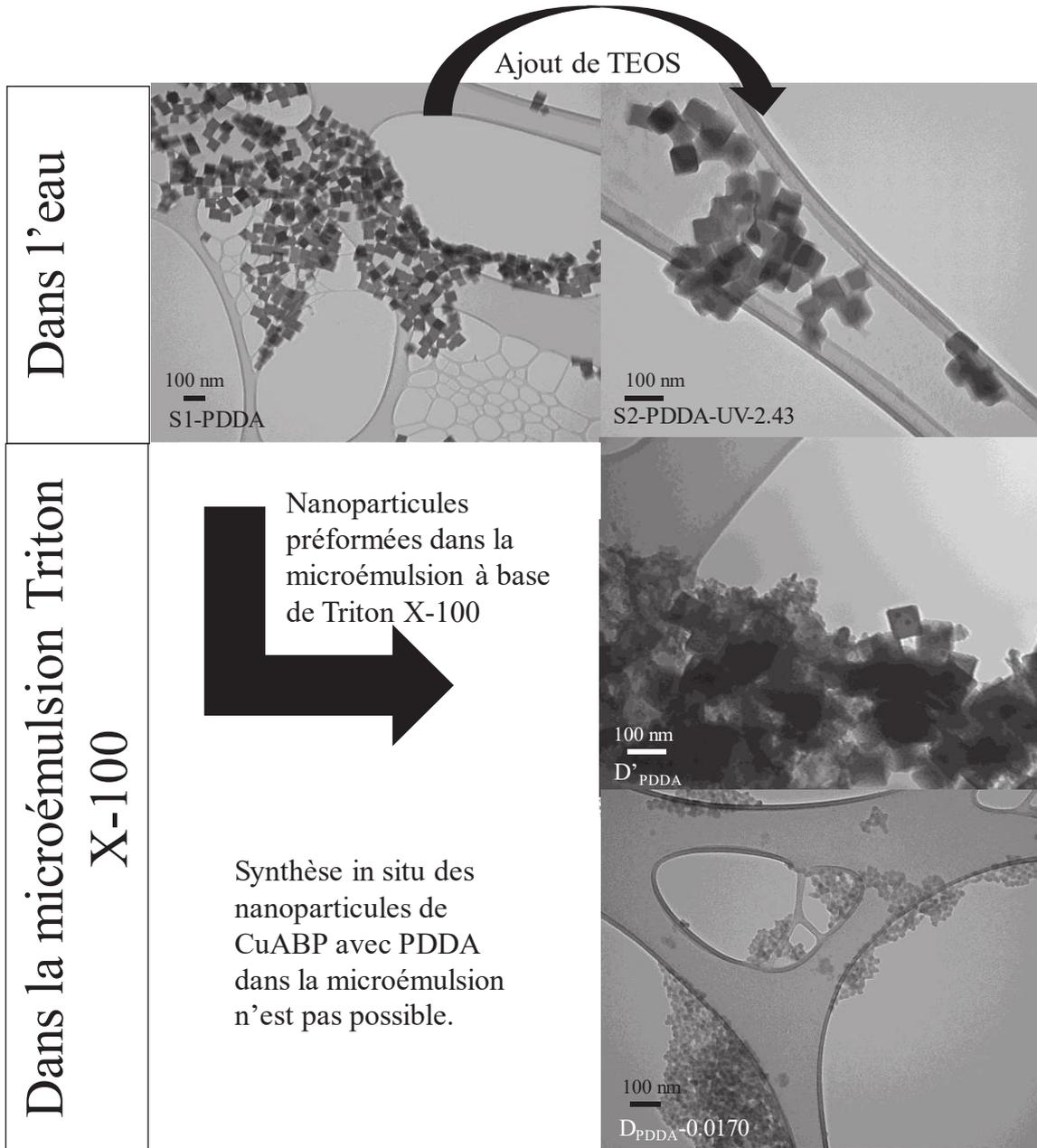
La synthèse B à partir de nanoparticules CuABP-PDDA préformées lors de la synthèse A, a conduit aux spectres infrarouges C'<sub>PDDA</sub> et D'<sub>PDDA</sub> présentés à la Figure 52. Un pic de faible intensité correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Fe-C≡N-Cu des ferrocyanures de cuivre ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )<sup>12</sup> est présente à 2090 cm<sup>-1</sup> autant pour C'<sub>PDDA</sub> que pour D'<sub>PDDA</sub>. A 1630 cm<sup>-1</sup> se trouve un pic de faible intensité lié à la vibration de déformation de la liaison H-O-H montrant la présence d'eau dans la structure des ferrocyanures de cuivre ou de la silice. La bande large et intense correspondant à la vibration d'élongation des liaisons OH est également présente autour de 3000 à 3500 cm<sup>-1</sup> avant ou après la formation de la silice. En ce qui concerne la bande caractéristique de la silice<sup>19,20</sup> usuellement entre 900 et 1200 cm<sup>-1</sup>, l'échantillon C'<sub>PDDA</sub> présente un pic à 1100 cm<sup>-1</sup> alors qu'il n'a pas de silice. Ce pic est relié au PDDA et à la vibration d'élongation d'une amine ( $\nu(\text{C}-\text{N})$ ). Sinon, dans le cas de D'<sub>PDDA</sub>, un pic dédoublé correspondant à la vibration antisymétrique de la liaison Si-O-Si est présente 1060 cm<sup>-1</sup>. Ce pic relatif à la silice reste d'intensité faible et d'autres vibrations caractéristiques de la silice restent absentes. Le pic dédoublé à 2880 et 2970 cm<sup>-1</sup>, présent dans C'<sub>PDDA</sub> et D'<sub>PDDA</sub>, est relié aux vibrations d'élongations de la liaison C-H des CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>- du PDDA et du TX-100. Ces analyses nous permettent de conclure que les NPs de CuABP sont bien formées de même que la silice. Nous trouvons aussi des vibrations liées au PDDA et au tensioactif TX-100, signe que le lavage n'élimine pas la totalité des organiques.

Figure 52 : Spectres infrarouges des synthèses B (C'<sub>PDDA</sub> et D'<sub>PDDA</sub>) avant et après l'ajout de la silice.



La Figure 53 présente les mesures TEM permettant d'analyser la morphologie des nanoparticules lorsque nous utilisons des NPs CuABP-PDDA préformées dans une microémulsion. A titre de comparaison, les images TEM de la synthèse A sont aussi présentes. Ainsi les NPs CuABP-PDDA préformées (sans silice) ont une structure cubique et mesurent environ 70 nm. Lorsque la silice est ajoutée dans la microémulsion, nous obtenons l'échantillon D'<sub>PDDA</sub> qui contient des nanoparticules cubiques de CuABP de 70 nm dans un mélange de petites nanoparticules agrégées et plutôt sphériques correspondant à de la silice (10 nm). Ainsi la synthèse B à l'aide de PDDA et d'une microémulsion inverse ne permet pas la formation de nanoparticules cœur-coquille. Il est à noter que la taille des nanoparticules CuABP-PDDA est largement plus grande que la taille des gouttes de la microémulsion comme nous avons pu le déterminer dans la partie I du Chapitre 2. Nous pouvons penser que ces différences de taille entre les NPs et la goutte est un frein supplémentaire à la synthèse des nanoparticules cœur-coquille.

Figure 53 : Images TEM concernant la synthèse à base de PDDA des NPs CuABP-SiO<sub>2</sub>. Les particules des deux images du haut sont synthétisées dans l'eau avant et après la silice (S1-PDDA et S2-PDDA-UV-2.43). L'image du milieu représente des nanoparticules préformées avec du PDDA et placées dans une microémulsion à base de TX-100 (D'PDDA). L'image du bas concerne la synthèse in situ des nanoparticules CuABP recouvertes de PDDA dans la microémulsion inverse à base de TX-100 (D<sub>PDDA</sub>).

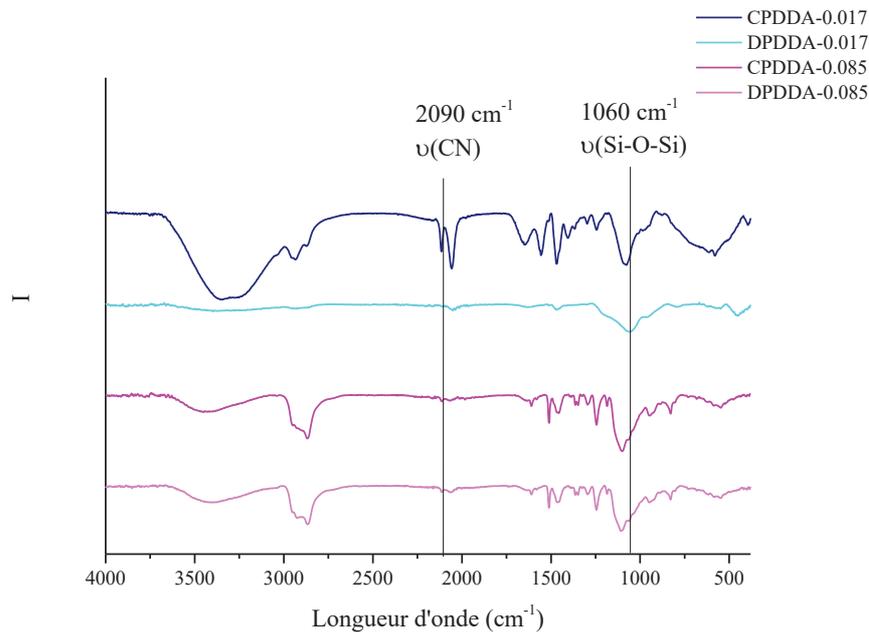


### II.2.3.2. Synthèse C

Le dernier test, synthèse C, consiste à synthétiser directement les nanoparticules recouvertes de PDDA dans la microémulsion. Cette synthèse n'a pas donné les résultats souhaités car la réaction de formation des ferrocyanures de cuivre n'a jamais eu lieu. La microémulsion est demeurée bleue et n'est jamais devenue

rouge, la couleur caractéristique des ferrocyanures de cuivre. Ce résultat est confirmé par la spectroscopie infrarouge (Figure 54). En effet, le pic lié à la vibration de la liaison cyanure des ferrocyanures de cuivre <sup>12</sup> à 2090 cm<sup>-1</sup> est absent. Par contre, la vibration d'élongation de la liaison Fe<sup>II</sup>-C≡N<sup>-</sup> à 2040 cm<sup>-1</sup> et celle de la vibration Fe<sup>III</sup>-C≡N<sup>-</sup> à 2120 cm<sup>-1</sup> sont présentes et sont plus visibles pour l'échantillon le moins concentré en PDDA (C<sub>PDDA</sub>-0.017). Pour l'ensemble de ces échantillons, les NPs de CuABP n'ont pas été synthétisées. Nous pensons que la présence de PDDA et du tensioactif TX-100 ont gêné les échanges de réactifs entre les gouttes ne permettant donc pas la réaction entre le Cu et le K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et la formation de CuABP.

Figure 54 : Spectres infrarouges des synthèses C, avant et après la formation de la silice, pour deux concentrations en PDDA (0.017 et 0.085 %wt.).



Nous avons quand même poursuivi la synthèse avec l'ajout d'ammoniaque et de TEOS pensant que quelques NPs CuABP avaient éventuellement été formées. Ainsi les spectres infrarouges soulignent le fait que la silice a été synthétisée pour l'échantillon D<sub>PDDA</sub>-0.017 grâce à la vibration antisymétrique de la liaison Si-O-Si à 1090 cm<sup>-1</sup> qui est absente dans l'échantillon D<sub>PDDA</sub>-0.085. Ainsi la présence de PDDA en forte concentration bloque la synthèse des NPs CuABP ainsi que celle de la silice. Ces résultats sont confirmés par la microscopie électronique (Figure 53) où l'image reliée à l'échantillon D<sub>PDDA</sub>-0.017 ne montre aucune particule cubique mais plutôt des petites particules sphériques de 10 nm, probablement de la silice.

#### II.2.4. Conclusion sur l'utilisation de PDDA comme ligand

Le PDDA permet de synthétiser des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre de tailles et de formes contrôlées. Ce polyélectrolyte permet aussi de rendre positif le potentiel zêta des NPs de ferrocyanures de cuivre initialement négatif. Ce changement de potentiel zêta devait permettre l'accroche de la silice autour des NPs CuABP mais cela n'a pas été possible quel que soit le type de synthèses utilisées : en milieu aqueux

(synthèse A), en utilisant des NPs CuABP-PDDA préformées en milieu microémulsion inverse (synthèse B) ou en milieu microémulsion inverse directement (synthèse C).

### II.3. Etude du ligand APTES (aminopropyltriéthoxysilane)

Cette partie porte sur l'utilisation d'un ligand aminoéthoxysilane et plus particulièrement sur celle de l'APTES, aminopropyltriéthoxysilane pour créer directement un lien entre les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et la silice.

#### II.3.1. Rappels sur la synthèse

Ce paragraphe commence par une brève description des différentes synthèses mises en jeu. Des tests préalables ont été réalisés dans l'eau et non en microémulsion inverse afin d'optimiser la quantité d'APTES à utiliser. Les calculs en lien avec l'optimisation sont présentés en Annexe A de même que le détail des synthèses à base d'APTES. Dans ces expériences, l'APTES est ajouté dans la solution aqueuse contenant le réactif à base de cuivre (nitrate de Cuivre) (appelé S1-APTES) puis les NPs CuABP (appelé S3-APTES) sont formées en ajoutant  $K_4Fe(CN)_6$  à cette solution (appelé S2-APTES) (Figure 55). Le paramètre k est défini comme le rapport molaire entre l'APTES et le CuABP ( $k=n_{APTES}/n_{CuABP}$ ).

Les connaissances acquises lors de ces expériences ont permis de simplifier le protocole, en ajoutant l'APTES après la synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre directement dans la microémulsion inverse basée sur le système TX-100/cyclohexane/hexanol (émulsion de type C). Le principe reste identique aux expériences précédentes, basé sur le mélange de deux microémulsions contenant chacune un réactif, soit  $K_4Fe(CN)_6$  ou soit  $Cu(NO_3)_2$  pour former le ferrocyanure de cuivre directement dans les gouttes avant d'ajouter l'APTES au mélange ( $k=0.1$ ). Comme précédemment, cette synthèse s'achève avec la croissance d'une coquille de silice en milieu basique ( $NH_4OH$ ) en présence d'un précurseur de silice, le TEOS (Figure 56). La solution d'ammoniaque a été utilisée soit pure, soit diluée 100 fois. Dans le cas d'une solution d'ammoniaque diluée, une solution de NaF à 8 g/L a été ajoutée afin de catalyser la polycondensation du précurseur de silice.

Figure 55 : Schéma de la synthèse des CuABP avec l'APTES en solution (♦ : APTES).

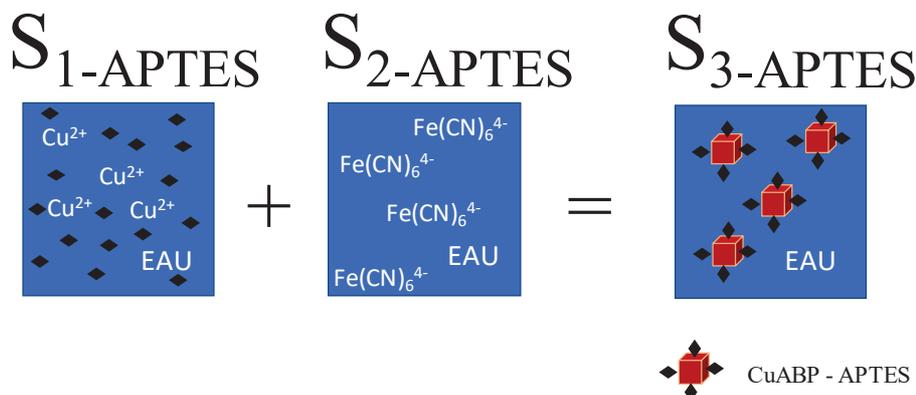
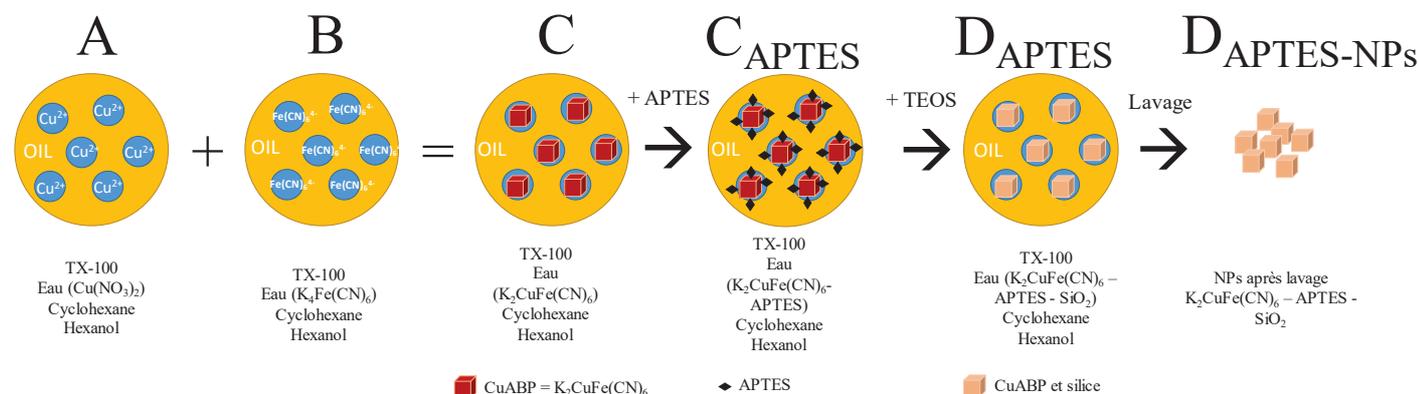


Figure 56 : Schéma de la synthèse des nanoparticules cœur-coquille avec l'APTES grâce à une microémulsion inverse.



Les différents échantillons testés avec l'APTES sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Récapitulatif des échantillons synthétisés dans cette partie consacrée à l'APTES.

Nom des échantillons	[CuABP] mM	k	w	pH	NaF	V(TEOS) mL
<b>NPs-CuABP-2mM</b>	2	-	-	-	-	-
<b>S<sub>3</sub>-APTES-k=1</b>	-	1	-	-	-	-
<b>S<sub>3</sub>-APTES-k=0.1</b>	-	0.1	-	-	-	-
<b>S<sub>3</sub>-APTES-excès</b>	-	>10	-	-	-	-
<b>C<sub>APTES-10-k=0.1</sub></b>	2	0.1	9.73	-	-	-
<b>D<sub>APTES-10-k=0.1-NaF</sub></b>	2	0.1	9.73	10.7	oui	0.1
<b>D<sub>APTES-10-k=0.1</sub></b>	2	0.1	9.73	11.7	non	0.1
<b>C<sub>CAPTES-10-k=0.1</sub></b>	20	0.1	9.73	-	-	-
<b>D<sub>dAPTES-10-k=0.1-NaF</sub></b>	20	0.1	9.73	10.7	oui	0.1
<b>D<sub>dAPTES-10-k=0.1</sub></b>	20	0.1	9.73	11.7	non	0.1
<b>C<sub>CAPTES-5-k=0.1</sub></b>	20	0.1	4.87	-	-	-
<b>D<sub>dAPTES-5-k=0.1-NaF</sub></b>	20	0.1	4.87	10.8	oui	0.1
<b>D<sub>dAPTES-5-k=0.1</sub></b>	20	0.1	4.87	11.8	non	0.1

Ainsi dans un premier temps, nous parlerons de l'optimisation de la quantité de ligands, puis de la stabilité de la microémulsion et nous terminerons par la morphologie des nanoparticules ainsi synthétisées.

### II.3.2. Optimisation de la quantité de ligands aminosilicatés

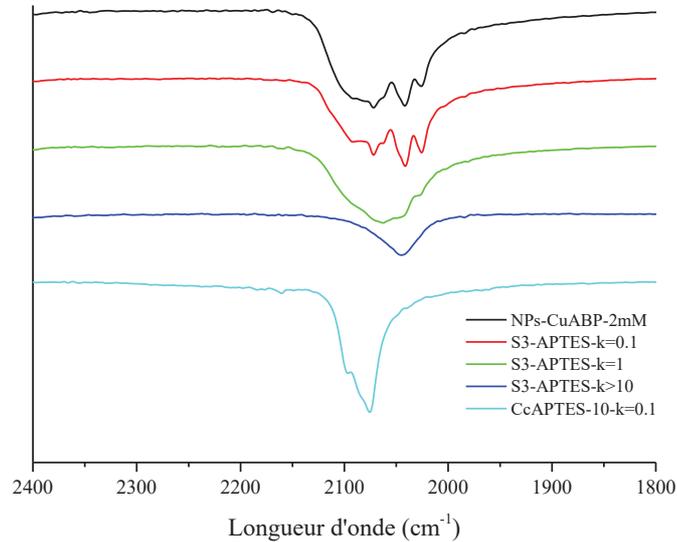
Dans cette partie, nous avons cherché à optimiser la quantité d'APTES utilisée pour recouvrir les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre sans rompre le complexe formé entre le cuivre et  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . En effet, il a été observé expérimentalement une destruction des ferrocyanures de cuivre lors de l'utilisation de certains ligands aminés (EDTA). Les particules de CuABP sont donc préparées en phase aqueuse afin de faciliter cette étape d'optimisation, et ainsi synthétiser de plus grandes quantités de particules.

En réalisant une estimation des atomes de cuivre en surface pour une particule de CuABP de 10 nm, nous trouvons 1 atome de cuivre en surface pour 4 atomes de cuivre au total soit 1 mole d'APTES pour 4 moles de  $K_2CuFe(CN)_6$  (détails en Annexe A).

Les analyses par spectroscopie infrarouge et le suivi de la bande cyanure des ferrocyanures de cuivre<sup>12</sup> ont permis de vérifier si le complexe était détruit ou pas par l'ajout d'APTES. La Figure 57 présente la bande CN propre aux complexes de ferrocyanure de métaux de transition. Dans notre cas, la vibration d'élongation de la liaison  $Fe^{II}-CN-Cu$  se trouve à  $2070\text{ cm}^{-1}$  et celle du réactif  $K_4Fe(CN)_6$ , soit  $Fe^{II}-CN^-$  à  $2045\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons défini  $k$ , le rapport molaire entre l'APTES et le ferrocyanure de cuivre et nous avons testé trois valeurs de  $k=0.1$ , 1 et un large excès d'APTES ( $k>10$ ). La courbe de référence (en noire sur la Figure 57) représente le CuABP pur en solution aqueuse. Pour un ajout en excès d'APTES (spectre bleu foncé), la bande relative au cyanure  $Fe-CN-Cu$  à  $2070\text{ cm}^{-1}$  disparaît en faveur de la bande à  $2045\text{ cm}^{-1}$ . Cela signifie que le complexe CuABP est détruit par un ajout trop important d'APTES. En effet l'amine se lie à tous les atomes de cuivre de la structure cubique des ferrocyanures de cuivre conduisant à sa destruction. Nous avons alors diminué drastiquement la quantité d'APTES, en choisissant d'ajouter une amine pour un cuivre donc en quantité équimolaire ( $k=1$ ). Dans ce cas précis, le spectre IR (en rouge sur la Figure 57) montre un pic cyanure un peu décalé vers le pic caractéristique du  $K_4Fe(CN)_6$ . Nous pouvons envisager que le complexe de ferrocyanure de cuivre est partiellement détruit par l'ajout d'APTES, ce qui n'est pas illogique car nous ajoutons une amine par cuivre donc potentiellement tous les cuivres peuvent être mobilisés dans la liaison avec l'amine. Ainsi une dernière quantité d'APTES a été testée (spectre vert) avec une amine pour dix atomes de cuivre ( $k=0.1$ ). Avec  $k=0.1$ , nous espérons recouvrir seulement les atomes de cuivre de surface sans détruire le complexe de ferrocyanure de cuivre. Le spectre infrarouge va clairement dans ce sens avec un spectre très proche du spectre de référence des ferrocyanures de cuivre. Un pic majoritaire à  $2070\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux particules de CuABP et un pic à  $2045\text{ cm}^{-1}$  attribué au réactif  $K_4Fe(CN)_6$  en excès dans la réaction. Finalement dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'ajouter une molécule d'APTES pour dix atomes de cuivre ( $k=0.1$ ).

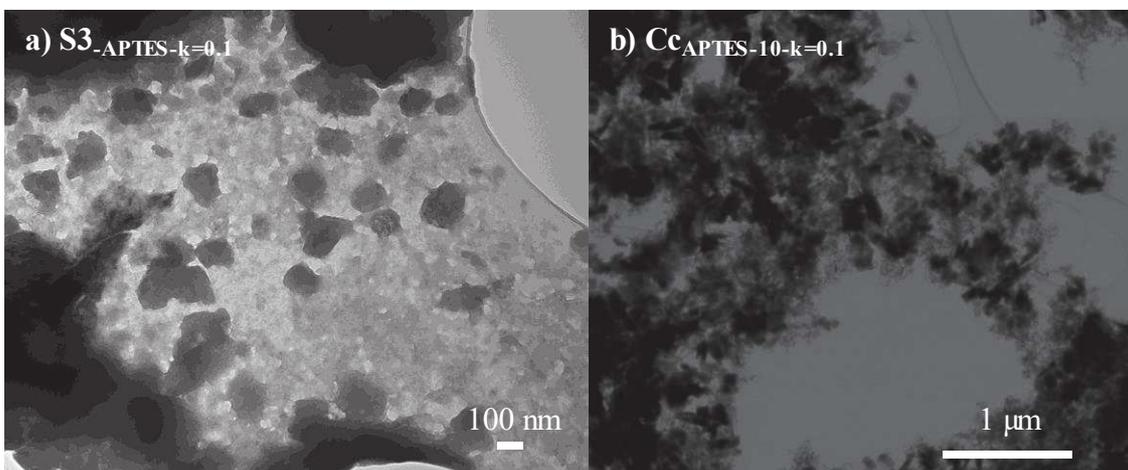
La deuxième étape consiste alors à synthétiser des nanoparticules de CuABP recouvertes d'APTES en microémulsion inverse (Figure 56) (spectre bleu turquoise : dans ce cas l'APTES est ajouté après avoir réalisé la microémulsion de type C, échantillon  $C_{CAPTES-10-k=0.1}$  ( $w=9.73$  et  $[CuABP]=20\text{ mM}$ ). De manière assez évidente et plus marquée que pour les autres cas, la bande de vibration d'élongation de la liaison  $Fe-CN-Cu$  à  $2076\text{ cm}^{-1}$  est bien présente prouvant que des nanoparticules de CuABP sont présentes par cette voie de synthèse.

Figure 57 : Spectres FTIR-ATR centrés sur la bande de vibration de la liaison CN pour différentes valeurs de  $k$ , le rapport molaire entre l'APTES et CuABP,  $k=0.1-1$  et en excès.



Le contrôle de la morphologie des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre avec l'ajout d'APTES au sein de la solution (échantillon  $S3_{APTES-k=0.1}$ ) et dans la microémulsion inverse ( $Cc_{APTES-10-k=0.1}$ ) a été réalisé grâce aux observations TEM et STEM (voir Figure 58). En solution, des particules fortement agrégées avec des formes cubiques plus sombres d'une centaine de nanomètres sont observées. Dans la microémulsion inverse, des particules cubiques et des aiguilles sont présentes avec des tailles variables de 70 à 120 nm. Ces particules sont enrobées dans un amas de particules plus petites conduisant à un ensemble très agrégé. L'APTES a peut-être un rôle structurant sur le ferrocyanure de cuivre puisque nous discernons quelques cubes mais cela reste minoritaire. En effet, le reste de l'échantillon ressemble plutôt à des petites nanoparticules fortement agrégées et cette agrégation peut provenir de l'étape de préparation des grilles pour l'observations des échantillons au TEM.

Figure 58 : Images TEM de l'échantillon  $S3_{APTES-k=0.1}$  (a) et image STEM de  $Cc_{APTES-10-k=0.1}$  (b).



Pour conclure, l'ajout modéré d'APTES permet de synthétiser de manière satisfaisante des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre au sein d'une microémulsion inverse à base de TX100.

### II.3.3. Synthèse des nanoparticules CuABP avec de l'APTES en microémulsion inverse : rôle des paramètres de synthèse

Dans cette partie, nous étudierons les possibles changements ayant lieu au sein de la microémulsion avec l'ajout d'APTES. La Figure 59, présentant les spectres SAXS expérimentaux et simulés de trois échantillons différents, permet de comparer l'influence de la concentration en CuABP (2 ou 20 mM) et celle de la variation du  $w$  ( $w=4.87$  et  $w=9.73$ ). Les courbes ont été ajustées à l'aide de la méthode Teubner et Strey<sup>10,11</sup> développée en partie I.

Figure 59 : Spectres SAXS expérimentaux et simulés des échantillons  $C_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ ,  $C_{\text{cAPTES-10-k=0.1-NaF}}$  et  $C_{\text{cAPTES-5-k=0.1-NaF}}$ .

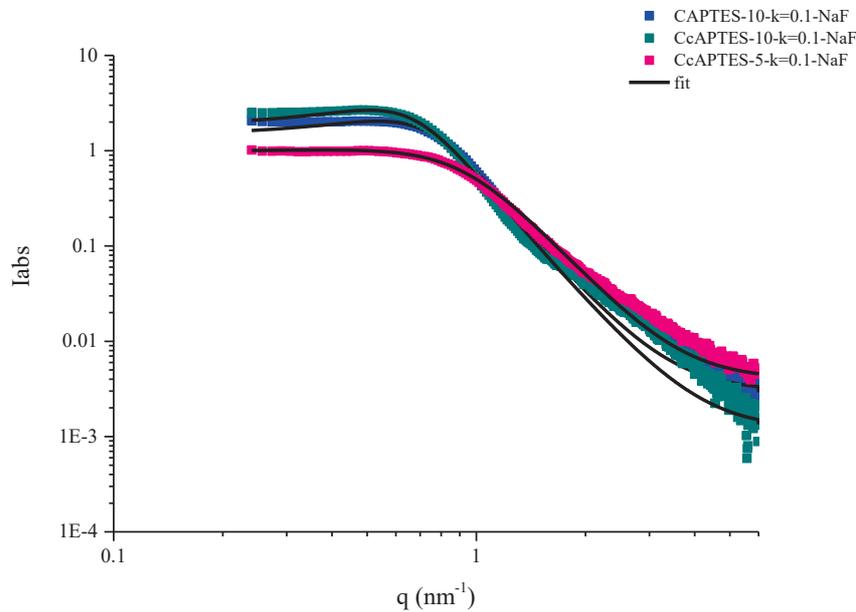


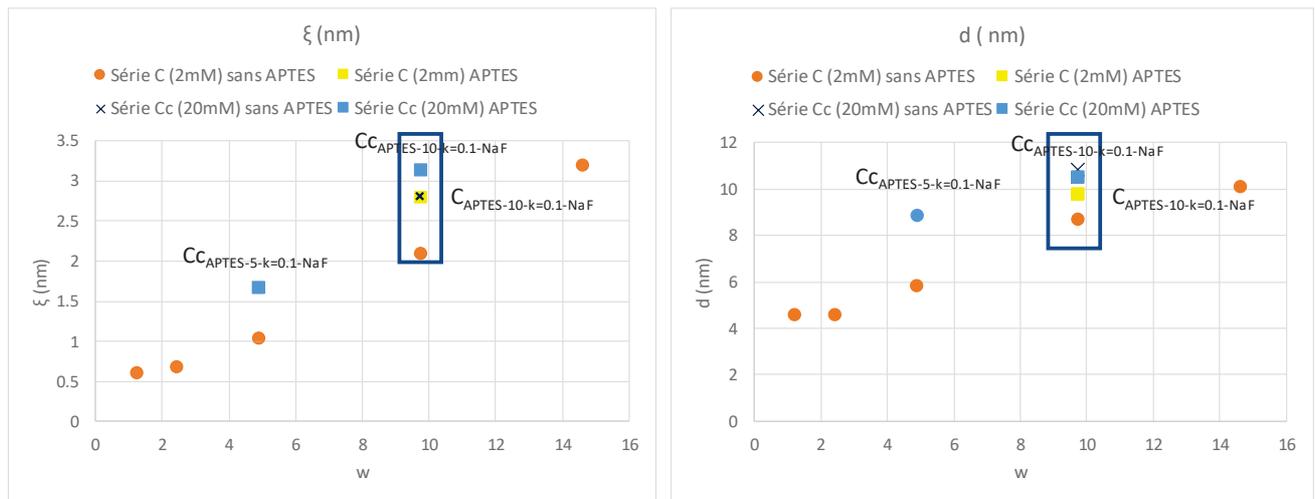
Tableau 14 : Paramètres d'ajustement des courbes SAXS présentées à la Figure 59.

Echantillons	Série C (2 mM) APTES		Série Cc (20 mM) APTES	
	$C_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$	$C_{\text{cAPTES-10-k=0.1-NaF}}$	$C_{\text{cAPTES-5-k=0.1-NaF}}$	$C_{\text{cAPTES-5-k=0.1-NaF}}$
[CuABP] mM	2	20	20	20
$w$	9.73	9.73	4.87	4.87
$N$ (obj/cm <sup>3</sup> )	$1.36 \cdot 10^{20}$	$1.36 \cdot 10^{20}$	$1.36 \cdot 10^{20}$	$1.36 \cdot 10^{20}$
$\xi$ (nm)	2.8	3.15	1.67	1.67
$d$ (nm)	9.8	10.5	8.9	8.9
$\Delta\rho$	$1.88 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{10}$

II.3.3.1. Effet de la variation de la concentration en CuABP pour un  $w=9.73$  fixe, Série C (2 mM) et Série Cc (20 mM)

Les courbes verte ( $C_{C_{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ ) et bleue ( $C_{C_{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ ) correspondent à une même teneur en eau (même  $w$ ) mais à deux concentrations en CuABP, 2 et 20 mM. Les différences sont minimales lorsque nous comparons les deux courbes. Cependant, grâce aux paramètres de simulation présentés au Tableau 14, la taille des gouttes  $\xi$  augmente avec la concentration en CuABP de même que la distance  $d$  entre les gouttes. Si ces résultats sont comparés à ceux trouvés pour les microémulsions sans APTES (voir Partie I et Figure 60), nous constatons que l'ajout d'APTES provoque l'augmentation du rayon des gouttes d'eau, que ce soit pour une concentration en CuABP de 2 ou 20 mM. Cette augmentation est moins marquée pour la distance entre les gouttes. En effet pour une concentration en  $[CuABP]=20$  mM, la distance entre les gouttes est quasiment la même ( $d \approx 10.5$  nm) avec ou sans APTES. Pour la concentration la plus faible (2 mM), la distance entre les gouttes augmente peu avec l'ajout d'APTES. Ainsi l'ajout d'APTES semble influencer majoritairement le rayon des gouttes en l'augmentant.

Figure 60 : Evolution de  $\xi$  (nm) et  $d$  (nm) en fonction du  $w$  pour différents systèmes : avec et sans APTES et deux concentrations en CuABP (2 mM et 20 mM).



II.3.3.2. Variation de la concentration en eau ( $w=9.73$  et  $w=4.87$ ,  $CuABP=20$  mM)

Pour une même concentration en CuABP (20 mM), nous avons étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en eau ( $w$ ). Pour rappel  $w$  correspond au rapport molaire entre l'eau et le tensioactif. Dans ce paragraphe, les échantillons  $C_{C_{APTES-5-k=0.1-NaF}}$  et  $C_{C_{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  serviront de base de réflexion. Sur la Figure 60, quand  $w$  augmente, le rayon des gouttes ( $\xi$ ) augmente, de même que la distance entre les gouttes ( $d$ ). Ce résultat paraît logique car la quantité d'eau présente dans le système augmente ( $w$  augmente) alors que la quantité de tensioactifs reste la même. Ainsi les gouttes d'eau vont être plus grosses et elles vont mobiliser plus de molécules de tensioactifs donc elles seront moins nombreuses et plus éloignées. Si nous comparons l'effet de l'APTES sur le  $w$  par rapport au système sans APTES (Série Cc sans APTES), nous remarquons le même

effet qu'en présence d'APTES : la distance entre les gouttes ( $d$ ) augmente de même que le rayon des gouttes ( $\xi$ ).

### II.3.3.3. Conclusions sur l'effet de l'APTES

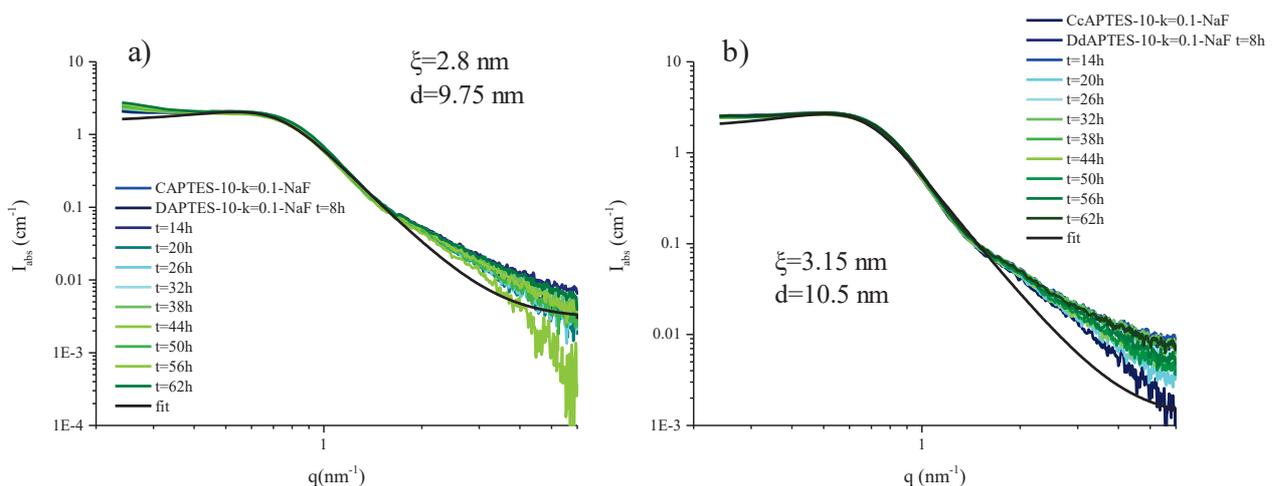
L'ajout d'APTES ne modifie pas la forme générale des courbes SAXS de la microémulsion inverse. De plus sans ou en présence d'APTES, la distance entre les gouttes et le rayon des gouttes augmentent lorsque  $w$  augmente. De plus, les grandeurs caractéristiques,  $\xi$  la taille des gouttes et  $d$  la distance entre les gouttes, augmentent avec l'ajout d'APTES ce qui tendrait à indiquer que l'APTES se place en périphérie ou dans les gouttes d'eau, et mobiliserait plus de tensioactif pour les stabiliser.

### II.3.4. Effet de l'ajout du précurseur de silice

#### II.3.4.1. Effet de la variation en concentration de CuABP

Dans cette partie, nous allons étudier en détail l'effet de la concentration en CuABP, avec l'ajout de TEOS avec et sans NaF à l'aide de quatre échantillons  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ ,  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  (2 mM) et  $Dd_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ ,  $Dd_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  (20 mM). La Figure 61 présente l'évolution au cours du temps de la structure de la microémulsion inverse après l'ajout de TEOS pour deux concentrations différentes en CuABP en présence de NaF. L'ajout de TEOS ne modifie pas l'allure générale des courbes et les paramètres de la microémulsion ( $\xi$  et  $d$ ). Quand la concentration en CuABP augmente, les rayons des gouttes ( $\xi$ ) et les distances entre gouttes ( $d$ ) augmentent. De manière analogue à ce qui a été présenté en partie I, nous remarquons aux petites valeurs de  $q$  l'ébauche d'un pic qui augmente au cours du temps qui pourrait être relié à la présence de particules de silice.

Figure 61 : Spectres SAXS illustrant deux concentrations différentes en CuABP (a) 2 mM et (b) 20 mM pour un  $w=9.73$ .

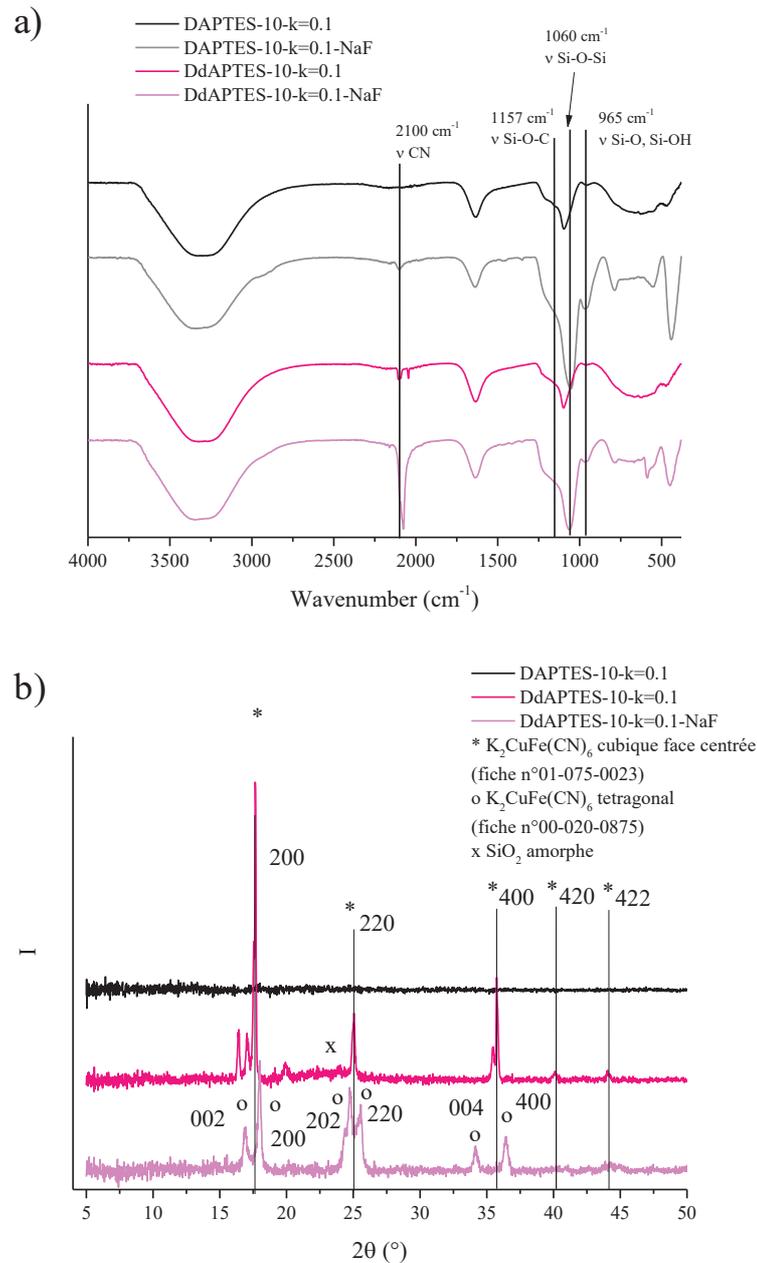


Nous constatons que les faibles concentrations en CuABP (2 mM) favorisent la croissance des objets de grandes tailles attribuées à la silice. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que dans les systèmes concentrés, les gouttes d'eau sont saturées en nanoparticules CuABP et en réactif non consommé, ce qui peut ralentir l'hydrolyse du TEOS et donc finalement la croissance de la silice. Si nous comparons ces résultats à ceux présentés en partie I, Figure 34 b), sans APTES, il semblerait que l'augmentation de l'intensité aux

petites valeurs de  $q$  soit plus prononcée en absence d'APTES. Ce résultat valide le fait que lorsque nous augmentons les concentrations (CuABP) et que nous multiplions le nombre de réactifs intervenant dans la synthèse (CuABP, APTES et autres ligands), l'hydrolyse-condensation de la silice est limitée. Ainsi il semblerait que l'ajout d'APTES ralentisse les cinétiques de condensation de la silice.

Afin de vérifier si la synthèse des NPs CuABP et silice a bien été réalisée pour les quatre échantillons, des analyses par spectroscopie infrarouge et par DRX ont été réalisées. Les résultats sont présentés à la Figure 62.

Figure 62: Spectres infrarouges (a) et diffractogrammes (b) des échantillons  $D_{APTES-10-k=0.1}$  et  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$ .



Les spectres infrarouges présentés à la Figure 62 (a) présentent des bandes larges entre 2800-3700  $\text{cm}^{-1}$  reliées à la vibration d'élongation des liaisons OH de l'eau. La vibration de déformation de la liaison H-O-H à 1630  $\text{cm}^{-1}$  est également présente pour les quatre échantillons.

L'échantillon le moins concentré en CuABP et sans NaF,  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ , ne présente aucun pic relatif à la vibration cyanure sur le spectre infrarouge et le diffractogramme n'a pas pu être effectué par manque de quantité d'échantillon formé. Ainsi le problème de détection du ferrocyanure de cuivre persiste pour des concentrations faibles en CuABP (2 mM),  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ . Par contre, en présence de NaF,  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ , la vibration d'élongation du ferrocyanure  $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Cu}$ <sup>12</sup>, autour de 2100  $\text{cm}^{-1}$  est présente. Ceci indique qu'en présence de NaF, avec un pH moins élevé, les nanoparticules de CuABP sont bien formées et préservées. Les forts pH semblent détruire une partie des CuABP, comme observé précédemment en l'absence d'APTES. Cependant, il est intéressant de noter que le diffractogramme ne présente aucun pic de diffraction pour l'échantillon  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  comme si les faibles concentrations ne permettaient pas de détecter un signal. En infrarouge, les bandes relatives à la silice<sup>19,20</sup> sont présentes pour les deux échantillons avec des intensités plus élevées pour  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ . Nous observons la vibration d'élongation des Si-O-C des motifs  $\text{SiOCH}_3$  à 1157  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration antisymétrique des Si-O-Si à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation des liaisons Si-O, Si-OH à 965  $\text{cm}^{-1}$ . Il semble que la bande à 1060  $\text{cm}^{-1}$  soit plus intense en présence de NaF ce qui confirme l'effet catalytique du NaF sur la polycondensation de la silice. D'autres pics apparaissent sur le spectre correspondant à  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  ; la vibration d'élongation des Si-O des  $\text{SiO}_2$  à 790  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration de déformation des liaisons O-Si-O vers 590  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi l'ajout de NaF et des pH modérés conduisent à une plus grande quantité de silice formée ainsi qu'à une structuration différente de la silice car le catalyseur NaF améliore la polycondensation de la silice.

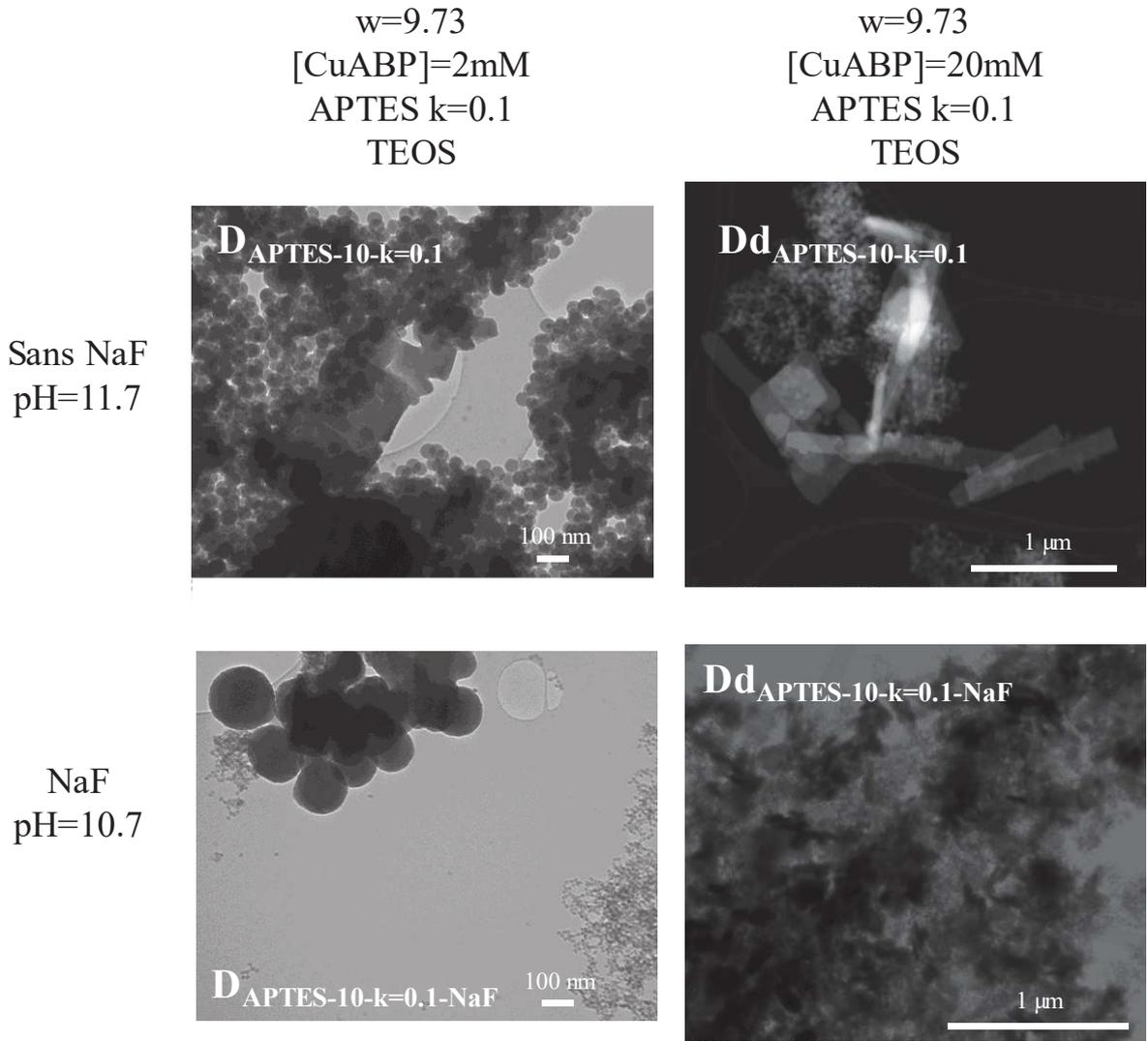
Pour les échantillons plus concentrés en CuABP (20 mM) avec ou sans NaF,  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  et  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ , les spectres infrarouges présentent une bande correspondant à la vibration d'élongation du ferrocyanure  $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Cu}$ , autour de 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Nous remarquons que ce pic est dédoublé entre la vibration de la liaison  $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Cu}$  à 2100  $\text{cm}^{-1}$  et celle à 2040  $\text{cm}^{-1}$  reliée à la vibration d'élongation de  $\text{Fe-C}\equiv\text{N}^-$  pour l'échantillon sans NaF et à un pH plus élevé. Ce phénomène n'est pas du tout visible en présence de NaF et à un pH plus modéré. Ce résultat met en évidence la possibilité que les pH élevés détruisent une partie des ferrocyanures de cuivre formés en découplant les atomes de cuivre du complexe  $\text{Fe-C}\equiv\text{N}^-$ . Ceci conduit à l'apparition de la bande caractéristique à 2040  $\text{cm}^{-1}$ . Puis les bandes caractéristiques de la silice sont bien présentes autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique que l'étape d'hydrolyse condensation de la silice a bien eu lieu avec une concentration en CuABP plus élevée. Les conclusions sont similaires à celles présentées pour une concentration moindre en CuABP, à savoir que l'ajout de NaF et les pH modérés conduisent à une plus grande quantité de silice formée ainsi qu'à une structuration différente de la silice car le catalyseur NaF améliore la polycondensation de la silice.

En ce qui concerne le spectre DRX (Figure 62, (b)) de l'échantillon  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  (plus concentré en CuABP), la bosse de la silice amorphe apparaît vers  $2\theta=24^\circ$  de même que certains pics de diffraction de la structure cubique de CuABP. Il est intéressant de noter que le premier pic de diffraction, relié au plan (200) présente un dédoublement en nombreux petits pics ainsi qu'un autre pic pour  $2\theta=20^\circ$ . Ces pics n'ont pas pu être attribués et correspondent probablement à des impuretés. De plus en présence de NaF,  $D_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$  présente un dédoublement des pics de diffraction reliés à la structure tétragonale de CuABP. Ainsi la présence de NaF conduit à la modification de la structure cristalline des nanoparticules de CuABP.

Finalement, des conditions plus douces (NaF et pH plus faible) pour l'hydrolyse-condensation de la silice, permettent de préserver les NPs CuABP mais aussi d'obtenir de la silice polycondensée. Le seul problème est un probable changement de structure de CuABP en présence de NaF. De plus les échantillons correspondant à une concentration plus faible en CuABP (2 mM) sont difficilement analysables par DRX et spectroscopie infrarouge en mode ATR. Inversement, les échantillons les plus concentrés permettent des analyses faciles qui permettent de conclure à la présence de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et de silice.

A présent que nous avons vérifié que les NPs de CuABP et la silice avait bien été formées, nous allons regarder plus en détail la morphologie des particules synthétisées. Les images TEM et STEM réalisées pour les échantillons développés dans cette partie sont présentées à la Figure 63 (variation de la concentration en CuABP et absence/présence NaF). En absence de NaF, que ce soit pour  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  ( $[\text{CuABP}]=2 \text{ mM}$ ) ou  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ , ( $[\text{CuABP}]=20 \text{ mM}$ ), des particules cubiques, probablement CuABP, coexistent avec des particules sphériques, probablement de la silice.

Figure 63: Images TEM de l'échantillon  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  (colonne gauche) et images STEM de l'échantillon  $Dd_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  (colonne droite).

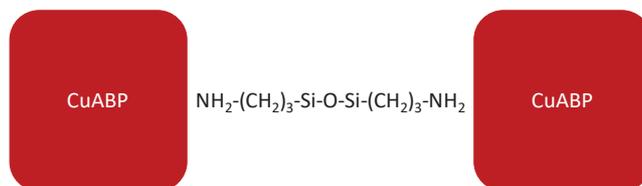


L'image  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  (en haut à gauche) présente des nanoparticules sphériques de tailles homogènes centrées autour de 47 nm. Nous observons également la présence de structures plus grosses et cubiques attribuées aux nanoparticules CuABP d'environ 200 nm de côté. Ici nous constatons une séparation de phase, attribuée à une phase silice et une phase de type ferrocyanures de cuivre. L'APTES ne semble pas apporter dans ces conditions une amélioration dans la synthèse des nanoparticules cœur-coquille. Nous allons maintenant étudier la forme des nanoparticules obtenues dans un même système mais en augmentant la concentration en CuABP donc avec  $Dd_{\text{APTES-10-k=0.1}}$  (Figure 63, en haut à droite). Cette image STEM montre des particules sphériques de petites tailles 40.9 nm donc plus petites que celles de l'échantillon  $D_{\text{APTES-10-k=0.1}}$ . De manière identique, nous remarquons la présence en grande quantité de structures cubiques relatives aux nanoparticules de CuABP. Ces particules présentent des tailles et des formes inhomogènes avec des structures

cubiques, des baguettes pouvant aller de 60 à 900 nm. L'APTES semble favoriser les liens entre les nanoparticules de CuABP pour former des baguettes et des amas.

En effet, l'APTES peut créer des ponts entre les nanoparticules suivant le schéma suivant (Figure 64) qui peut se répéter dans les trois directions de l'espace :

**Figure 64 : Schéma pouvant expliquer les formes particulières des nanoparticules de CuABP.**



A présent, si nous nous intéressons aux mêmes échantillons mais en présence de NaF donc avec un pH plus faible.  $D_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  (en bas à droite) et  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  (en bas à gauche) ne présentent pas les mêmes morphologies. En faible concentration en CuABP, sur l'image  $D_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  aucune particule cubique de grosse taille apparaît mais par contre des petites particules sphériques de 10.6 nm et de très grosses billes sphériques de 170 nm sont présentes. Nous ne savons pas si ces particules sont de la silice ou des ferrocyanures de cuivre ou un mélange des deux. Nous pouvons suspecter qu'il s'agit majoritairement de silice grâce aux analyses chimiques réalisées par la suite. En présence de NaF et avec un pH modéré, la microémulsion ne permet donc pas de faire des particules sphériques de silice de tailles homogènes et les nanoparticules CuABP ne sont pas visibles pour le système à faible concentration en CuABP.

Par contre lorsque nous utilisons le système concentré en CuABP avec du NaF, soit  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  (en bas à droite), l'image STEM correspondante met en évidence l'existence de particules sphériques de très petites tailles autour de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre de tailles variables et souvent sous forme de plaquette d'une centaine de nanomètres. Il est difficile de mesurer le diamètre des particules sphériques mais nous estimons qu'elles sont inférieures à 10 nm. Ainsi nous retrouvons le même résultat que précédemment pour  $D_{APTES-10-k=0.1-NaF}$ , en présence de NaF et à un pH de 10.7. Les nanoparticules de silice sont plus petites avec un pH=10.7 + NaF qu'avec un pH de 11.7. Ensuite la structure cœur-coquille ne semble pas présente dans ces quatre systèmes, pour un  $w=9.73$  fixe, pour des concentrations en CuABP variables (2 et 20 mM) et selon deux conditions de pH car nous observons plutôt une agglomération de petites particules de silice sphériques et des nanoparticules cubiques de CuABP. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 15 pour plus de lisibilité.

**Tableau 15 : Récapitulatif des tailles des particules formées.**

Echantillons	$D_{APTES-10-k=0.1}$	$D_{APTES-10-k=0.1-NaF}$	$Dd_{APTES-10-k=0.1}$	$Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$
<b>Diamètre particules sphériques (nm)</b>	47	10.6 et 170	40.9	<10
<b>Taille des CuABP (nm)</b>	200	x	60 à 900	100

Ainsi dans ces conditions, il n'est pas possible de former des nanoparticules cœur-coquille d'après l'étude de la microscopie électronique et des différentes analyses. La question de la représentativité des images TEM est toujours valable mais dans la mesure du possible, les images sont choisies pour être les plus représentatives possibles.

#### II.3.4.2. *Conclusion intermédiaires*

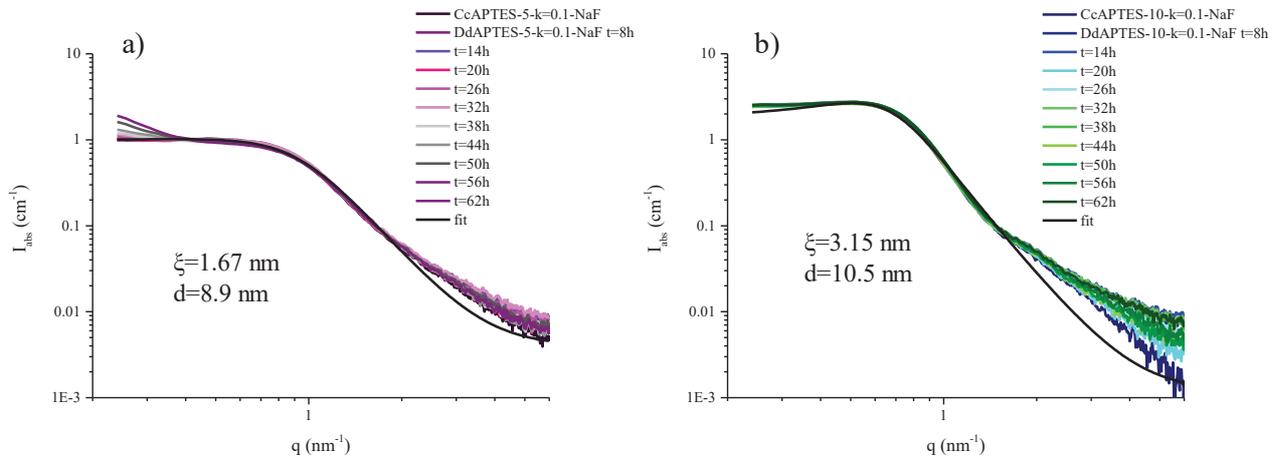
L'augmentation de la concentration en CuABP permet de caractériser plus facilement les nanoparticules formées grâce à des techniques usuelles. Par contre les faibles concentrations en CuABP semblent favoriser la croissance de la silice, de même qu'un pH plus faible en présence de NaF. Les fortes concentrations ont tendance à contraindre le système ce qui entraîne une baisse de la disponibilité des molécules d'eau pour l'étape d'hydrolyse du précurseur de silice. Dans le cas des fortes concentrations, il est possible que la présence de CuABP entraîne une consommation trop importante de l'ammoniaque ce qui a pour effet de pénaliser la catalyse de la réaction de la polycondensation de la silice. De plus, l'ajout d'APTES dans ces conditions ne permet pas de synthétiser des nanoparticules cœur-coquille.

#### II.3.4.3. *Effet de la variation de la concentration en eau (w) en présence de TEOS*

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la concentration en eau ( $w=4.87$  et  $9.73$ ) pour une concentration en CuABP fixée ( $20$  mM) avec les échantillons  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$  et  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$ . De plus, nous allons comparer ces systèmes sans NaF,  $pH=11.7$  avec ceux qui en contiennent,  $pH=10.7$  ( $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$  et  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$ ).

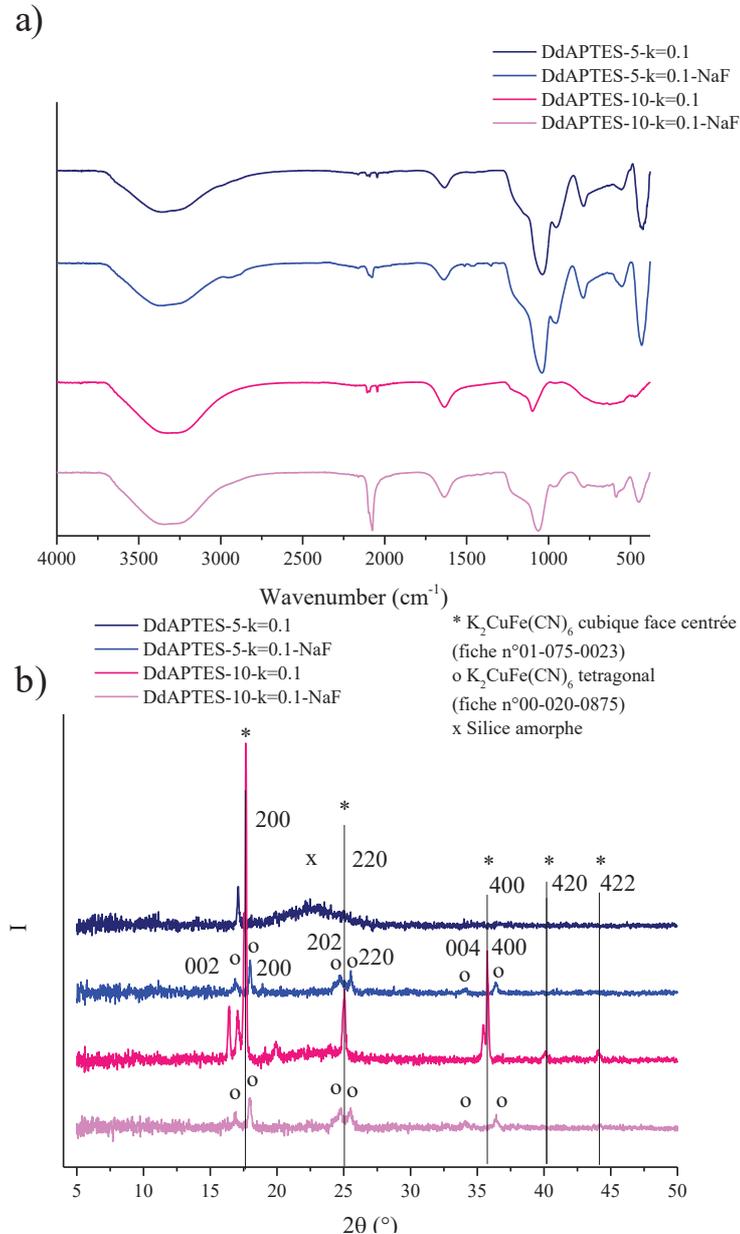
Les spectres SAXS des échantillons  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$  ( $w=4.87$ ) et  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  ( $w=9.73$ ) sont présentés à la Figure 65. Quand la teneur en eau ( $w$ ) augmente, le rayon des gouttes ( $\xi$ ) augmente de même que la distance entre les gouttes. Ces résultats ont déjà été observés dans les autres systèmes (Partie II.3.3). L'ajout de silice dans ces systèmes a conduit à l'apparition d'un pic aux plus petits  $q$ . L'émergence de ce pic est à mettre en relation avec l'apparition de particules de silice. L'intensité de ce pic augmente au cours du temps, ce qui signifie que le nombre de particules de silice augmente également au cours du temps. A présent si nous nous concentrons sur l'influence du  $w$ , nous constatons que ce pic est plus intense pour l'échantillon  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$  soit pour le  $w$  le plus faible. Ainsi le  $w$  le plus faible, soit une quantité d'eau moindre, favorise la croissance de la silice. Ceci peut être dû au fait que le pH est légèrement plus élevé dans ces conditions puisque nous rajoutons toujours la même quantité d'ammoniaque quel que soit la teneur en eau de la microémulsion.

Figure 65 : Spectres SAXS des échantillons  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$  et  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$ .



Les nanoparticules  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$ ,  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$ ,  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$ ,  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$  obtenues à l'aide de la microémulsion inverse et d'APTES ont été caractérisées à l'aide de l'infrarouge et de la DRX (Figure 66). Dans les spectres infrarouges correspondant à ces NPs, nous repérons la vibration d'élongation des liaisons OH de l'eau entre  $2800-3700\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la vibration de déformation de la liaison H-O-H à  $1630\text{ cm}^{-1}$ . La bande correspondant à la vibration d'élongation du ferrocyanure de métaux de transition Fe-C≡N-Cu<sup>12</sup> est présente autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$  pour les quatre échantillons, quel que soit le w avec ou sans NaF. Par contre en absence de NaF, la vibration d'élongation de la liaison Fe-C≡N-Cu est dédoublée entre  $2100\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison Fe-C≡N-Cu et  $2040\text{ cm}^{-1}$ , relié à la vibration d'élongation de Fe-C≡N. Il est possible que les pH élevés, et donc en absence de NaF, détruisent une partie des ferrocyanures de cuivre formés conduisant à une quantité plus importante de  $K_4Fe(CN)_6$ , comme déjà observé dans les systèmes précédents

Figure 66 : Spectres infrarouges (a) et diffractogrammes (b) des échantillons  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$  et  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$ .



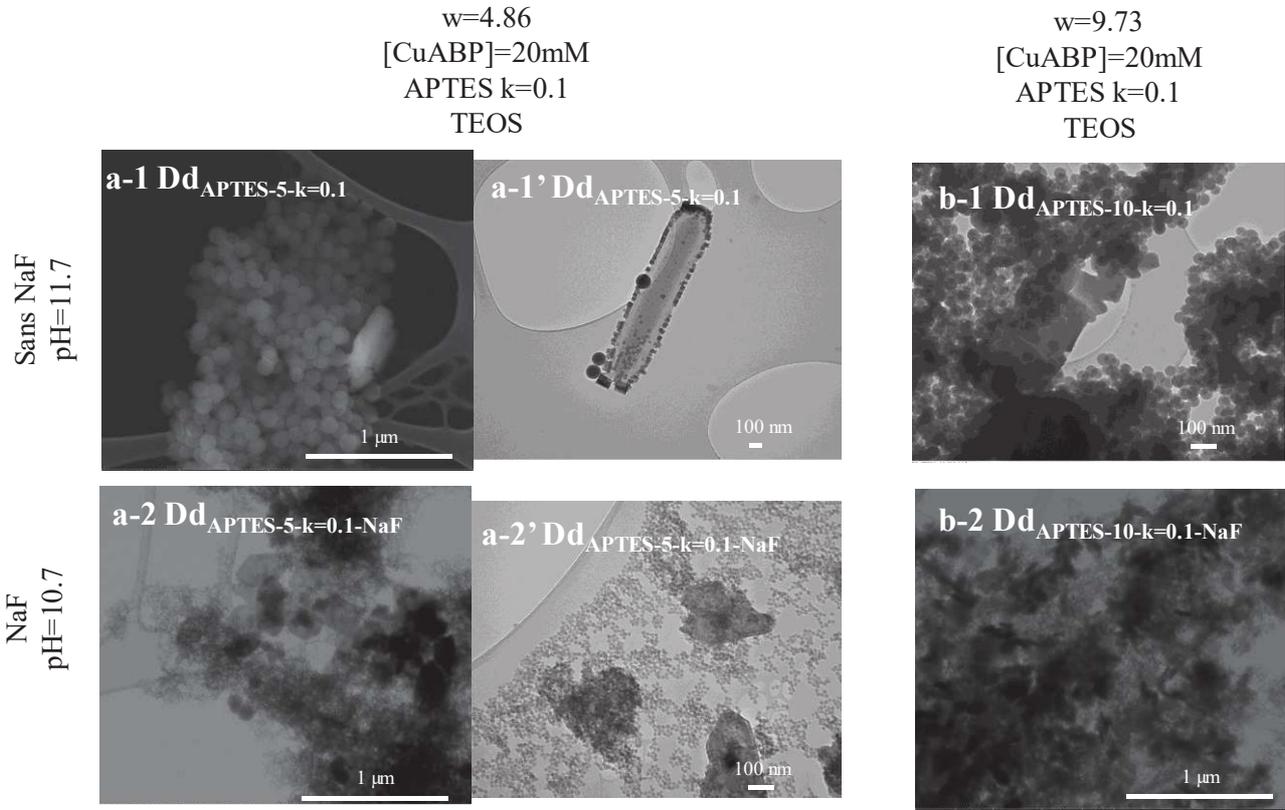
Les bandes relatives à la silice<sup>19,20</sup> sont également présentes pour l'ensemble des échantillons avec la vibration d'élongation des Si-O-C des motifs SiOCH<sub>3</sub> à 1157 cm<sup>-1</sup>, la vibration antisymétrique des Si-O-Si à 1060 cm<sup>-1</sup> et la vibration d'élongation des liaisons Si-O, Si-OH à 965 cm<sup>-1</sup>. D'autres pics apparaissent sur les spectres correspondant à  $w=4.87$  avec et sans NaF ( $Dd_{APTES-5-k=0.1}$  et  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$ ); la vibration d'élongation des Si-O des SiO<sub>2</sub> à 790 cm<sup>-1</sup> et la vibration de déformation des liaisons O-Si-O vers 590 cm<sup>-1</sup>. Ainsi un  $w$  égal à 4.87 conduit à une plus grande quantité de silice formée ainsi qu'à une structuration différente de la silice. Ainsi, un  $w$  de 4.87 favorise l'hydrolyse-condensation de la silice. Ce résultat avait déjà été mis en évidence grâce au SAXS. De plus le pic de la silice est aussi plus structuré pour le  $w$  le plus élevé en présence de NaF,  $Dd_{APTES-10-k=0.1-NaF}$ , ce que nous n'observons pas en absence de NaF. Ce cas illustre

parfaitement le rôle du NaF et d'un pH modéré dans l'hydrolyse-condensation de la silice comme vu précédemment.

Les diffractogrammes  $D_{d_{\text{APTES-5-k=0.1}}}$  et  $D_{d_{\text{APTES-10-k=0.1}}}$  présentés à la Figure 66 présentent une bosse liée à la silice amorphe ( $2\theta=23^\circ$ ) ce qui n'est pas le cas pour les deux autres échantillons synthétisés avec du NaF. Ce résultat est quelque peu en contradiction avec les résultats de la spectroscopie infrarouge. Il est possible que lors de la soustraction du bruit de fond, la faible intensité de la silice des échantillons avec NaF ait disparu. Les pics de diffraction liés à la structure cubique des CuABP sont quasi inexistantes pour le  $w$  le plus faible ( $D_{d_{\text{APTES-5-k=0.1}}}$ ) et sont un peu plus visibles pour un  $w$  plus élevé ( $D_{d_{\text{APTES-10-k=0.1}}}$ ). Ce résultat n'est pas étonnant, en augmentant le  $w$  nous augmentons aussi la quantité de CuABP dans le système ainsi ils sont plus facilement détectables par les appareils de mesure. De plus le diffractogramme de  $D_{d_{\text{APTES-10-k=0.1}}}$  présente des pics fins non attribuables aux nanoparticules CuABP. Il se peut que ces pics fins soient liés à des impuretés. De plus en présence de NaF,  $D_{d_{\text{APTES-5-k=0.1-NaF}}}$  et  $D_{d_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}}$  présentent un dédoublement des pics de diffraction reliés à la structure tétragonale de CuABP. Ainsi la présence de NaF conduit probablement à la formation d'un autre type de CuABP qui pourrait peut-être s'expliquer par un échange entre le potassium initialement présent et le sodium amené par NaF. Nous avons déjà observé ce phénomène dans le paragraphe précédent. Ces résultats confortent l'idée d'un changement de structure des NPs CuABP de cubique à tétragonal en présence de NaF.

Ces deux analyses chimiques semblent indiquer que les éléments attendus sont bien présents cependant à cause des faibles quantités obtenues, certaines mesures sont difficiles à interpréter. De plus les mesures DRX font apparaître des dédoublements de pics qui ne correspondent pas tout à fait à la structure cubique face centrées si connue des ferrocyanures de cuivre. Nous suspectons un réarrangement un peu différent en présence de NaF mais la littérature n'en fait pas mention. A présent nous allons étudier la morphologie des nanoparticules formées pour deux différents  $w$ , avec ou sans NaF (voir Figure 67).

Figure 67 : (a-1) image STEM et (a-1', a-2 et a-2') images TEM de l'échantillon  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$  sans et avec NaF. (b-1) et (b-2) images TEM de l'échantillon  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$  sans et avec NaF.



Pour un  $w$  égal à 4.87 et sans NaF, l'image (a-1  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$ ) montre des particules sphériques de grande taille 112 nm accolées à un amas de nanoparticules de CuABP d'environ 600 nm de longueur. Ainsi sans NaF et avec un faible  $w$ , des particules de silice sphériques de grande taille, d'une centaine de nanomètres sont formées. L'image (a-1'  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$ ) présente un autre type de structure qui a pu être synthétisé dans ces conditions. Il s'agit d'une nanoparticule de silice ovoïde (1500 x 300 nm) décorée de petites nanoparticules cubiques de ferrocyanures de cuivre (35 nm de côté environ).

Le pH étant assez élevé, nous supposons que la réaction d'hydrolyse-condensation de la silice est très rapide favorisant l'apparition de grande structure de silice. Puis l'APTES intervient en créant un lien entre les nanoparticules de CuABP et la silice comme nous nous y attendions. Ainsi au lieu d'avoir des nanoparticules cœur de CuABP et coquille de silice, nous obtenons un cœur de silice et une couronne de ferrocyanure de cuivre.

Nous allons maintenant étudier la forme des nanoparticules  $Dd_{APTES-10-k=0.1}$  (Figure 67, images b-1), avec une teneur en eau plus élevée que pour l'échantillon précédent. Cette image STEM montre des particules sphériques de petites tailles 40.9 nm donc plus petites que celles mesurées pour l'échantillon  $Dd_{APTES-5-k=0.1}$  (image a-1). De manière identique, nous remarquons la présence en grande quantité de structures cubiques relatives aux nanoparticules de CuABP. Ces particules présentent des tailles et des formes inhomogènes avec

des structures cubiques, des baguettes pouvant aller de 60 à 900 nm. L'APTES semble favoriser les liens entre les nanoparticules de CuABP pour former des baguettes et des amas. Ainsi l'augmentation du  $w$ , en absence de NaF, conduit à la formation de nanoparticules sphériques de silice de plus petite taille. Cela est plutôt contre intuitif et cela indique surtout que les gouttes d'eau en tant que nano réacteurs ne contraignent pas la taille des particules finalement formées.

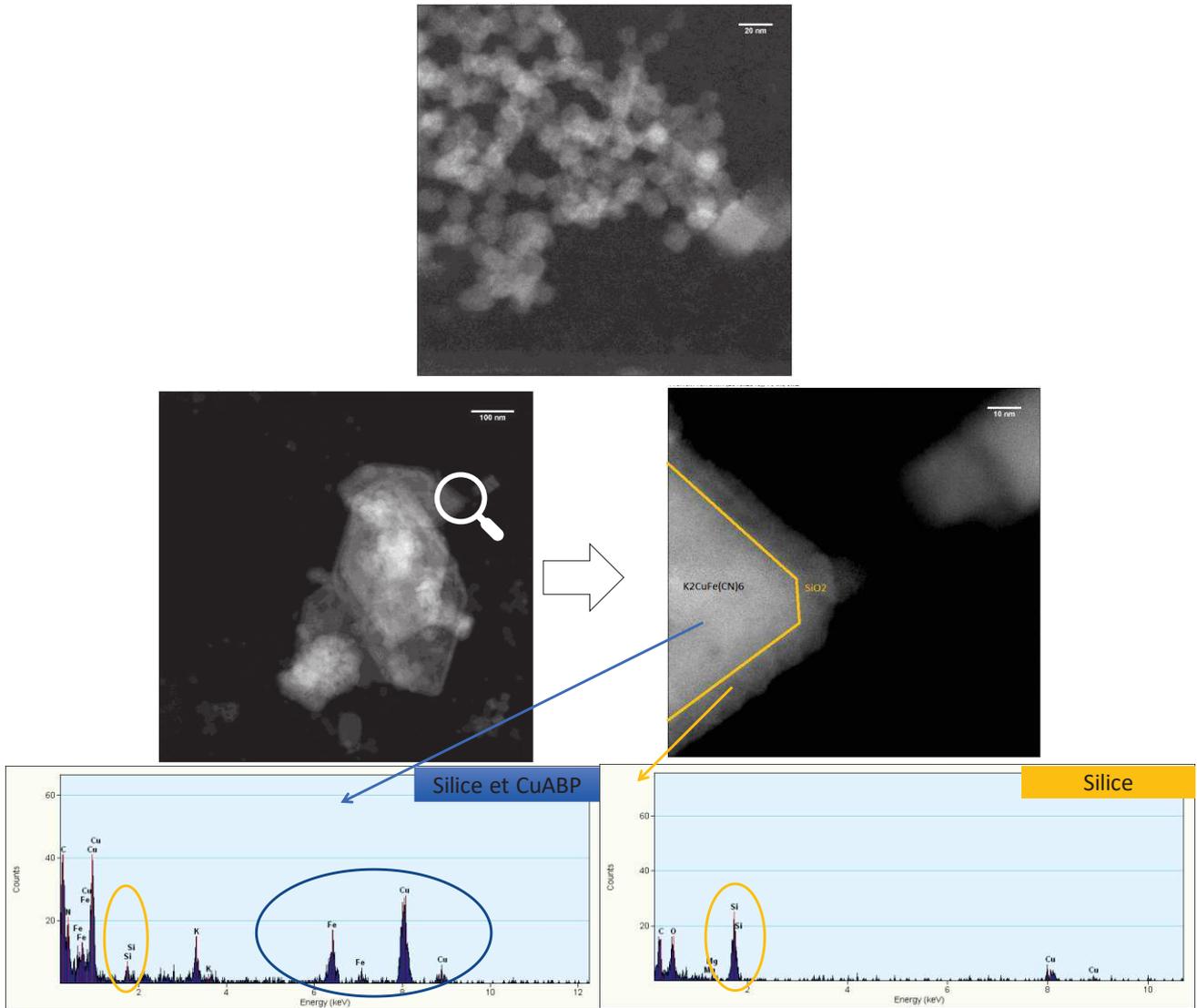
Par contre en considérant le système précédent en abaissant le  $\text{pH}=10.7$  et en rajoutant du NaF (image b-2  $\text{Dd}_{\text{APTES-10-k=0.1-NaF}}$ ), il apparaît que les particules sphériques sont toujours présentes mais qu'elles sont très petites et qu'elles englobent des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre de tailles variables et souvent sous forme de plaquette d'une centaine de nanomètres. Il est difficile de mesurer le diamètre des particules sphériques mais nous estimons qu'elles sont inférieures à 10 nm. Ainsi les résultats sont similaires à ceux des systèmes précédents, où en présence de NaF et à un  $\text{pH}$  de 10.7, les nanoparticules de silice formées sont plus petites qu'avec un  $\text{pH}$  de 11.7. Ensuite la structure cœur-coquille ne semble pas présente dans ce système car nous observons plutôt une agglomération de petites particules de silice sphériques et de nanoparticules cubiques de CuABP. Ainsi dans ces conditions, il n'est pas possible de former des nanoparticules cœur-coquille.

A présent, intéressons-nous à l'échantillon  $\text{Dd}_{\text{APTES-5-k=0.1-NaF}}$ ,  $w=4.87$  avec du NaF. Il s'agit des images (a-2) et (a-2') de la Figure 67. Plusieurs structures sont présentes :

- Des particules sphériques de 12 nm de diamètre correspondant probablement à de la silice.
- Des particules de forme hexagonale (300 x 150 nm) et cubique (70 nm de côté), sans doute les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre avec autour de ces dernières comme une fine couche de silice.

Ce résultat a fait l'objet d'autres analyses, présentées à la Figure 68, afin de confirmer la présence de la coquille de silice. Ces images font apparaître une coquille d'environ 6.7 nm qui s'avère être de la silice d'après l'analyse EDX. La nature du centre de la particule a été confirmée à l'aide de l'EDX qui révèle la présence de ferrocyanure de cuivre et de silice. Ainsi pour une concentration en CuABP de 20 mM, pour  $w=4.87$ , en présence de NaF avec un  $\text{pH}=10.7$  et avec de l'APTES, des nanoparticules cœur-coquille sont formées. L'APTES joue bien le rôle de lien entre le ferrocyanure de cuivre et la silice.

Figure 68 : Images HRTEM de la synthèse  $Dd_{APTES-5-k=0.1-NaF}$ ,  $w=4.87$ ,  $[CuABP]=20mM$ ,  $APTES k=0.1$ ,  $pH=10.7$ ,  $NaF$  auxquelles sont associées l'analyse EDX de certaines nanoparticules.



### II.3.5. Conclusions sur l'APTES

Dans ce cas présent, l'APTES semble jouer le rôle pour lequel nous l'avons choisi en permettant de faire croître une coquille de silice autour des nanoparticules de CuABP. Cependant, il est important de préciser que la microémulsion inverse permet la synthèse de deux types d'objets ; des billes sphériques de silice mais aussi des nanoparticules cœur-coquille. Des particules de CuABP sans silice n'ont pas été observées toutefois cela reste une possibilité. Ce résultat met de nouveau en évidence une séparation de phase entre les NPs CuABP et la silice au sein de la microémulsion inverse. Un récapitulatif des tailles des nanoparticules formées est présenté dans le Tableau 16. Ainsi le problème de démixtion apparaît toujours, ce qui signifie que les gouttes ne contiennent pas réellement les nanoparticules de CuABP. Il semblerait que la croissance de ces particules ne soit pas contrôlée par la microémulsion et que les particules tendent toujours à être plus grosses malgré la microémulsion. Ainsi cette méthode n'apporte par toutes les solutions pour construire des nanoparticules

cœur-coquille, ce qui nous pousse à changer de type de microémulsion pour stabiliser efficacement les nanoparticules de CuABP dans les gouttes de la microémulsion. Pour ce faire nous allons utiliser un autre type de tensioactif « stabilisateur » de la microémulsion.

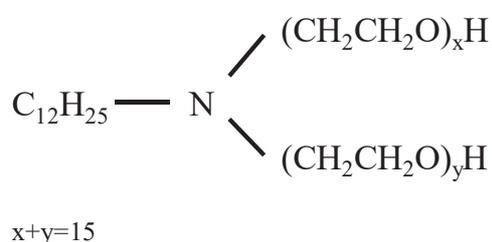
**Tableau 16 : Récapitulatif des tailles de particules formées.**

Echantillons	Dd <sub>APTES-5-k=0.1</sub>	Dd <sub>APTES-5-k=0.1-NaF</sub>	Dd <sub>APTES-10-k=0.1</sub>	Dd <sub>APTES-10-k=0.1-NaF</sub>
<b>Diamètre particules sphériques (nm)</b>	112	12	40.9	<10
<b>Taille des CuABP (nm)</b>	600	300x150	60 à 900	100
<b>NPs cœur coquille</b>	non	oui	non	non

### III. UTILISATION D'UN TENSIOACTIF STABILISATEUR

Les parties I et II nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes : la microémulsion inverse à base de Triton X-100 ne permet pas de stabiliser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à l'intérieur des gouttes d'eau. Ainsi lors de l'ajout du précurseur de silice, nous assistons à une séparation de phase et à la formation de billes de silice d'un côté et de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre de l'autre. Nous avons tenté de forcer l'attraction entre la silice et le ferrocyanure de cuivre en utilisant un ligand aminosilicaté (APTES). Dans des conditions bien particulières de synthèse et avec de l'APTES nous parvenons à recouvrir les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre d'une fine couche de silice. Cependant une séparation de phase est toujours présente nous laissant penser que la microémulsion à base de Triton X-100 n'est pas adaptée. Ainsi nous avons décidé d'employer un autre tensioactif avec un groupement aminé afin de stabiliser directement les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre dans les gouttes. Après quelques recherches, notre choix s'est porté sur l'Ethomeen C/25 qui est très employé dans l'industrie et plus particulièrement dans le nettoyage des œuvres d'art. La formule chimique semi-développée de cette molécule est présentée à la Figure 69.

**Figure 69 : Formule semi-développée de l'Ethomeen C/25.**



Cette molécule possède une longue chaîne carbonée apolaire (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), une tête polaire composée de deux chaînes avec des éthers ((CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H) et un groupement amine tertiaire pouvant interagir avec les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Le pKa de cette molécule est de pKa=8.1, ce qui signifie que pour

un pH > 8.1, la forme N-R<sub>3</sub> sera majoritaire. Pour un pH < 8.1, la forme acide H-N<sup>+</sup>-R<sub>3</sub> sera prépondérante et pourra, par attraction électrostatique, se placer autour des nanoparticules CuABP<sup>1</sup>.

La littérature n'est pas très abondante concernant ce tensioactif c'est pourquoi nous avons choisi de garder le protocole utilisé pour la synthèse de microémulsions à base de Triton X-100 en remplaçant la moitié de la quantité molaire en Triton X-100 par de l'Ethomeen. Soit :

$$n(\text{TX-100})_{\text{seul}} = n(\text{TX-100}) + n(\text{Ethomeen}) \quad (\text{eq. 2.6})$$

$$\text{avec } n(\text{TX-100}) = n(\text{Ethomeen}) = 1/2 n(\text{TX-100})_{\text{seul}} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Puis nous procédons de la même manière que pour le Triton X-100 seul en ajoutant du cyclohexane et de l'hexanol pour former la microémulsion inverse. La synthèse des nanoparticules de CuABP est également réalisée in situ en utilisant deux microémulsions contenant chacune un des réactifs (émulsion de type A et de type B, comme précédemment). Deux conditions de pH ont été testées, en milieu neutre (pH=7) et en milieu basique (pH=10) afin d'en étudier les évolutions (microémulsion de type C).

Finalement l'étape d'hydrolyse-condensation de la silice a été réalisée en milieu basique (NH<sub>4</sub>OH) avec l'ajout du précurseur de silice (TEOS) (microémulsion de type D). L'ensemble de ces synthèses pourra être comparée avec le système de référence constitué uniquement d'eau. Le Tableau 17 regroupe l'ensemble des échantillons présentés dans cette partie.

**Tableau 17 : Récapitulatif des échantillons présentés dans la partie avec l'Ethomeen.**

Echantillons	[CuABP] mM	w	V(NH <sub>4</sub> OH) mL	pH	V(TEOS) mL
<b>Ceau-Eth-10-pH=7</b>	x	9.73	0	7	x
<b>Ceau-Eth-10-pH=11</b>	x	9.73	0.06	11	x
<b>Deau-Eth-10-pH=11</b>	x	9.73	0.06	11	0.1
<b>C-Eth-10-pH=7</b>	5	9.73	0	7	x
<b>C-Eth-10-pH=11</b>	5	9.73	0.06	11	x
<b>D-Eth-10-pH=11</b>	5	9.73	0.06	11	0.1

---

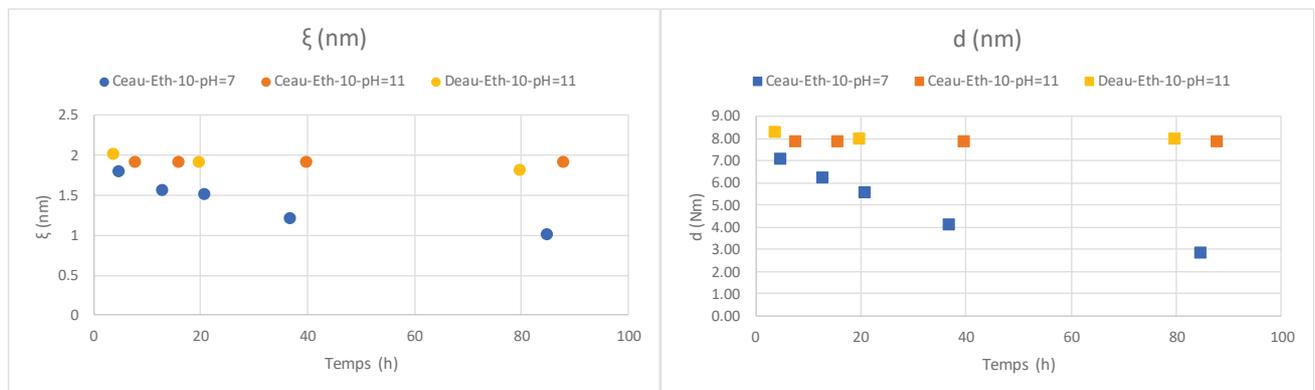
<sup>1</sup> Résultats non publiés de l'équipe de recherche LIIA/ICSM par Olivier Diat, Pierre Bauduin et Cyril Micheau.

### III.1. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 avec de l'eau

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à un système simplifié avec seulement de l'eau et  $w=9.73$ , pour deux conditions de pH (pH=7, Ceau-Eth-10-pH=7 et pH=11, Ceau-Eth-10-pH=11) puis en ajoutant le précurseur de silice (Deau-Eth-10-pH=11).

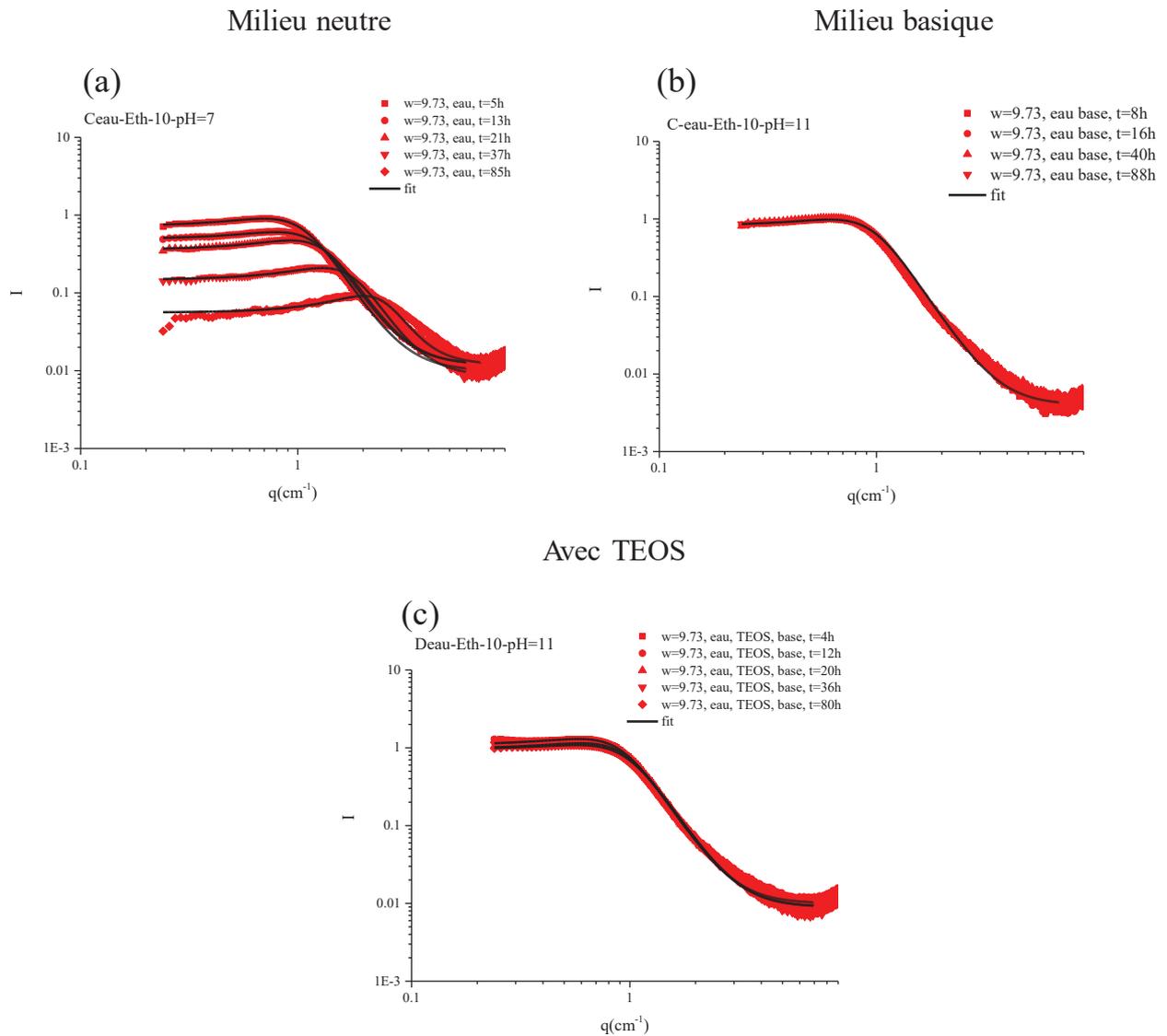
Les résultats de la diffusion des rayons X sont présentés à la Figure 71 pour ces trois systèmes. L'échantillon Ceau-Eth-10-pH=7 (spectre (a)) évolue au cours du temps, comme le montre la chute des intensités. Ces courbes ont été simulées à l'aide de la méthode Teubner et Strey<sup>10</sup> présentée auparavant, ce qui permet de déterminer le rayon des gouttes ( $\xi$ ) et la distance entre les gouttes ( $d$ ). Les résultats des simulations sont présentés dans la Figure 70.

Figure 70 : Paramètres de simulation issus des spectres SAXS des échantillons Ceau-Eth-10-pH=7, Ceau-Eth-10-pH=11 et Deau-Eth-10-pH=11. ( $\xi$  représente le rayon des gouttes et  $d$  la distance entre les gouttes).



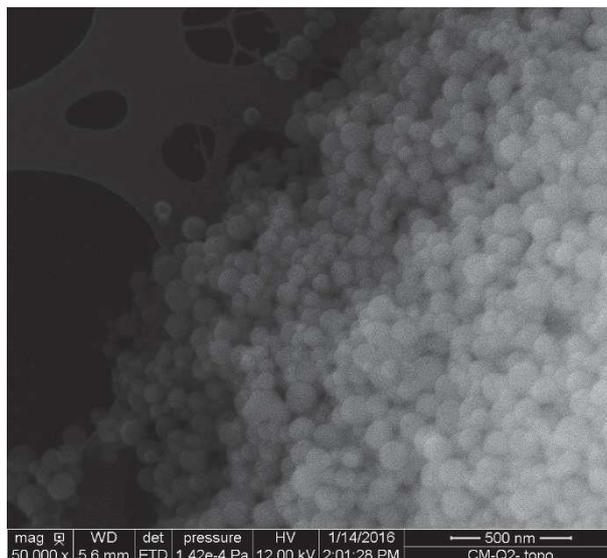
Au cours du temps, l'échantillon Ceau-Eth-10-pH=7 présente des rayons de gouttes d'eau et des distances entre les gouttes qui diminuent de taille. Ces résultats indiquent que la microémulsion n'est pas stable à pH=7. Par contre pour un pH plus basique pH=11, le spectre SAXS Ceau-Eth-10-pH=11 n'évolue pas au cours du temps et la taille des gouttes,  $\xi=2$  nm, et la distance entre les gouttes,  $d=8$  nm, ne changent pas. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont approximativement les mêmes que celles trouvées pour le système TX-100 seul (Figure 32). Ainsi l'ajout d'Ethomeen ne semble pas modifier énormément la structure de la microémulsion inverse. Puis lorsque le précurseur de silice est ajouté, spectre Deau-Eth-10-pH=11, en condition basique pour favoriser l'hydrolyse-condensation de la silice, la microémulsion est stable au cours du temps. Les paramètres de simulation  $\xi$  et  $d$  sont identiques pour les échantillons Ceau-Eth-10-pH=11 et Deau-Eth-10-pH=11. Ainsi l'ajout du précurseur de silice ne modifie pas la microémulsion. Contrairement à ce que nous avons observé précédemment pour le système Triton X-100 et avec l'APTES lors de la croissance de la silice, aucun pic n'apparaît aux petits  $q$ . Cette remarque peut nous porter à croire que la silice n'a pas bien polycondensé ou bien que les objets formés sont trop gros pour être observés au SAXS. La microscopie électronique va nous permettre de vérifier cela (Figure 72).

Figure 71 : Spectres SAXS expérimentaux et simulés du système Ethomeen/TX-100 en présence d'eau pour différentes conditions de pH (a et b) et avec l'ajout de TEOS (c).



Sur le cliché de l'échantillon Deau-Eth-10-pH=7 représenté sur la Figure 72, une multitude de nanoparticules sphériques de silice de tailles variables allant de 50 à 130 nm est observée. Ces tailles sont trop importantes pour pouvoir être observées au SAXS disponible à l'ICSM. Ainsi la microémulsion à base de TX-100 et d'Ethomeen permet de synthétiser des nanoparticules de silice même si cela n'est pas visible sur le spectre SAXS (Figure 71, spectre (c)).

Figure 72 : Image STEM de l'échantillon Deau-Eth-10-pH=7.

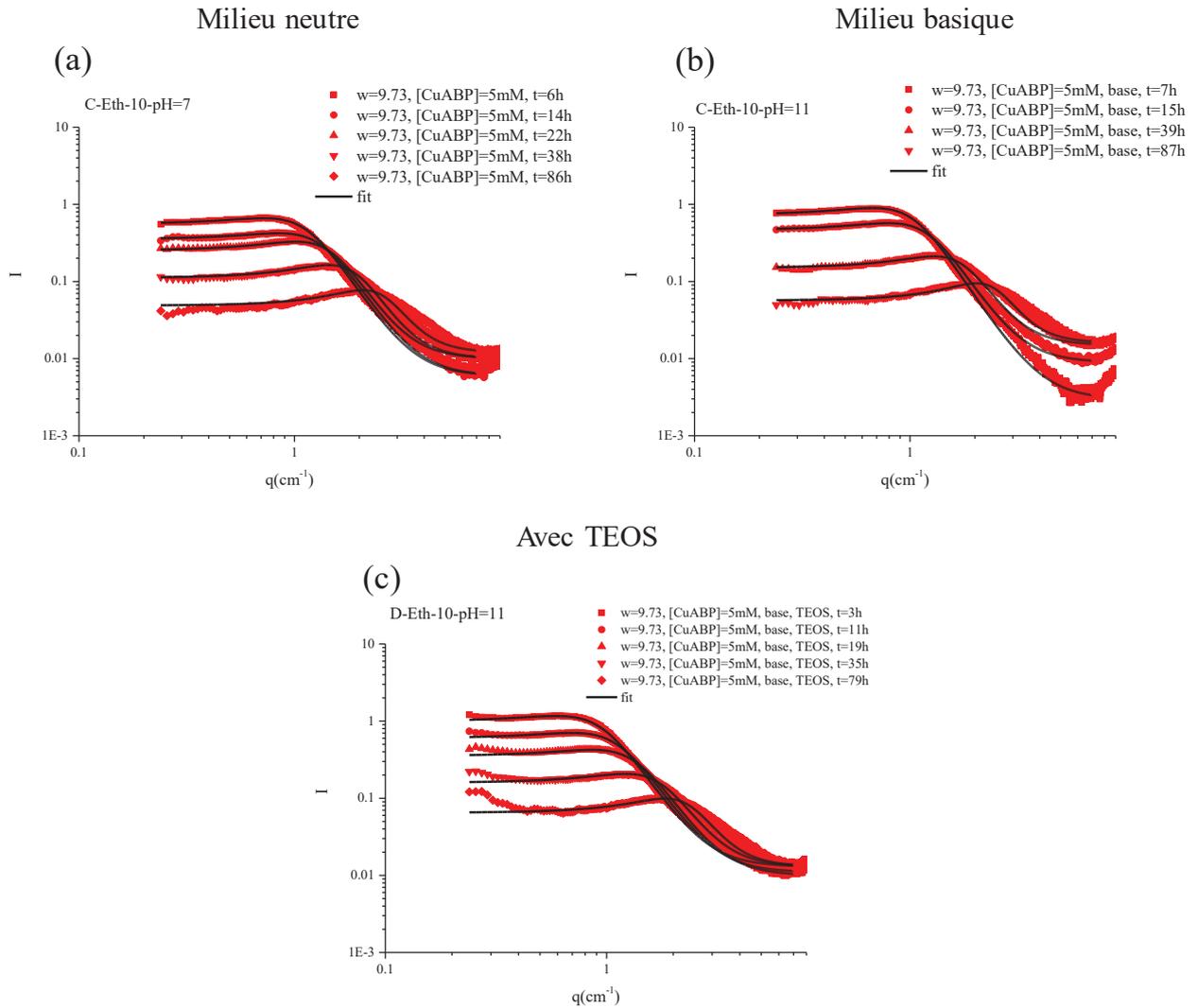


### III.2. Etude du système Ethomeen/ Triton X-100 en présence de nanoparticules CuABP

Après avoir étudié des systèmes simplifiés à base d'eau, des systèmes présentant des nanoparticules CuABP directement dans la microémulsion ( $w=9.73$ ) sont étudiés. La Figure 73 regroupe les courbes SAXS des microémulsions contenant les NPs CuABP selon différentes conditions de pH (C-Eth-10-pH=7 et C-Eth-10-pH=11) et durant la croissance de la silice (D-Eth-10-pH=11).

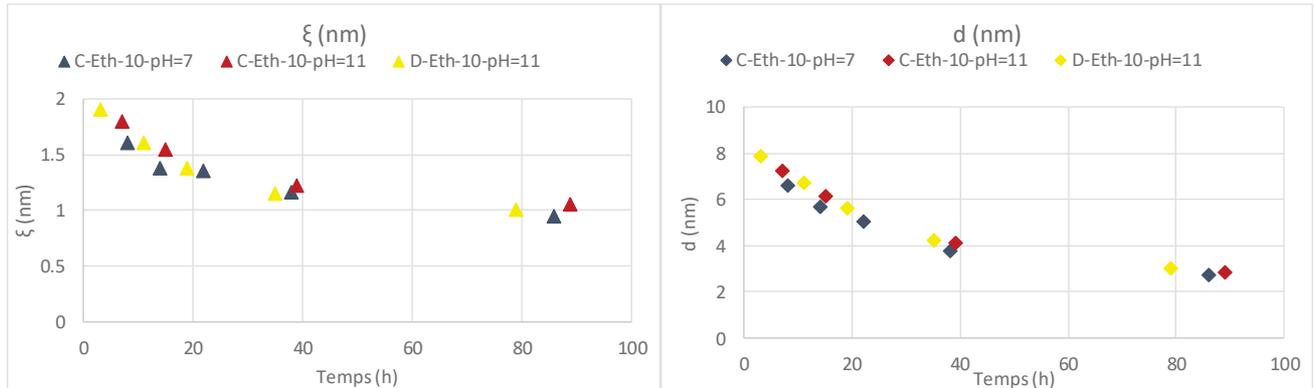
Les trois spectres SAXS des échantillons avec des NPs CuABP de la Figure 73 évoluent au cours du temps quel que soit les conditions de pH et avec de la silice. Les courbes expérimentales ont été simulées à l'aide de la méthode Teubner et Strey<sup>10</sup>. Les paramètres d'ajustement sont présentés à la Figure 74. Pour les trois échantillons, le rayon des gouttes ( $\xi$ ) décroît au cours du temps de 2 nm à 1 nm et les gouttes d'eau se rapprochent. Au départ elles sont éloignées de 8 nm et elles se rapprochent jusqu'à 3 nm. Ces résultats montrent que la microémulsion n'est pas stable au cours du temps. Une séparation de phase apparaît ; les gouttes d'eau se vident et se rapprochent pour former une phase contenant seulement de l'eau qui coexiste avec une phase microémulsion inverse. Les microémulsions des échantillons C-Eth-10-pH=7, C-Eth-10-pH=11 et D-Eth-10-pH=11, ne sont pas stables même en condition basique alors que ce n'était pas le cas dans le système simplifié à base d'eau. Ainsi la présence de NPs CuABP semble favoriser la déstabilisation de la microémulsion. Il est possible que dans le cas de C-Eth-10-pH=11, l'amine de l'Ethomeen complexe une partie des ferrocyanures de cuivre. Ainsi l'Ethomeen originellement présent autour des gouttes d'eau, part pour complexer les NPs CuABP conduisant à une déstabilisation de la microémulsion.

Figure 73 : Spectres SAXS des échantillons C-Eth-10-pH=7, C-Eth-10-pH=11 et D-Eth-10-pH=11.



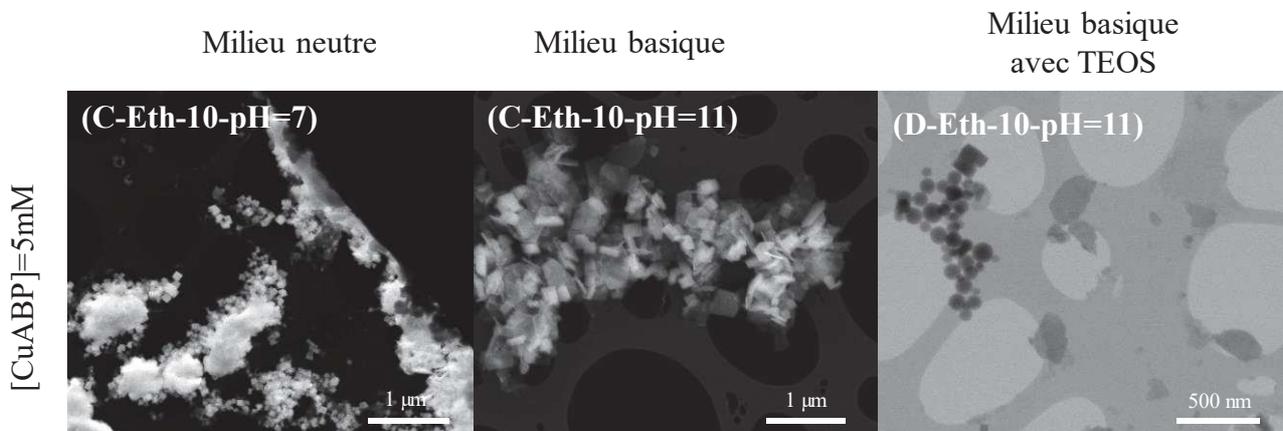
Les courbes SAXS de D-Eth-10-pH=11 donc en présence du précurseur de silice montrent l'ébauche d'un pic pour les plus petits  $q$  au cours du temps. Ceci est à mettre à relation avec l'apparition et la croissance de NPs de silice. Ainsi le système Ethomeen/TX-100 ne stabilise peut-être pas les NPs CuABP mais la croissance de la silice a bien lieu dans des conditions basiques. L'étude des particules formées par microscopie électronique, nous permettra de conclure sur la stabilisation des NPS CuABP ainsi que sur la présence de la silice (Figure 75).

Figure 74 : Paramètres de simulation issus des spectres SAXS des échantillons C-Eth-10-pH=7, C-Eth-10-pH=11 et D-Eth-10-pH=7. ( $\xi$  représente le rayon des gouttes et  $d$  la distance entre les gouttes).



L'image STEM correspondant à l'échantillon contenant des NPs de ferrocyanure de cuivre à pH=7, C-Eth-10-pH=7 montre des nanoparticules cubiques d'environ 80 nm engluées dans une matrice, probablement des restes de tensioactifs. Ainsi l'Ethomeen semble avoir un effet structurant sur la forme et la taille des NPs CuABP formées car nous n'observons pas ce genre de morphologie avec le TX-100 seul.

Figure 75 : Images STEM des NPs CuABP réalisés dans la microémulsion inverse Ethomeen/TX-100 (C-Eth-10-pH=7 et C-Eth-10-pH=11) et aussi en présence de silice (D-Eth-10-pH=11).



L'amine de l'Ethomeen semble bien se lier au ferrocyanure de cuivre comme nous le souhaitons. A présent si nous nous intéressons au même échantillon mais en milieu basique, C-Eth-10-pH=11, nous constatons que des particules cubiques sont toujours présentes mais avec des tailles plus importantes et variables (de 100 à 400 nm). De plus, elles ne sont pas toujours parfaitement cubiques, ce qui indiquerait que l'Ethomeen en condition basique permet un moins bon contrôle de la taille et de la forme des particules. Il est également possible qu'un pH basique conduise à la destruction d'une partie des ferrocyanures de cuivre et majoritairement à celle des

plus petites. Ensuite quand la silice est ajoutée au système précédent, nous remarquons la présence de plusieurs formes (image (D-Eth-10-pH=11)) :

- Des sphères de tailles variables (50 à 100 nm) attribuées à de la silice.
- Des formes plus facettées reliées aux nanoparticules de ferrocyanures de cuivre de tailles supérieures à 200 nm. La forme des NPs de ferrocyanure de cuivre est d'ailleurs très différente de la structure cubique habituellement rencontrée.

En aucun cas, nous n'observons une fine couche de silice recouvrant les nanoparticules de CuABP. Ainsi l'ajout d'un tensioactif aminé ne permet pas de mieux stabiliser les nanoparticules de CuABP à l'intérieur des gouttes et de former une fine couche de silice autour.

L'utilisation d'un tensioactif aminé Ethomeen avec le tensioactif non ionique TX-100 conduit à des microémulsions instables en présence de NPs CuABP et ce quel que soit le pH. Ce système est par contre plus stable avec de l'eau en milieu basique. La microscopie électronique a permis de déterminer que l'Ethomeen avait un effet structurant sur les NPs CuABP formées mais ne permettait pas de favoriser l'accroche de la silice. Ainsi des nanoparticules cœur-coquille n'ont pas pu être synthétisées avec cette procédure.

## **CONCLUSION**

Le Chapitre 2 avait pour but la synthèse des nanoparticules de type cœur-coquille avec un cœur de CuABP et une coquille de silice à l'aide d'une microémulsion inverse. Une microémulsion classique à base de Triton X-100 a été choisie pour débiter les travaux de recherche. Les résultats de l'étude ont montré que la microémulsion ne stabilisait pas les nanoparticules de CuABP car les images TEM présentent des nanoparticules de CuABP de grandes tailles à côté de petites billes de silice. De plus l'attraction électrostatique est défavorable entre la silice et les ferrocyanures de cuivre car ils sont tous deux chargés négativement en milieu basique. Dans un premier temps, le PDDA a été choisi pour recouvrir et rendre positive la charge globale des nanoparticules CuABP afin de faciliter l'attraction électrostatique entre la silice et CuABP. Cependant lors du procédé sol-gel, la silice ne s'est pas déposée autour des nanoparticules de CuABP. Il est possible que le PDDA en entourant si bien les ferrocyanures de cuivre, les rend non réactifs vis-à-vis de la silice. Puis toujours afin de favoriser l'attraction entre la silice et les nanoparticules de CuABP, un ligand aluminosilicaté appelé APTES a été utilisé. Ce ligand comporte une amine pouvant complexer le cuivre des nanoparticules de CuABP et un silane utile comme point de nucléation de la silice. Dans ces conditions, il est possible de construire des nanoparticules de type cœur-coquille avec une fine couche de silice d'environ 7 nm autour de nanoparticules de CuABP de grande taille. Cependant les problèmes de séparation de phase entre la silice et CuABP persistent puisque les nanoparticules cœur-coquille coexistent avec des nanoparticules sphériques de silice. Ainsi la microémulsion à base de Triton X-100 ne permet pas de stabiliser efficacement les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre, c'est pourquoi un tensioactif aminé a été utilisé afin de stabiliser directement les nanoparticules de CuABP à l'intérieur des gouttes. Pour réaliser cela, l'Ethomeen a été choisi mais cette molécule n'a pas apporté de résultats concluants. L'Ethomeen semble avoir un effet structurant sur les nanoparticules de CuABP en favorisant la formation de nanoparticules cubiques de 70 nm. Cependant les microémulsions faites à partir d'Ethomeen et de Triton X-100 ne sont pas stables au cours du temps ce qui est un souci pour faire croître de la silice autour des nanoparticules. De plus, les images STEM ont révélé la présence de billes de silice de tailles inhomogènes à côté de nanoparticules de CuABP de tailles importantes. Ainsi ce tensioactif aminé, dans ces conditions de synthèse bien précises, n'aide pas à la synthèse de nanoparticules cœur-coquille. En conclusion, la synthèse de nanoparticules cœur-coquille ne pourra être réalisée sans un changement de la microémulsion inverse et donc du tensioactif afin de stabiliser efficacement les nanoparticules de CuABP. Les travaux en lien avec l'utilisation d'un tensioactif autre que le Triton X-100 sont présentés dans le Chapitre 3.



## Bibliographie

1. Wang, J.; Tsuzuki, T.; Sun, L.; Wang, X., Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of SiO<sub>2</sub>-Coated ZnO Composite Nanoparticles: Multiple Cores with Tunable Shell Thickness. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2* (4), 957-960.
2. Gole, A.; Agarwal, N.; Nagaria, P.; Wyatt, M. D.; Murphy, C. J., One-pot synthesis of silica-coated magnetic plasmonic tracer nanoparticles. *Chemical Communications* **2008**, (46), 6140-6142.
3. Yang, Y.; Gao, M. Y., Preparation of Fluorescent SiO<sub>2</sub> Particles with Single CdTe Nanocrystal Cores by the Reverse Microemulsion Method. *Advanced Materials* **2005**, *17* (19), 2354-2357.
4. Yang, L.; Xie, R.; Liu, L.; Xiao, D.; Zhu, J., Synthesis and Characterization of ZnSe Nanocrystals by W/O Reverse Microemulsion Method: The Effect of Cosurfactant. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (40), 19507-19512.
5. Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W., Development of Organic-Dye-Doped Silica Nanoparticles in a Reverse Microemulsion. *Advanced Materials* **2004**, *16* (2), 173-176.
6. Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W., Optimization of Dye-Doped Silica Nanoparticles Prepared Using a Reverse Microemulsion Method. *Langmuir* **2004**, *20* (19), 8336-8342.
7. Tabor, R. F.; Zaveer, M. I.; Dagastine, R. R.; Grillo, I.; Garvey, C. J., Phase Behavior, Small-Angle Neutron Scattering and Rheology of Ternary Nonionic Surfactant–Oil–Water Systems: A Comparison of Oils. *Langmuir* **2013**, *29* (11), 3575-3582.
8. Gao, Y.; Li, N.; Zhang, S.; Zheng, L.; Li, X.; Dong, B.; Yu, L., Organic Solvents Induce the Formation of Oil-in-Ionic Liquid Microemulsion Aggregations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (5), 1389-1395.
9. Harrar, A.; Zech, O.; Hartl, R.; Bauduin, P.; Zemb, T.; Kunz, W., [emim][etSO<sub>4</sub>] as the Polar Phase in Low-Temperature-Stable Microemulsions. *Langmuir* **2011**, *27* (5), 1635-1642.
10. Teubner, M.; Strey, R., Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87* (5), 3195-3200.
11. Kohlbrecher, J. *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*, 2011.
12. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Applications au césium. Université Montpellier 2, Montpellier, 2013.
13. Liu, S.-Q.; Chen, H.-Y., Spectroscopic and voltammetric studies on a lanthanum hexacyanoferrate modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *528* (1–2), 190-195.
14. Ng, C. W.; Ding, J.; Shi, Y.; Gan, L. M., Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**, *62* (4), 767-775.
15. Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autie, M., Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *96* (1–3), 222-236.
16. de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O., Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (16), 3046-3062.
17. Gutiérrez-Becerra, A.; Martínez-Martínez, F.; Bárcena-Soto, M.; Casillas, N.; Ceja, I.; Prévost, S.; Gradzielski, M.; Escalante, J. I., Direct synthesis of different metal hexacyanoferrate nanoparticles in reverse microemulsions by using a ferrocyanide functionalized surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *444* (0), 63-68.
18. Asaro, F.; Benedetti, A.; Freris, I.; Riello, P.; Savko, N., Evolution of the Nonionic Inverse Microemulsion-Acid-TEOS System during the Synthesis of Nanosized Silica via the Sol-Gel Process. *Langmuir* **2010**, *26* (15), 12917-12925.
19. Aguiar, H.; Serra, J.; González, P.; León, B., Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (8), 475-480.
20. Alessi, A.; Agnello, S.; Buscarino, G.; Gelardi, F. M., Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *362*, 20-24.

21. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
22. Corriu, R.; Trong Anh, N., *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*. Ellipse ed.; Les éditions de l'école polytechnique: 2008; p 206.
23. Han, L.; Tang, P.; Reyes-Carmona, Á.; Rodríguez-García, B.; Torrén, M.; Morante, J. R.; Arbiol, J.; Galan-Mascaros, J. R., Enhanced Activity and Acid pH Stability of Prussian Blue-type Oxygen Evolution Electrocatalysts Processed by Chemical Etching. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (49), 16037-16045.
24. Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T., Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (6), 1259-1270.
25. Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* **2004**, *38* (1), 43-74.
26. Guibal, E.; Jansson-Charrier, M.; Saucedo, I.; Cloirec, P. L., Enhancement of Metal Ion Sorption Performances of Chitosan: Effect of the Structure on the Diffusion Properties. *Langmuir* **1995**, *11* (2), 591-598.
27. Folch, B.; Larionova, J.; Guari, Y.; Molvinger, K.; Luna, C.; Sangregorio, C.; Innocenti, C.; Caneschi, A.; Guerin, C., Synthesis and studies of water-soluble Prussian Blue-type nanoparticles into chitosan beads. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (39), 12760-12770.
28. Chelebaeva, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Trifonov, A.; Guérin, C., Soluble Ligand-Stabilized Cyano-Bridged Coordination Polymer Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (4), 1367-1375.
29. Catala, L.; Brinzei, D.; Prado, Y.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Rogez, G.; Mallah, T., Core–Multishell Magnetic Coordination Nanoparticles: Toward Multifunctionality on the Nanoscale. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (1), 183-187.
30. Uemura, T.; Kitagawa, S., Prussian Blue Nanoparticles Protected by Poly(vinylpyrrolidone). *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (26), 7814-7815.
31. Sun, X.; Wei, W., Electrostatic-Assembly-Driven Formation of Micrometer-Scale Supramolecular Sheets of (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES)-HAuCl<sub>4</sub> and Their Subsequent Transformation into Stable APTES Bilayer-Capped Gold Nanoparticles through a Thermal Process. *Langmuir* **2010**, *26* (9), 6133-6135.
32. Mayer, M.; Dedovets, D.; Guari, Y.; Larionova, J.; Long, J.; Causse, J., Synthesis of poly(diallyldimethylammonium) capped copper hexacyanoferrate (CuHCF) nanoparticles: An efficient stabiliser for Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *505*, 364-372.
33. Hang, L.; Li, C.; Zhang, T.; Li, X.; Wu, Y.; Men, D.; Liu, G.; Li, Y., A novel process to prepare a thin silica shell on the PDDA-stabilized spherical Au nanoparticles assisted by UV light irradiation. *Rsc Advances* **2014**, *4* (110), 64668-64674.

## **Chapitre 3 : Comment élaborer les nanoparticules cœur-coquille avec un tensioactif anionique ?**



## TABLE DES MATIERES

### CHAPITRE 3 : COMMENT ELABORER LES NANOPARTICULES CŒUR-COQUILLE AVEC UN TENSIOACTIF ANIONIQUE ? ..... 151

#### I. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE FERROCYANURE DE CUIVRE A L'AIDE D'UN TENSIOACTIF IONIQUE ..... 155

##### I.1. Introduction ..... 155

I.1.1. Le tensioactif Na(AOT)..... 155

I.1.2. Modèle sphérique des micelles inverses et simulation des spectres SAXS..... 156

I.1.3. Rappels sur les synthèses..... 160

##### I.2. Etude de la synthèse à base de Na(AOT) seulement ..... 162

I.2.1. Etude de la variation du w sur le système simplifié Na(AOT)..... 163

I.2.2. Etude des microémulsions et des particules formées après l'ajout de TEOS ..... 164

I.2.2.1. Diffusion des rayons X aux petits angles..... 164

I.2.2.2. Spectroscopie infrarouge ..... 167

I.2.2.3. Microscopie électronique ..... 167

##### I.3. Etude de la synthèse de nanoparticules à l'aide d'une microémulsion inverse contenant le tensioactif

##### Cu(AOT)<sub>2</sub> modifié à partir de Na(AOT)..... 170

I.3.1. Etude des microémulsions A et B ..... 170

I.3.2. Etudes des microémulsions C suivant le w ..... 172

I.3.3. Etude des microémulsions D et des nanoparticules formées..... 173

I.3.3.1. Etude des microémulsions D en fonction du temps et du w pour une quantité fixe en TEOS (h=4.3)..... 173

I.3.3.2. Etude des nanoparticules formées à partir de la microémulsion D pour différents w et h=4.3 ..... 178

I.3.3.4. Etude plus fine de la morphologie des nanoparticules formées ..... 181

I.3.3.4. Comparaison des nanoparticules synthétisées avec plusieurs quantités de silice (h)..... 183

##### I.4. Etude de la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à partir d'une microémulsion inverse

##### Cu(AOT)<sub>2</sub>/Na(AOT)..... 187

I.4.1. Etude des microémulsions A et B contenant les différents réactifs..... 188

I.4.2. Microémulsions C et nanoparticules formées ..... 191

I.4.2.1. Etude SAXS des microémulsions C ..... 191

I.4.2.2. Analyses chimiques..... 194

I.4.2.3. Morphologie des nanoparticules ..... 195

I.4.3. Microémulsions D et nanoparticules formées ..... 197

I.4.3.1. Etude des nanoparticules selon différents ajouts de silice ..... 198

I.4.3.2. Etude des microémulsions D en fonction du temps pour une quantité fixe de silice (h=4.3)..... 202

I.4.3.3. Etude des nanoparticules issues de la microémulsion D pour une quantité fixe de silice (h=4.3) et une quantité variable d'eau (w de 6 à 32).....	204
I.4.3.4. Etude approfondie de la morphologie des nanoparticules .....	208
<b>II. DISCUSSION ENTRE LES DIFFERENTES SYNTHES REALISEES .....</b>	<b>213</b>
<b>II.1. Comparaison entre les systèmes.....</b>	<b>214</b>
II.1.1. Microémulsions C.....	214
II.1.2. Microémulsions D.....	215
II.1.3. Nanoparticules formées.....	217
<b>II.2. Diffusion de neutrons aux petits angles.....</b>	<b>219</b>
II.2.1. Contraste neutronique .....	219
II.2.2. Analyse des courbes SANS .....	220
<b>II.3. Proposition de mécanismes.....</b>	<b>222</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>229</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>231</b>

Dans le chapitre précédent, nous avons testé différentes voies de synthèse de nanoparticules cœur-coquille que ce soit avec un tensioactif non ionique (TX-100), en ajoutant un ligand aminosilicaté (APTES), un polyélectrolyte (PDDA) ou en utilisant un tensioactif aminé (Ethomeen) en complément du tensioactif non ionique. La microémulsion à base de tensioactif non ionique n'a pas permis de stabiliser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dès que le précurseur de silice est ajouté et donc de construire une coquille de silice. L'utilisation d'un ligand aluminosilicaté (APTES) permet dans certaines conditions la formation d'une fine couche de silice autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre mais sans conduire à des objets cœur-coquilles tels qu'attendu. L'emploi d'un polyélectrolyte (PDDA) et le choix d'un tensioactif à base d'amine pouvant théoriquement stabiliser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre n'ont pas conduit aux résultats escomptés. L'ensemble de ces voies de synthèse n'a pas apporté les solutions adéquates, c'est pourquoi un tensioactif ionique, par ailleurs déjà utilisé dans la synthèse de certains types de nanoparticules d'ABP, a été envisagé.

## I. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE FERROCYANURE DE CUIVRE A L'AIDE D'UN TENSIOACTIF IONIQUE

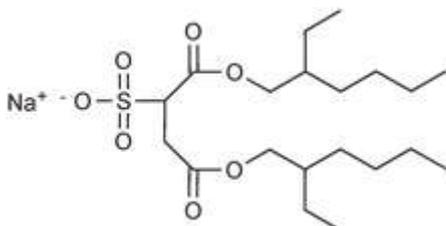
L'idée repose sur l'utilisation d'un tensioactif anionique, déjà étudié dans la synthèse de nanoparticules d'ABP par Vaucher et al.<sup>1,2</sup>. Ces chercheurs, en travaillant sur la synthèse de nanoparticules de Bleu de Prusse et de ferrocyanure de cobalt, ont montré qu'une microémulsion à base d'AOT était efficace pour synthétiser de manière homogène de telles nanoparticules. La voie de synthèse proposée par Vaucher et al.<sup>1, 2</sup>, a été retenue afin de la transposer à des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. L'idée principale dans cette synthèse est l'emploi d'un tensioactif Na(AOT) modifié pour favoriser la stabilisation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. En effet, le tensioactif commercial Na(AOT) est modifié pour remplacer le contre-ion sodium initialement présent par du cuivre afin de former Cu(AOT)<sub>2</sub>. Ainsi, ce tensioactif modifié apportera le cuivre nécessaire à la formation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et devrait permettre une meilleure stabilisation de ces dernières.

### I.1. Introduction

#### I.1.1. Le tensioactif Na(AOT)

L'AOT est le nom commercial du sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate), de formule brute C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> et de masse molaire 444.5 g/mol (Figure 76).

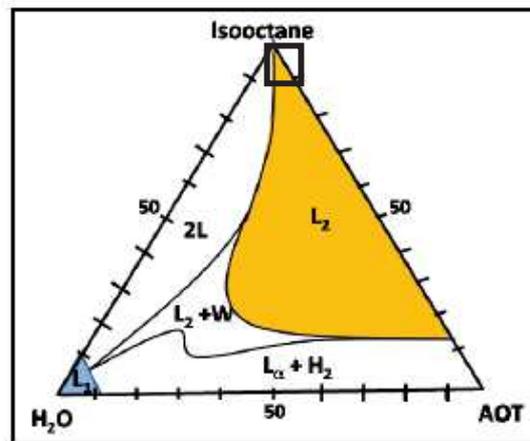
Figure 76 : Formule semi-développée du tensioactif Na(AOT) ou C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>.



La partie hydrophobe est constituée de deux chaînes carbonées  $C_8$  ramifiées et identiques. La partie polaire est essentiellement composée d'un groupe sulfonate ( $R-SO_3^-$ ). Le Na(AOT) est soluble dans de nombreux solvants organiques et est capable de former des microémulsions sans ajout de co-tensioactif (Nazario et al.<sup>3</sup>) et peut permettre de solubiliser une grande quantité de solvant polaire (jusqu'à 60 molécules d'eau par tensioactif selon l'huile utilisée). La concentration micellaire critique de l'AOT est de l'ordre de 1 mM dans l'isooctane (Kotlarchyk et al.<sup>4</sup>).

L'AOT est souvent utilisé avec l'isooctane et l'eau pour former des microémulsions inverses. La structure de l'AOT, avec la double chaîne ramifiée, a pour conséquence une structure moléculaire conique qui favorise la formation de micelles inverses. Le domaine micellaire inverse ( $L_2$ ) dans le diagramme de phase, présenté à la Figure 77, est donc très large et permet de nombreuses applications. Ces microémulsions peuvent solubiliser un grand nombre de molécules hydrophiles telles que des ions <sup>5</sup>, des alcools <sup>6</sup>, des protéines, des peptides et des enzymes <sup>7</sup>.

Figure 77 : Diagramme de phase du système ternaire AOT/eau/Isooctane à 25°C. ( $L_1$  : phase micellaire directe,  $2L$  : phase micellaire directe + huile,  $L_2$  : phase micellaire inverse,  $L_2 + W$  : phase micellaire inverse + eau,  $L_\alpha$  : phase lamellaire et  $H_2$  : phase hexagonale inverse (d'après Tamamushi et Watanabe, 1980 <sup>8</sup>).



Toutes les synthèses réalisées dans le cadre de ce chapitre sont réalisées en phase inverse ( $L_2$ ), dans la zone représentée par le rectangle noir sur le diagramme de phase  $H_2O/$ Isooctane/AOT. La quantité d'eau solubilisée dans les micelles inverses est exprimée à l'aide de la grandeur  $w$ , égale au rapport des concentrations molaires entre l'eau et le tensioactif dans le mélange ( $w=[\text{eau}]/[\text{AOT}]$ ).

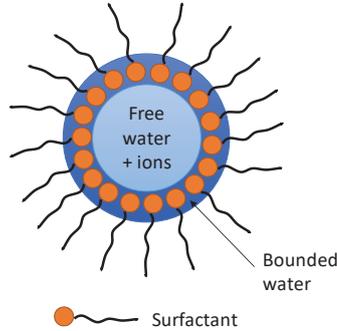
De nombreuses études sur la structure des microémulsions inverses ont été menées par différentes techniques expérimentales de diffusion (diffusion de rayons X <sup>9,10</sup>, de neutrons <sup>11, 11b</sup> ou de lumière <sup>12</sup> ; des techniques de fluorescence ; des techniques acoustiques...). L'ensemble de ces études suggère la formation de micelles inverses de forme sphérique et relativement monodisperses en taille.

### I.1.2. Modèle sphérique des micelles inverses et simulation des spectres SAXS

Pour interpréter les résultats expérimentaux, obtenus notamment en SAXS, un système géométrique simple est employé. Nous supposons que des gouttes d'eau sphériques de rayon  $r$ (gouttes) dispersées dans une phase

organique (isooctane) entourée d'une monocouche de tensioactifs AOT sont formées. Le modèle cœur d'eau et coquille de tensioactifs dans de l'isooctane, présenté à la Figure 78, a été utilisé pour simuler les spectres SAXS expérimentaux.

Figure 78 : Schéma du modèle cœur d'eau et coquille de tensioactifs utilisé dans les simulations des courbes SAXS.



Les différentes régions employées dans ce modèle sont définies selon :

- Le centre de la micelle (cercle bleu clair) est constitué d'un cœur d'eau libre de contraste électronique  $\rho_1$ , entre celui de l'eau et celui de l'huile ( $\Delta\rho_1=3.04 \cdot 10^{10} \text{ e-/cm}^2$ ). Lorsque les NPs CuABP sont rajoutées le contraste varie peu, de  $\Delta\rho_1=3.04 \cdot 10^{10} \text{ e-/cm}^2$  à  $\Delta\rho_1=3.10 \cdot 10^{10} \text{ e-/cm}^2$ , c'est pourquoi nous avons gardé la première valeur ( $\Delta\rho_1=3.04 \cdot 10^{10} \text{ e-/cm}^2$ ) pour l'ensemble des simulations. Le détail des calculs des contrastes électroniques est présenté dans l'Annexe A.
- La coquille d'eau liée aux têtes polaires du tensioactif (en bleu foncé et tensioactifs en orange) présente un contraste électronique  $\rho_2$  entre la couronne et l'huile égal à  $\Delta\rho_2=4.39 \cdot 10^{10} \text{ e-/cm}^2$ . L'épaisseur des têtes polaires est estimée à  $0.5 \text{ nm}$  et l'épaisseur d'eau liée serait de l'ordre de  $0.3$  à  $0.5 \text{ nm}$  soit en totalité une couronne épaisse de  $0.8$  à  $1 \text{ nm}$ .
- La longueur des chaînes carbonées du tensioactif est approximativement égale à  $1.2 \text{ nm}$ .

Nous nous sommes inspirés de la thèse de Stéphane Abel<sup>13</sup> et des travaux de M. P. Pileni<sup>14</sup> pour les valeurs théoriques et pour guider notre réflexion. Ainsi en considérant la sphéricité des micelles et la dispersion uniforme de la totalité de l'eau dans les différentes gouttes, les relations suivantes concernant le volume (V) et l'aire des gouttes (A) sont obtenues :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = n_{AOT}V_{AOT} + n_{H_2O}V_{H_2O} \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$A = 4\pi r^2 = n_{AOT}A^h \quad (\text{eq. 3.2})$$

Avec  $r$ , le rayon des gouttes ;  $n_{AOT}$  et  $n_{H_2O}$  le nombre de molécules d'AOT et d'eau ;  $V_{AOT}$  ( $173 \text{ \AA}^3$ ) et  $V_{H_2O}$  ( $30 \text{ \AA}^3$ ) les volumes moléculaires de l'AOT et de l'eau et  $A^h$  ( $60 \text{ \AA}^2$ ) l'aire par tête polaire d'AOT.

En remplaçant l'expression (eq. 3.2) dans (eq. 3.1), nous obtenons :

$$\frac{r}{3} = \frac{n_{H_2O}V_{H_2O}}{n_{AOT}A^h} + \frac{n_{AOT}V_{AOT}}{n_{AOT}A^h} \quad (\text{eq. 3.3})$$

En faisant intervenir  $w = \frac{n_{H_2O}}{n_{AOT}} = \frac{[H_2O]}{[AOT]}$ , (eq. 3.3) donne :

$$r = \frac{3V_{H_2O}}{A^h} w + \frac{3V_{AOT}}{A^h} \quad (\text{eq. 3.4})$$

L'expression de l'équation (eq. 3.4) montre qu'il est possible de contrôler directement la taille des gouttelettes en faisant varier la quantité d'eau dans le système. Si la surface des têtes polaires de l'AOT est constante et égale à  $A^h=60 \text{ \AA}^2$  quel que soit le  $w$  et si le volume occupé par une molécule d'eau confinée est constant et proche de celui de l'eau pure ( $V_{H_2O}=30 \text{ \AA}^3$ ), la valeur de la pente ( $3V_{H_2O}/A^h=1.5$ ) et celle de l'ordonnée à l'origine ( $3V_{AOT}/A^h=8.65$ ) peuvent être calculées avec  $V_{AOT}=173 \text{ \AA}^3$ .

Ainsi, (eq. 3.4) devient :

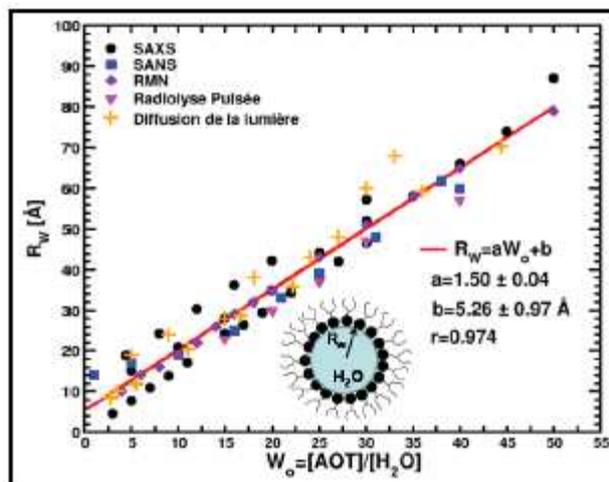
$$r = \frac{3V_{H_2O}}{A^h} w + \frac{3V_{AOT}}{A^h} = 1.5w + 8.65 \text{ (en \AA)} \quad (\text{eq. 3.5})$$

Ou bien :

$$r = 0.150w + 0.865 \text{ (en nm)} \quad (\text{eq. 3.6})$$

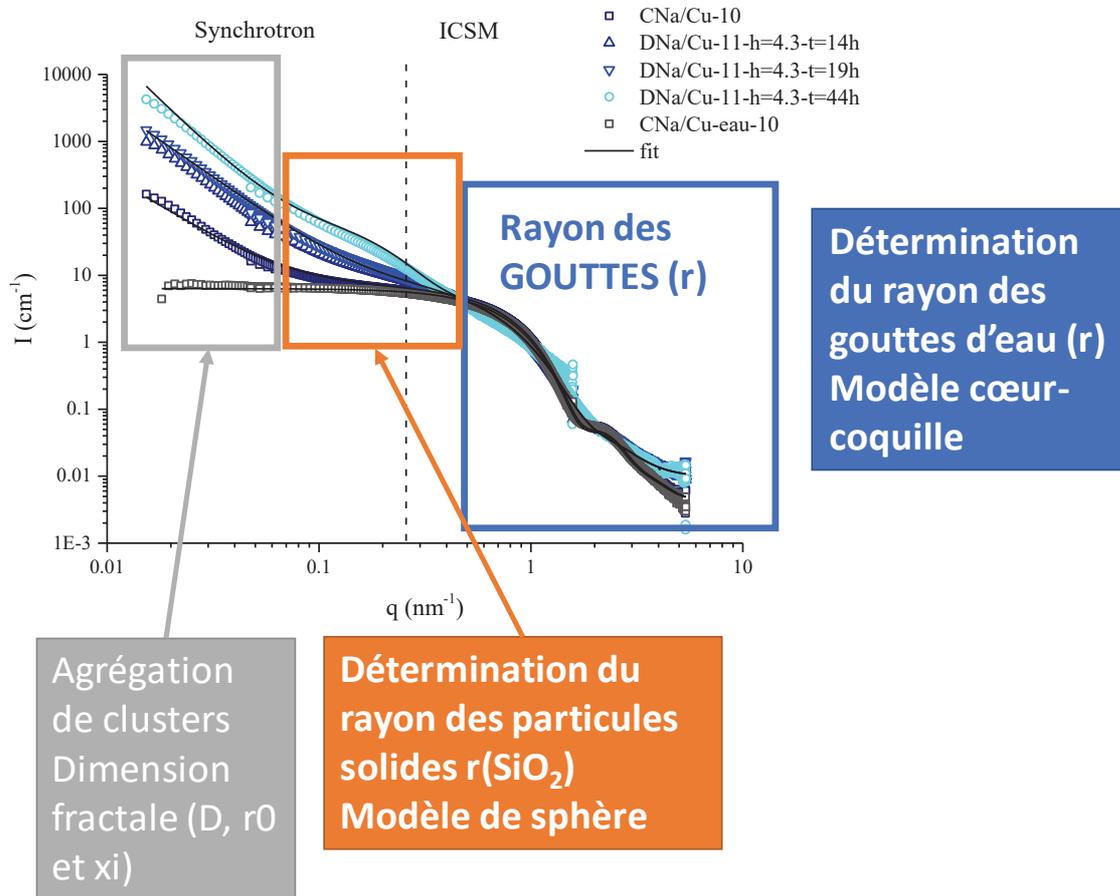
Les travaux de thèse de Stéphane Abel <sup>13</sup> portant sur « Micelles inverses d'AOT et de C12E4 : Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire » soutenus en 2007 présentent un graphique intéressant (Figure 79). Ce graphique regroupe les valeurs expérimentales de différentes techniques à partir desquelles l'auteur a pu tracer une courbe de régression linéaire. L'équation déterminée dans ce cadre est  $r=1.5w+5.26$  (eq. 3.7), soit une valeur un peu différente de la théorie pour l'ordonnée à l'origine mais une pente égale à celle déterminée par la théorie. Avec cette ordonnée à l'origine expérimentale et une valeur de surface des têtes polaires,  $A^h=60 \text{ \AA}^2$ , nous obtenons une valeur de  $V_{AOT}$  égale à  $V_{AOT}=105.2 \text{ \AA}^3$ . Cette valeur est certes différente de la théorie mais elle reste proche ( $173 \text{ \AA}^3$ ) et peut être considérée comme une moyenne du volume d'AOT.

Figure 79 : Variation linéaire du rayon des gouttes (r) avec le w. La droite rouge est ajustée par rapport aux valeurs expérimentales des différents travaux.



Dans l'exposé des résultats, l'équation donnée par S. Abel<sup>13</sup> sera utilisée afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature. Dans la suite de ce travail, le modèle cœur-coquille défini ci-dessus a été utilisé pour déterminer  $r$  le rayon des gouttes qui prend en compte le cœur d'eau libre sans la coquille formée des têtes polaires du tensioactif.

Figure 80 : Schéma représentant les différents modèles utilisés pour la simulation des spectres SAXS.



Les courbes SAXS, voir Figure 80, ont donc été simulées grâce au modèle cœur-coquille défini précédemment avec une distribution de tailles LogNormale pour les rayons,  $r$  (Figure 80, carré bleu). Dans certains cas, lorsque les spectres présentaient une forte remontée au petits  $q$  (Figure 80, carré gris), il a été nécessaire de rajouter un facteur de structure modélisé par « Mass Fractal (Exp Cut-Off) » (logiciel SASfit) qui fait intervenir les trois termes suivants :  $r_0$  dimension d'une particule individuelle diffusant,  $\xi$  taille d'un agrégat fractal et  $D$  la dimension fractale qui peut être comprise entre 1 et 4. Lorsque  $D$  est proche de 1, cela correspond à des agrégats très allongés dont la ramification augmente lorsque  $D$  augmente pour finalement se rapprocher d'agrégats denses lorsque  $D$  est proche de 4. Lors du procédé sol-gel, une nouvelle oscillation (Figure 80, carré orange) apparaît qui peut être modélisée par l'ajout d'un facteur de forme sphérique à relier avec des particules solides, probablement de silice. Grâce au modèle de sphère ajouté, un rayon de particules  $r(\text{SiO}_2)$  peut être déterminé.

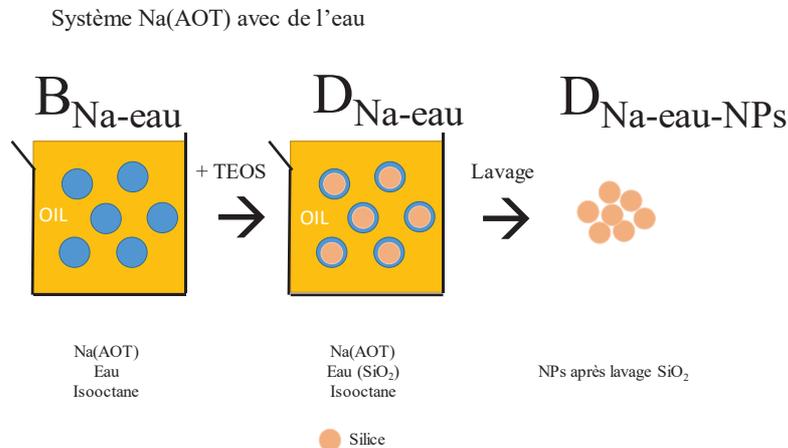
### I.1.3. Rappels sur les synthèses

Afin de faciliter la lecture, une nomenclature des noms a été mise en place.

- La première lettre correspond au type de microémulsions : **A** pour une microémulsion à base du tensioactif  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  ; **B** pour une microémulsion à base de  $\text{Na}(\text{AOT})$  ; **C** pour la microémulsion issue du mélange de la microémulsion A et B ; et **D** la microémulsion après ajout de TEOS (procédé sol-gel).
- Ensuite est indiqué le type de type de synthèse : **Na-eau** pour la synthèse de nanoparticules de silice à base de  $\text{Na}(\text{AOT})$  seulement (Partie I.2.) ; **Na/Cu-eau** pour la synthèse de nanoparticules de silice avec le mélange des tensioactifs,  $\text{Na}(\text{AOT})$  et  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , (Partie I.3.) et **Na/Cu** lorsqu'il s'agit de la synthèse des nanoparticules cœur-coquille,  $\text{CuABP}$  et silice, en présence des deux tensioactifs  $\text{Na}(\text{AOT})$  et  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , (Partie I.4.).
- Puis suit la valeur du **w** qui peut aller de 5 à 30.
- Parfois, après le w est indiqué la concentration en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  avec par exemple **[Fe]=0.1 M**.
- La quantité de silice est également indiquée selon **h=...**, avec le paramètre h qui est le rapport molaire eau sur silice ( $h=4.3, 18.5$  et  $60$ ).
- En dernier lieu, le temps de réaction du procédé sol-gel est indiqué quand cela a lieu d'être avec **t=...**
- Parfois le terme NPs est rajouté pour préciser qu'il s'agit des nanoparticules et pas de la microémulsion.

Dans un premier temps, l'étude d'un système simplifié à base de  $\text{Na}(\text{AOT})$ /isooctane et d'eau a permis d'appréhender la structure de la microémulsion inverse et de vérifier s'il est possible de former des nanoparticules de silice seules (Figure 81). La synthèse des nanoparticules de silice est réalisée grâce à un procédé sol-gel classique en milieu basique avec l'ajout d'ammoniaque. La synthèse est détaillée dans l'Annexe A pour plus de précision. Les nanoparticules sont récupérées après déstabilisation de la microémulsion et plusieurs cycles de lavage à l'éthanol et centrifugation pour caractérisation.

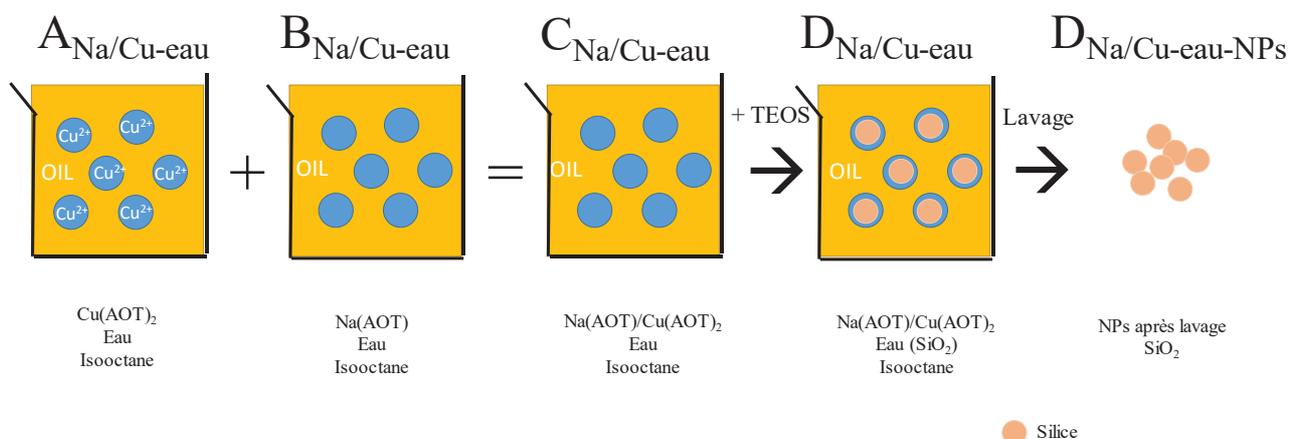
Figure 81 : Schéma de la synthèse de nanoparticules de silice à l'aide de  $\text{Na}(\text{AOT})$ .



Puis, le système est rendu plus complexe en ajoutant le tensioactif modifié à base de cuivre,  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , au système précédent (Figure 82). Dans ce but, deux microémulsions sont utilisées, une qui contient le tensioactif  $\text{Na}(\text{AOT}) + \text{eau}$  ( $B_{\text{Na}/\text{Cu-eau}}=B_{\text{Na-eau}}$ ) et une autre avec le tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 + \text{eau}$  ( $A_{\text{Na}/\text{Cu-eau}}$ ). Puis les nanoparticules de silice sont formées grâce au procédé sol-gel et lavées comme défini ci-dessus. Nous définissons  $h$ , le rapport molaire entre l'eau et la silice. Cette synthèse va permettre d'étudier les modifications apportées à la microémulsion avec l'ajout du tensioactif modifié et d'observer l'impact de ces modifications sur les nanoparticules formées.

Figure 82 : Schéma de la synthèse de nanoparticules de silice à l'aide de  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{Cu}(\text{AOT})_2$ .

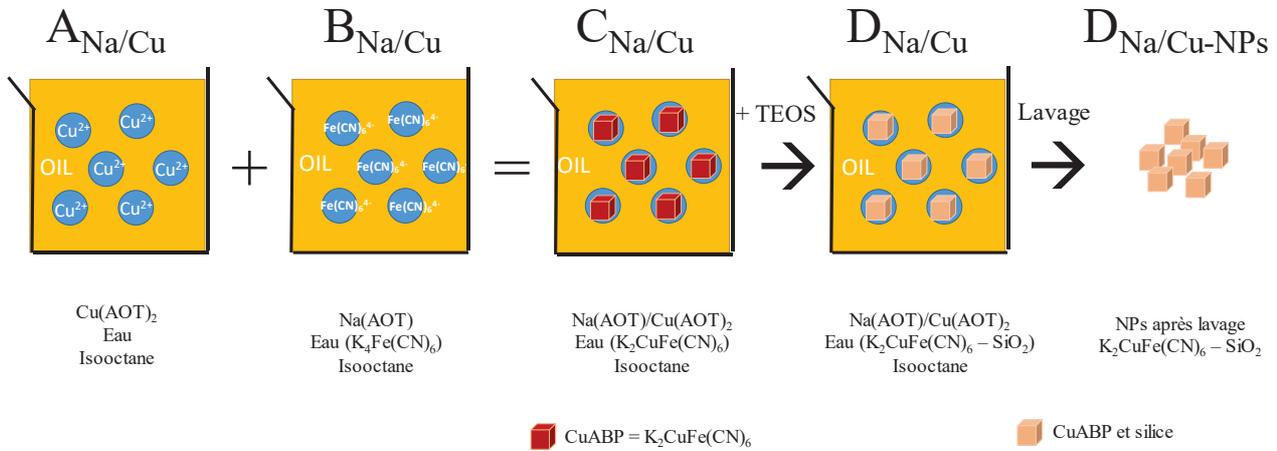
Système  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{Cu}(\text{AOT})_2$  avec de l'eau



Le dernier paragraphe sera consacré à la formation des NPs in situ dans le système  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{Cu}(\text{AOT})_2$  (Figure 83). Comme dans les synthèses précédentes, nous employons deux microémulsions, une contenant le tensioactif  $\text{Na}(\text{AOT})$  et une solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  dans les gouttes ( $B_{\text{Na}/\text{Cu}}$ ) et une autre constituée du tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  et d'eau ( $A_{\text{Na}/\text{Cu}}$ ). Le mélange des deux microémulsions conduit à la formation d'une microémulsion de couleur rose, stable au cours du temps ( $C_{\text{Na}/\text{Cu}}$ ). Puis nous réalisons un procédé sol-gel classique en milieu basique pour former la coquille de silice ( $D_{\text{Na}/\text{Cu}}$ ). La dernière étape consiste à déstabiliser la microémulsion et à récupérer les nanoparticules formées après plusieurs lavages. Cette coloration, qui apparaît uniquement au moment du mélange des microémulsions est une bonne indication de la réussite de la formation du composé  $\text{CuABP}$ . Cette synthèse permettra d'analyser l'influence de la synthèse in situ des NPs  $\text{CuABP}$  sur la microémulsion et d'observer ce qui se passe lors du procédé sol-gel. Finalement, les nanoparticules ainsi synthétisées feront l'objet de caractérisations approfondies en microscopie pour déterminer la présence ou pas de NPs cœur-coquille.

Figure 83 : Schéma de la synthèse Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub> pour la croissance de NPs CuABP in situ ainsi que celle de la silice.

Système Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub> avec NPs CuABP



## I.2. Etude de la synthèse à base de Na(AOT) seulement

La microémulsion Na(AOT)/isooctane/eau a fait l'objet de différentes études paramétriques dont l'effet de la variation du paramètre  $w$  (le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif). Les caractérisations de ces microémulsions ont été faites par analyse SAXS.

Tableau 18 : Récapitulatif des échantillons étudiés dans la synthèse simplifiée à base de Na(AOT) et d'eau.

Echantillons	$w$	V(NH <sub>4</sub> OH 2.5%) mL	V(TEOS) mL	$h=neau/nTEOS$
<b>BNa-eau-5</b>	5.56	-	-	-
<b>BNa-eau-11</b>	11.11	-	-	-
<b>BNa-eau-22</b>	22.28	-	-	-
<b>DNa-eau-5-h=4.3</b>	5.56	0.01	0.289	4.3
<b>DNa-eau-11-h=4.3</b>	11.11	0.02	0.581	4.3
<b>DNa-eau-22-h=4.3</b>	22.28	0.04	1.175	4.3
<b>DNa-eau-5-h=18.5</b>	5.56	0.01	0.06	18.5
<b>DNa-eau-11-h=18.5</b>	11.11	0.02	0.12	18.5
<b>DNa-eau-22-h=18.5</b>	22.28	0.04	0.24	18.5
<b>DNa-eau-5-h=60</b>	5.56	0.01	0.021	60
<b>DNa-eau-11-h=60</b>	11.11	0.02	0.042	60
<b>DNa-eau-22-h=60</b>	22.28	0.04	0.085	60

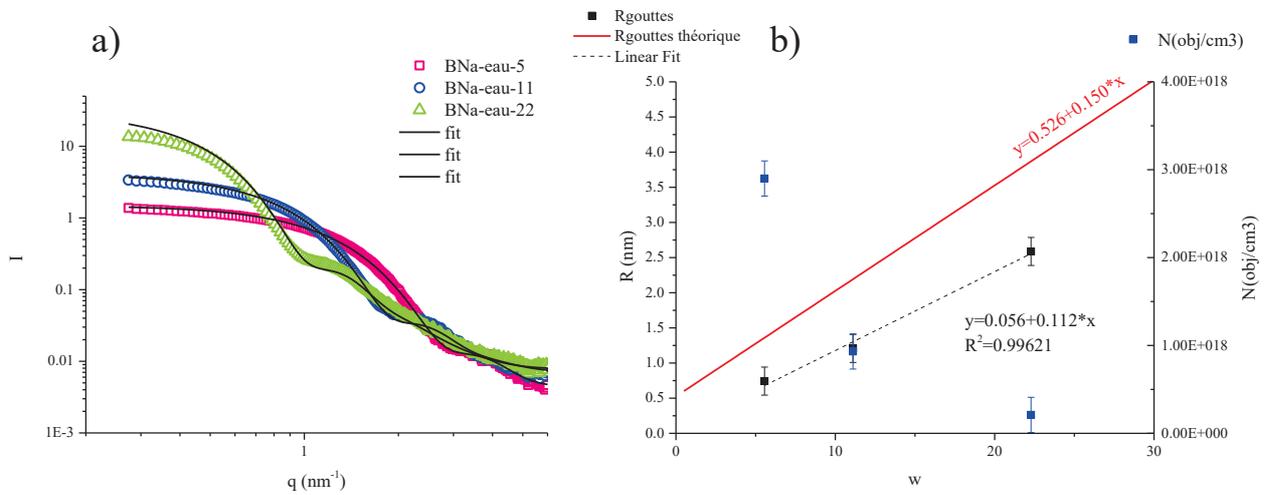
Puis, nous nous sommes intéressés à la formation des nanoparticules de silice en faisant varier la quantité de TEOS ajoutée au système. Cette variation est exprimée grâce au paramètre  $h$  qui représente le rapport molaire entre l'eau et le précurseur de silice TEOS. Ce paramètre est important car la réaction sol-gel est facilitée par la présence d'eau et celle d'un catalyseur acide, basique ou nucléophile. L'ensemble des échantillons étudiés dans cette partie est rassemblé dans le Tableau 18.

### I.2.1. Etude de la variation du $w$ sur le système simplifié Na(AOT)

Dans un premier temps, la structure de la microémulsion inverse en faisant varier le  $w$ , soit la quantité d'eau présente, a été étudiée. Les résultats des caractérisations SAXS, présentés à la Figure 84 a), mettent en évidence que l'organisation de la microémulsion change avec la modification du  $w$ . Lorsque  $w$  augmente, l'intensité des courbes augmente ce qui est le signe de la présence d'objets plus gros (qui diffusent plus). L'oscillation des courbes visible entre  $q=1 \text{ nm}^{-1}$  et  $q=5 \text{ nm}^{-1}$  est attribuée à la présence d'objets de forme sphérique. Cette oscillation se décale vers les plus petits  $q$  quand  $w$  augmente signifiant que les objets sphériques (les gouttes) formés sont de plus en plus gros.

Ces courbes ont fait l'objet d'ajustements avec le modèle cœur-coquille décrit dans la partie I.1.2. L'évolution des paramètres d'ajustement est présentée sur le graphique Figure 84 b). Le rayon des gouttes  $r$  croît de manière linéaire quand  $w$  augmente selon l'équation  $r=0.056+0.112*w$ . Le nombre d'objets diminue quand  $w$  augmente. Ainsi quand la quantité d'eau augmente, les gouttes sont moins nombreuses et plus grosses. Ce résultat n'est pas étonnant sachant que la quantité d'eau augmente alors que la quantité de tensioactifs reste la même. Ainsi la formation de gouttes plus grosses mobilise plus de molécules de tensioactifs et le nombre de gouttes diminue. Sur le graphique est également représenté la droite théorique du rayon des gouttes en fonction du  $w$  (eq 3.7 décrite précédemment). Les courbes expérimentales et théoriques suivent les mêmes tendances avec des rayons légèrement plus faibles dans le cas expérimental. Cet écart peut s'expliquer par les méthodes de mesure et d'ajustement utilisées. Les tableaux de fit présentés à la Figure 84 font état des fractions volumiques d'eau calculées d'après l'ajustement des courbes et d'après l'expérimental. Il apparaît que les valeurs calculées d'après les paramètres de fit sont plus basses que celles calculées expérimentalement. Ainsi, le modèle cœur-coquille ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales. Le modèle sous-estime la quantité d'eau présente dans le système ce qui peut s'expliquer par le fait que la coquille de tensioactifs n'est pas prise en compte dans l'estimation de  $r$ (goutte) alors qu'elle contient de l'eau ce qui fausse les résultats. Ainsi, des écarts entre l'expérimental et l'ajustement des courbes sont observés.

Figure 84 : a) Spectres SAXS expérimentaux et simulés des échantillons BNa-eau-5, BNa-eau-11 et BNa-eau-22 et b) graphique montrant l'évolution du rayon des gouttes total (R) et du nombre d'objet en fonction du w. Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux en dessous des figures a) et b).



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
BNa-eau-5	5.56	2.90E-24	2.9E+18	0.359	2.231	0.743	0.80
BNa-eau-11	11.11	9.32E-25	9.32E+17	0.272	-0.074	1.208	0.80
BNa-eau-22	22.28	1.91E-25	1.91E+17	0.233	-1.207	2.587	0.98

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
BNa-eau-5	1.543	3.04E+10	4.39E+10	1.72E-21	0.0050	0.0099	0.4967
BNa-eau-11	2.008	3.04E+10	4.39E+10	7.38E-21	0.0069	0.0196	0.6491
BNa-eau-22	3.567	3.04E+10	4.39E+10	7.25E-20	0.0139	0.0386	0.6407

### 1.2.2. Etude des microémulsions et des particules formées après l'ajout de TEOS

La microémulsion à base de Na(AOT) a servi d'empreinte (template) pour la formation de nanoparticules de silice. Différents w (w=5, 11 et 22) ont été testés ainsi que différentes concentrations en précurseurs de silice définies grâce à h, le rapport molaire entre l'eau et le TEOS (h= 4.3, 18.5 et 60). (Pour plus de détails, voir le Tableau 18). Les microémulsions DNa-eau-5, DNa-eau-11 et DNa-eau-22 ont été étudiées 48h après l'ajout de TEOS. Les spectres expérimentaux et simulés sont présentés à la Figure 85. A ces trois graphiques s'ajoute celui regroupant certains paramètres de fit des courbes simulées : le rayon des gouttes des microémulsions B et D et les paramètres du facteur de structure pour la microémulsion DNa-eau-22-h=18.5. Le facteur de structure regroupe trois paramètres, r0 le rayon d'une particule individuelle, xi la taille des agrégats formés par les particules individuelles et D la dimension fractale. Les nanoparticules formées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique.

#### 1.2.2.1. Diffusion des rayons X aux petits angles

La Figure 85-a) présente les courbes SAXS de l'échantillon BNa-eau-5 sans silice et DNa-eau-5-h=18.5 avec la silice. Les paramètres de fit sont présentés dans les tableaux en bas de la Figure 84 pour les échantillons BNa-eau-w et à la Figure 85 pour les échantillons DNa-eau-w-h=18.5. Les différences entre les deux spectres

sont très minimales. Le rayon de la goutte ( $r=0.743$  nm), déterminé grâce au modèle cœur-coquille décrit auparavant, est peu modifié par l'ajout de TEOS et la formation de silice ( $r=0.806$  nm).

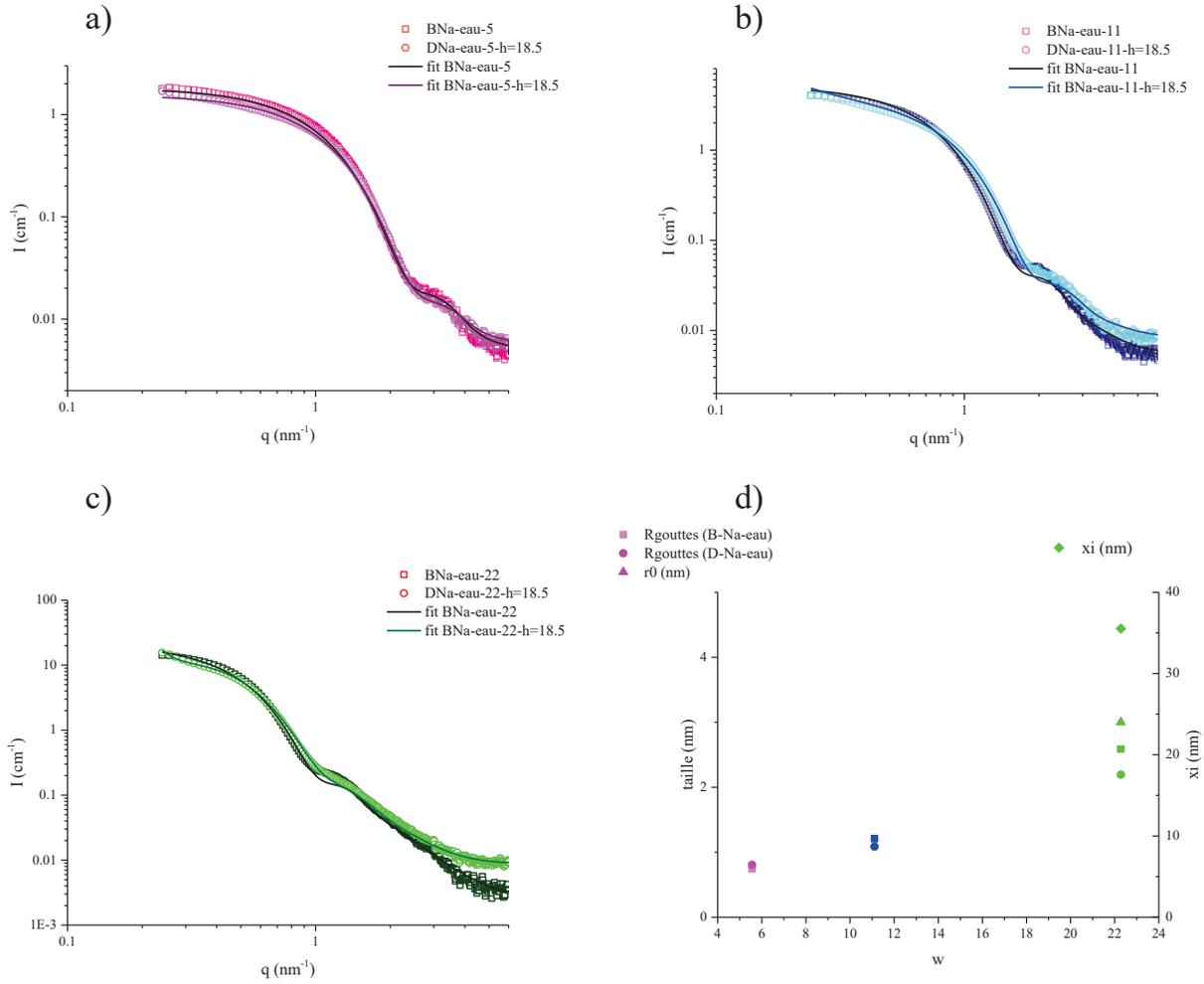
Pour les autres échantillons BNa-eau-11/DNa-eau-11-h=18.5 (Figure 85-b)), les allures des courbes ne changent pas avec l'ajout de silice. Les simulations ont permis de déterminer des rayons de gouttes de 1.208 nm et 1.087 nm pour BNa-eau-11 et DNa-eau-11-h=18.5 respectivement. Le rayon des gouttes décroît légèrement après l'ajout de silice mais cela reste trop faible pour être significatif.

Les deux derniers échantillons BNa-eau-22 et DNa-eau-22-h=18.5 (Figure 85-c) présentent des rayons de gouttes proches avec  $r=2.587$  nm sans silice et  $r= 2.194$  nm avec silice. Ainsi quand le  $w$  augmente, le rayon des gouttes augmente également (voir Figure 85-c). Puis, pour simuler l'augmentation de l'intensité aux petits  $q$  pour l'échantillon DNa-eau-22-h=18.5, un facteur de structure doit être considéré avec un rayon d'objets individuels de  $r_0=3$  nm, proche des tailles des gouttes, ce qui permet de trouver des agrégats de 35 nm avec une dimension fractale de 3. Ainsi pour un  $w=22$ , la polycondensation de la silice peut se traduire par un facteur de forme lié à l'agrégation de monomères de silice formant des particules de 35 nm de long. Pour les autres  $w$ , il n'a pas été possible d'ajouter un facteur de structure car les modifications lors du procédé sol-gel sont peu visibles. Ainsi un  $w$  élevé favorise probablement la polycondensation de la silice car des modifications sont observées sur le spectre.

Ainsi pour ce système, quand le  $w$  augmente la taille des gouttes, estimée d'après le facteur de forme cœur-coquille du modèle, augmente comme attendu. Lorsque le précurseur de silice est ajouté, le facteur de forme seul ne suffit plus à décrire les courbes de diffusion. Il faut donc ajouter un facteur de structure dans le modèle considérant une agrégation fractale des objets. Ainsi, il semblerait que lorsque le TEOS est ajouté dans les microémulsions, les gouttes d'eau s'agrègent modérément dans la microémulsion. La taille des objets agrégés ( $r_0$ ) est du même ordre de grandeur que la taille des gouttes issue du facteur de forme. La taille des agrégats issue des ajustements est à relativiser car elle se place en limite de gamme de vecteurs d'onde sondée avec l'appareil de SAXS de l'ICSM.

Il est important de noter que d'autres modèles de facteurs de structure ont été testés dont un modèle de sphères en contact de type « necklace pearl » sans que cela ne produise un ajustement correct des courbes. En conclusion, l'ajout de silice modifie peu la structure de la microémulsion avec un probable effet d'agrégation de la silice et peut être des gouttes, visible aux petites valeurs de  $q$ .

Figure 85 : a), b) et c) Spectres SAXS expérimentaux et simulés des échantillons avant et après l'ajout de silice pour trois différents w, BNa-eau-5, BNa-eau-11, BNa-eau-22. Le graphique d) présente l'évolution des paramètres de fit des échantillons. Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
DNa-eau-5-h=18.5	5.56	1.64E-24	1.64E+18	0.349	1.313	0.806	0.80
DNa-eau-11-h=18.5	11.11	8.45E-25	8.45E+17	0.277	-1.450	1.087	0.80
DNa-eau-22-h=18.5	22.28	1.82E-25	1.82E+17	0.298	-1.183	2.194	0.98

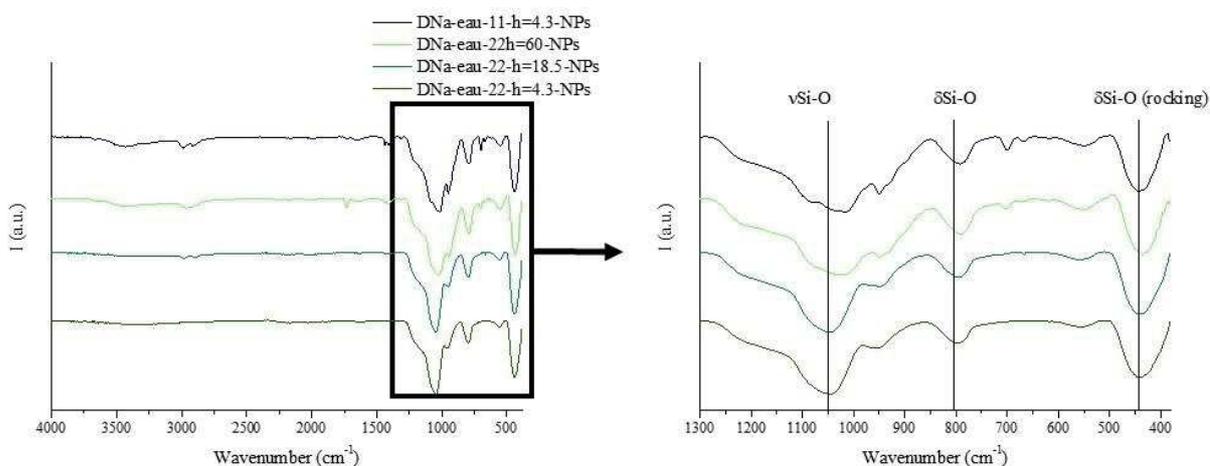
Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	$\Delta\rho_1$ (e-/cm <sup>2</sup> )	$\Delta\rho_2$ (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
DNa-eau-5-h=18.5	1.606	3.04E+10	4.39E+10	2.19E-21	0.0036	0.0099	0.6369
DNa-eau-11-h=18.5	1.887	3.04E+10	4.39E+10	5.38E-21	0.0045	0.0196	0.7680
DNa-eau-22-h=18.5	3.174	3.04E+10	4.39E+10	4.42E-20	0.0080	0.0386	0.7916

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
DNa-eau-5-h=18.5	Pas nécessaire		
DNa-eau-11-h=18.5			
DNa-eau-22-h=18.5	3.00	35.53	3.170

### I.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

Tous les échantillons n'ont pas pu être analysés par infrarouge par manque de quantités de matière récupérées. Par exemple, pour  $w=5$ , il n'a pas été possible de récupérer assez de NPs de silice quelle que soit la quantité de TEOS ajoutée. Pour  $w=11$ , seul l'échantillon D-Na-eau-11-h=4.3-NPs a pu être analysé soit celui qui contient le plus de TEOS. Le spectre IR de cet échantillon (Figure 86) montre des traces d'organiques avec les vibrations d'élongation des C-H à 2920 et 2997  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration de la liaison des C=O de l'AOT à 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres spectres présentent aussi des pics dus au tensioactif qui disparaissent de plus en plus avec l'augmentation du  $w$  et l'augmentation de la quantité de TEOS ( $h$  décroissant). Ainsi quand  $w$  augmente et  $h$  diminue, le lavage des NPs est plus efficace. La bande large de la vibration d'élongation de la liaison OH, présente autour de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , est de moins en moins visible quand  $w$  augmente et  $h$  diminue. En ce qui concerne la silice, les vibrations se trouvent être majoritairement entre 850 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ <sup>15, 16</sup>. La vibration d'élongation de la liaison Si-O se trouve à 1050  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration de déformation des Si-O vers 800  $\text{cm}^{-1}$  et la vibration de déformation des Si-O (rocking) vers 440  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont présentes pour l'ensemble des échantillons avec peu de modifications quel que soit le  $w$  et la quantité de TEOS ajoutée.

Figure 86 : Spectres infrarouges des échantillons préparés par la microémulsion Na(AOT) après l'ajout de TEOS ainsi qu'un zoom entre 1300 et 380  $\text{cm}^{-1}$ .



Ainsi ces synthèses en microémulsion inverse à base de Na(AOT) ont bien permis de synthétiser des nanoparticules de silice.

### I.2.2.3. Microscopie électronique

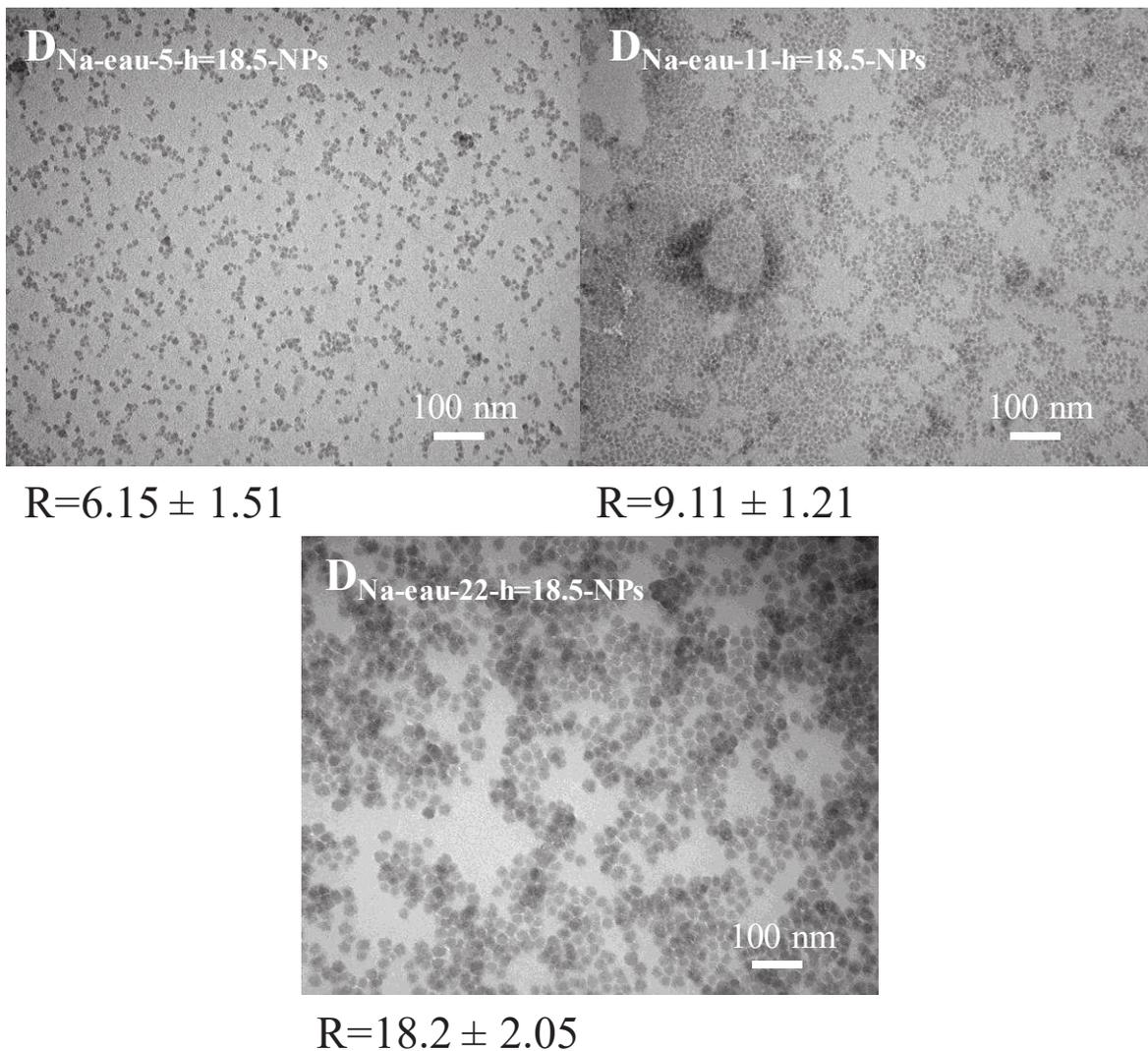
La microémulsion inverse à base de Na(AOT) a bien permis la synthèse de NPs de silice. Des analyses TEM ont été réalisées afin de discuter de la morphologie des nanoparticules. Les résultats sont présentés à la Figure 87. De manière générale, des particules plutôt sphériques et de tailles variables sont obtenues suivant le  $w$  utilisé. Le rayon des nanoparticules augmente quand le  $w$  augmente. Ainsi quand la quantité d'eau augmente, la taille des gouttes augmente également de même que la taille des particules finalement obtenues (voir Figure 87). Par contre, les nanoparticules formées sont beaucoup plus grosses que les gouttes d'eau (d'après les caractérisations SAXS). Ce résultat soulève la question : est-ce que la microémulsion a un effet sur la synthèse

des particules? La microémulsion semble contraindre la forme des nanoparticules mais pas leurs tailles. Ainsi, il y a bien un effet d’empreinte des gouttes sur la formation des nanoparticules mais pas sur leurs tailles qui sont plus grosses que les gouttes (Tableau 19).

Tableau 19 : Comparaison entre les valeurs obtenues par l’ajustement des courbes SAXS et le rayon des nanoparticules déterminé d’après la microscopie électronique.

Echantillons	DNa-eau-5-h=18.5	DNa-eau-11-h=18.5	DNa-eau-22-h=18.5
rgouttes (nm)	0.806	1.087	2.194
r0 (nm)	n.d.	n.d.	3
xi (nm)	n.d.	n.d.	35.53
D	n.d.	n.d.	3.170
r(TEM)	6.15	9.11	18.20

Figure 87 : Images TEM des échantillons DNa-eau-5-h=18.5-NPs, DNa-eau-11-h=18.5-NPs, et DNa-eau-22-h=18.5-NPs pour un même h et différents w.

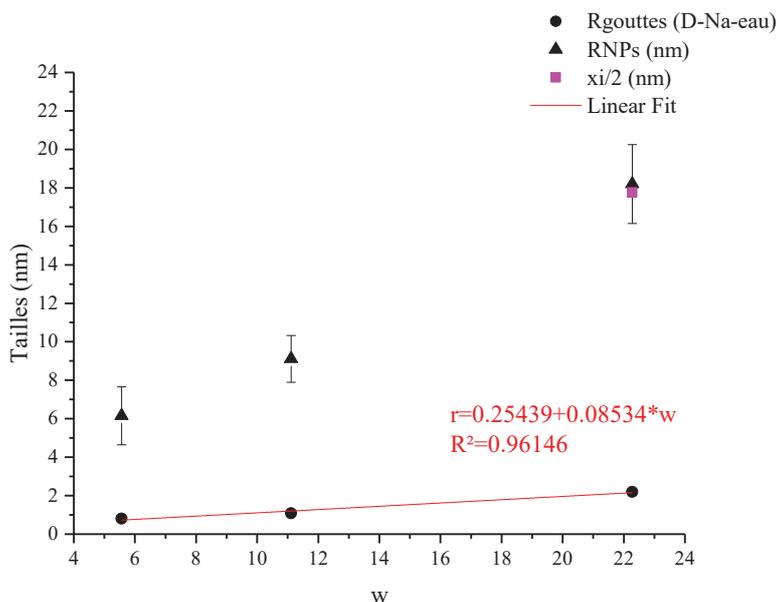


Grâce aux simulations SAXS réalisées à la Figure 85, des agrégats de 35 nm de long ( $\xi$ ) ont été simulés lors de la croissance de la silice dans le système DNa-eau-22-h=18.5. Cette valeur correspond à peu près aux tailles des particules observées en microscopie électronique ( $d=36.4$  nm) (Figure 88). Ainsi dans ce cas, il est possible de faire un parallèle entre la taille  $\xi$ , déterminée grâce au SAXS, et la taille des particules finales sans toutefois pouvoir affirmer que la valeur de  $\xi$  correspond vraiment aux particules finales. Pour les deux autres systèmes (DNa-eau-5-h=18.5 et DNa-eau-11-h=18.5), cette analyse n'a pas pu être faite car les courbes SAXS ne s'y prêtaient pas.

Les ajustements des courbes SAXS de la Figure 85 ont permis de mettre en évidence qu'il est nécessaire de considérer un facteur de structure d'agrégation fractal dans le modèle pour obtenir une description géométrique plus juste du système en présence de TEOS. Il est plausible que cette agrégation de gouttes, sous l'effet du TEOS, conduise à la formation de nanoparticules de silice dont la taille est sensiblement plus élevée que celle des gouttes individuelles. Enfin, la taille d'agrégats obtenue par les ajustements SAXS est très dépendante des valeurs de départ choisies dans le logiciel SASfit ce qui conduit à relativiser ce paramètre d'ajustement. En effet, ces valeurs sont plus élevées que celles théoriquement sondées par la gamme de vecteur d'onde du SAXS de l'ICSM. Par conséquent, dans ce cas,  $\xi$  est plus à considérer comme une solution numérique à l'ajustement que comme une valeur de taille d'agrégats très fiable.

Ainsi grâce à une microémulsion à base de Na(AOT)/isooctane/eau et au procédé sol-gel, il a été possible de synthétiser des nanoparticules de silice de tailles variables en modifiant la concentration en eau ( $w$ ). Ces particules de formes sphériques et des rayons variables en fonction du paramètre  $w$  utilisé, de 6 à 18 nm sont prometteuses. A présent, il est important d'intégrer le tensioactif modifié à base de Cu(AOT)<sub>2</sub> et d'observer les modifications apportées à la microémulsion et aux nanoparticules formées.

Figure 88 : Graphique représentant le rayon des gouttes (● : le rayon des gouttes d'eau (SAXS) et ▲ : le rayon des NPs formées (TEM) et la taille de l'agrégat,  $\xi$ , divisé en 2 pour comparaison avec un rayon.



### I.3. Etude de la synthèse de nanoparticules à l'aide d'une microémulsion inverse contenant le tensioactif $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ modifié à partir de $\text{Na}(\text{AOT})$

Cette partie est consacrée à l'étude de l'ajout du tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  dans la microémulsion précédente (Figure 86).

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans la synthèse  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{Cu}(\text{AOT})_2$  avec de l'eau.

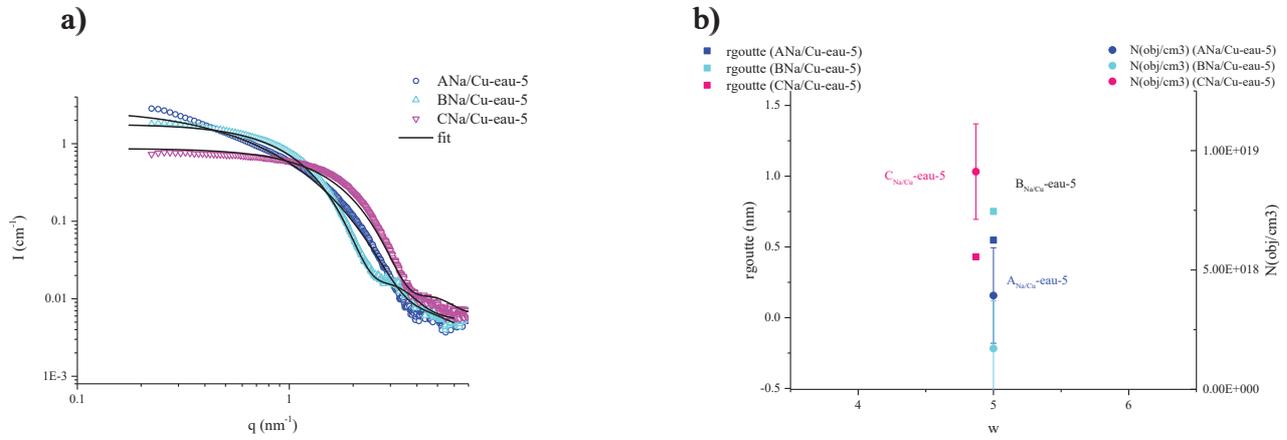
Echantillons	w	V( $\text{NH}_4\text{OH}$ 2.5%)mL	V(TEOS) mL	h=neau/nTEOS
<b>ANa/Cu-eau-5</b>	5	-	-	-
<b>BNa/Cu-eau-5</b>	5	-	-	-
<b>CNa/Cu-eau-5</b>	4.97	-	-	-
<b>CNa/Cu-eau-10</b>	9.87	-	-	-
<b>CNa/Cu-eau-20</b>	19.5	-	-	-
<b>DNa/Cu-eau-6-h=4.3</b>	5.5	0.01	0.289	4.3
<b>DNa/Cu-eau-11-h=4.3</b>	10.9	0.02	0.581	4.3
<b>DNa/Cu-eau-22-h=4.3</b>	21.6	0.04	1.175	4.3
<b>DNa/Cu-eau-32-h=4.3</b>	31.9	0.06	1.782	4.3
<b>DNa/Cu-eau-6-h=18.5</b>	5.5	0.01	0.068	18.5
<b>DNa/Cu-eau-11-h=18.5</b>	10.9	0.02	0.135	18.5
<b>DNa/Cu-eau-22-h=18.5</b>	21.6	0.04	0.274	18.5
<b>DNa/Cu-eau-32-h=18.5</b>	31.9	0.06	0.415	18.5
<b>DNa/Cu-eau-6-h=60</b>	5.5	0.01	0.021	60
<b>DNa/Cu-eau-11-h=60</b>	10.9	0.02	0.042	60
<b>DNa/Cu-eau-22-h=60</b>	21.6	0.04	0.085	60
<b>DNa/Cu-eau-32-h=60</b>	31.9	0.06	0.128	60

Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau 20. Plusieurs paramètres ont été modifiés comme le w (rapport molaire eau sur AOT) et la quantité de silice ajoutée définie par le paramètre h (rapport molaire entre l'eau et le précurseur de silice TEOS). Dans un premier temps, les microémulsions A et B sont étudiées afin de déterminer les modifications apportées par le tensioactif  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Puis les différences apportées par des w croissants sur la microémulsion C, issue du mélange de A et B sont analysées. La dernière sous-partie est consacrée à l'ajout de la silice dans les microémulsions (microémulsions D) et à l'étude des nanoparticules formées.

#### I.3.1. Etude des microémulsions A et B

La microémulsion A, à base du tensioactif  $\text{Cu}(\text{AOT})_2/\text{eau}$  et la microémulsion B, à base de  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{eau}$  ont été étudiés à l'aide du SAXS.

Figure 89 : a) Spectres SAXS des microémulsions ANa/Cu-eau-5, BNa/Cu-eau-5 et CNa/Cu-eau-5. b) Graphique présentant le rayon des gouttes (nm) et du nombre d'objets en fonction du w. Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
ANa/Cu-eau-5	5.00	3.93E-24	3.93E+18	0.683	1.992	0.548	0.80
BNa/Cu-eau-5	5.00	1.71E-24	1.71E+18	0.337	0.335	0.751	0.80
CNa/Cu-eau-5	4.97	9.12E-24	9.12E+18	0.380	1.000	0.430	0.65

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
ANa/Cu-eau-5	1.348	3.04E+10	4.39E+10	6.89E-22	0.0027	0.0980	0.9724
BNa/Cu-eau-5	1.551	3.04E+10	4.39E+10	1.77E-21	0.0030	0.0980	0.9690
CNa/Cu-eau-5	1.077	3.04E+10	4.39E+10	3.33E-22	0.0030	0.0980	0.9690

Les résultats pour un w égal à 5 sont présentés à la Figure 89. Cette étude n'a pas pu être menée sur les autres w parce que les microémulsions A à base de Cu(AOT)<sub>2</sub> n'étaient pas suffisamment stables. En effet, les microémulsions A sont très peu stables en présence d'une grande quantité d'eau. Le calcul du w de la microémulsion C, issu de la réunion des microémulsions A et B, doit prendre en compte le fait que le w de la microémulsion A et celui de la microémulsion B ne sont pas rigoureusement identiques. En effet le w(A) est calculé selon  $w(A)=[\text{eau}]/[\text{Cu}(\text{AOT})_2]$  alors que la w de la microémulsion B est calculé à partir de  $w(B)=[\text{eau}]/[\text{Na}(\text{AOT})]$  soit avec un nombre d'AOT différent. Finalement, le calcul du w(C) doit prendre en compte ces deux w (voir le détail des calculs dans l'Annexe A) mais le w(C) final est très proche du w(B) car le volume de microémulsion A ajouté est très faible par rapport à celui de la microémulsion B.

Les courbes de diffusion aux petits angles présentées à la Figure 89-a) sont très différentes suivant la microémulsion étudiée. La microémulsion A (courbe bleu foncé) à base de cuivre remonte fortement aux petits angles avec une taille de goutte de l'ordre de 0.548 nm de rayon. La forte croissance aux petites angles reliée à un début d'agrégation peut s'expliquer par une légère déstabilisation de la microémulsion. La microémulsion B à base de Na(AOT) et d'eau (courbe bleu clair), présente un rayon de gouttes de l'ordre de  $r=0.751$  nm avec un nombre d'objets plus faible que pour la microémulsion A. Cette valeur de rayon de goutte est d'ailleurs assez proche de celle déterminée dans la partie I.2. précédente. Le tensioactif Cu(AOT)<sub>2</sub> favorise

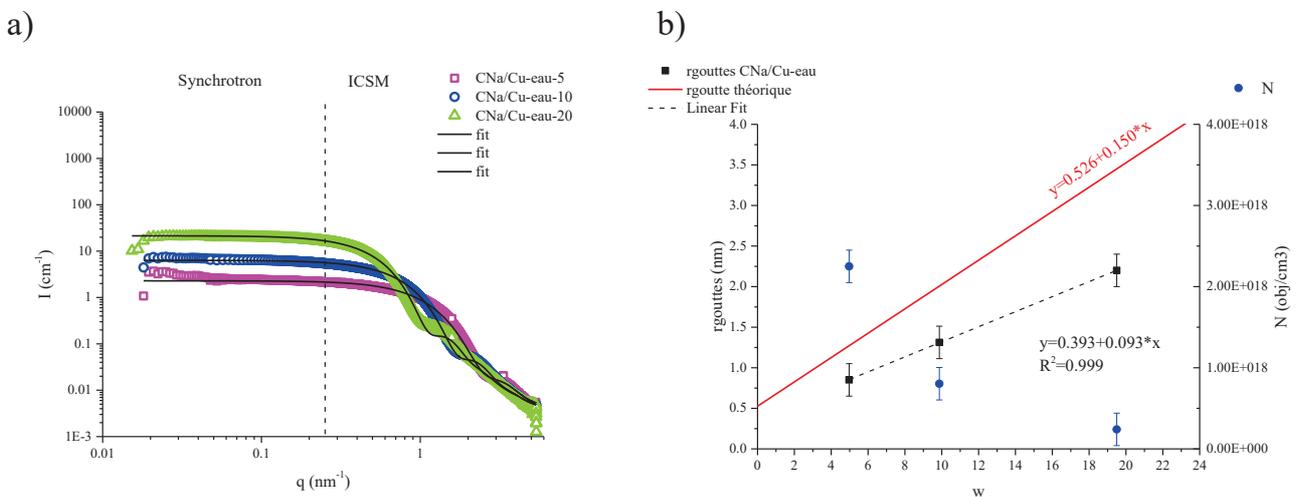
la formation de plus petites gouttes et un nombre d'objets plus important que Na(AOT). La modification du tensioactif Na(AOT) par du cuivre induit des différences sur les microémulsions formées. Les travaux de Pileni<sup>14</sup> sont d'ailleurs en accord avec nos conclusions. En effet, cette étude indique que pour des faibles quantités d'eau ( $w=2$ ) et des concentrations faibles en  $\text{Cu(AOT)}_2$  ( $[\text{Cu(AOT)}_2]=0.05$  M) des gouttes d'eau sphériques dans l'huile sont formées. En augmentant la quantité d'eau, le système passe de gouttes d'eau sphériques à des cylindres interconnectés. Ce phénomène est dû à l'augmentation de l'hydratation des têtes polaires. Ainsi, ces conclusions peuvent expliquer pourquoi des microémulsions instables sont obtenues avec l'augmentation du  $w$ .

A présent, si la microémulsion C issue de la réunion des microémulsions A et B et présentée à la Figure 89 (courbe rose) est étudiée, nous remarquons que des gouttes de petites tailles,  $r=0.430$  nm et en très grand nombre sont formées. Ainsi il semblerait que le mélange des microémulsions A et B conduisent à des tailles de gouttes plus petites que les gouttes d'origine. Ainsi le mélange des deux tensioactifs conduit à un réarrangement du système.

### I.3.2. Etudes des microémulsions C suivant le $w$

Dans cette sous-partie, les microémulsions C selon différentes quantités d'eau ( $w$ ) ont été étudiées à l'aide du SAXS. Les résultats SAXS présentés dans cette partie ont été réalisés au synchrotron, ce qui nous permet d'atteindre des gammes de  $q$  plus petites qu'au SAXS de l'ICSM. Ceci est matérialisé par la ligne discontinue présente pour  $q=0.25$  nm<sup>-1</sup> à la Figure 90-a). L'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'obtenir des informations sur des objets de plus grandes tailles ce qui semble être le cas dans nos synthèses à la vue des résultats de microscopie et du SAXS réalisé à l'ICSM. Les courbes SAXS réalisées au synchrotron ont été simulées à l'aide du modèle défini précédemment en faisant intervenir les paramètres présentés à la Figure 90-b).

Figure 90 : a) Spectres SAXS, réalisés au synchrotron, des microémulsions C pour trois  $w$ . b) graphique représentant les rayons des gouttes et le nombre d'objets en fonction du  $w$  déterminés par simulation des courbes SAXS. Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcœur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-eau-5	4.97	2.25E-24	2.25E+18	0.354	1.617	0.850	0.80
CNa/Cu-eau-10	9.87	8.04E-25	8.04E+17	0.269	0.087	1.323	0.90
CNa/Cu-eau-20	19.50	2.40E-25	2.40E+17	0.243	0.001	2.200	1.20

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-eau-5	1.650	3.04E+10	4.39E+10	2.57E-21	0.0058	0.0098	0.4086
CNa/Cu-eau-10	2.223	3.04E+10	4.39E+10	9.70E-21	0.0078	0.0193	0.5959
CNa/Cu-eau-20	3.260	3.04E+10	4.39E+10	2.28E-20	0.0114	0.0374	0.6948

De manière similaire à ce qui a déjà été observé, quand le w augmente, ici de 5 à 20, l'intensité diffusée aux petits angles augmente également et l'oscillation visible se décale vers les plus petites valeurs de q, signe que les objets diffusants (les gouttes) grossissent. De ces courbes, des rayons de gouttes compris entre 0.850 et 2.200 nm ont pu être déterminés pour un w croissant de 5 à 20. Ces valeurs ont permis de déterminer une droite d'équation  $r=0.393+0.093*w$  reliant le rayon des gouttes au w. Cette équation est différente de celle déterminée à la partie précédente portant seulement sur le tensioactif Na(AOT). Cette nouvelle équation indique que le mélange des deux microémulsions A et B conduit à des rayons des gouttes plus faibles que le système simplifié à base de Na(AOT) seul. Sur le graphique Figure 90-b) est également représenté la droite théorique reliant le rayon des gouttes au w de la microémulsion à base de Na(AOT) (thèse Abel <sup>13</sup>, (eq. 4.7)). L'équation trouvée pour le système Cu(AOT)<sub>2</sub>/ Na(AOT) s'éloigne du modèle théorique, ce qui peut être dû à l'introduction du tensioactif modifié Cu(AOT)<sub>2</sub>.

### I.3.3. Etude des microémulsions D et des nanoparticules formées

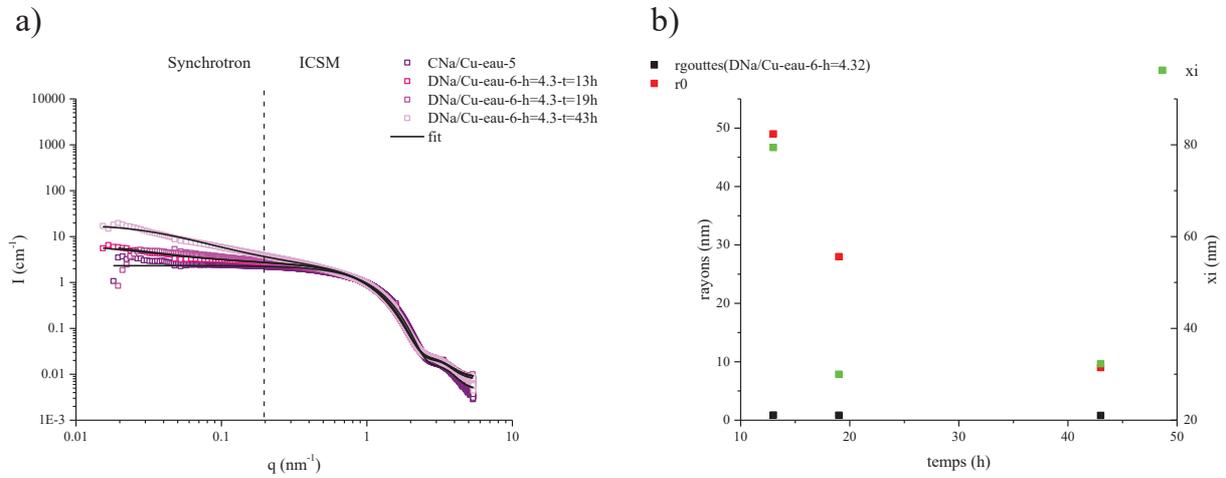
Dans cette partie, il est question d'analyser les effets de l'ajout de TEOS sur les microémulsions inverses (microémulsion D) que ce soit en fonction du temps de réaction ou du w.

#### I.3.3.1. Etude des microémulsions D en fonction du temps et du w pour une quantité fixe en TEOS (h=4.3)

Les courbes SAXS ont été simulées à l'aide du même modèle que précédemment. Le facteur de forme est décrit par un cœur d'eau et une coquille constituée des têtes polaires du tensioactif. De même, lorsque le TEOS est ajoutée, un facteur de structure d'agrégation fractale doit être considéré afin d'ajuster au mieux les courbes expérimentales.

La Figure 91 présente l'évolution au cours du temps des courbes SAXS des échantillons DNaCu-eau-6-h=4.3. L'ajout de TEOS provoque l'augmentation de l'intensité de diffusions aux petits q sans que la taille des gouttes ne soit modifiée. En effet le régime de Guinier des courbes SAXS, n'est pas modifié par l'ajout et la croissance de la silice, ce qui correspond à des rayons de goutte de l'ordre de  $r=0.85$  nm. L'augmentation aux petits angles a pu être simulée avec l'ajout du facteur de structure masse fractale. Pour ces courbes nous avons utilisé une dimension fractale  $D=1.3$  soit des agrégats de forme linéaire et branchés. De manière étonnante, au cours du temps, le rayon des particules élémentaires ( $r_0$ ) décroît de même que la taille des agrégats. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'en début de réaction, la silice n'est pas vraiment polycondensée conduisant à de la silice peu dense et peu organisée.

Figure 91 : a) Spectres SAXS des échantillons C et DNa/Cu-eau-6-h=4.3 au cours du temps et b) Graphique représentant les paramètres de simulation des courbes SAXS ci-contre (r gouttes, r0 (rayons des particules élémentaires) et xi (taille des agrégats)). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



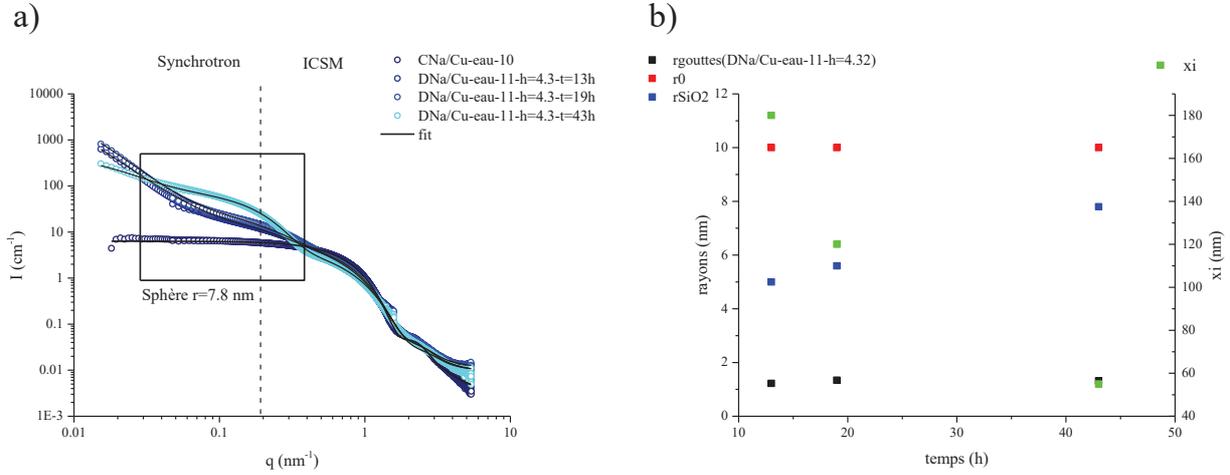
Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-eau-5	4.97	2.25E-24	2.25E+18	0.354	1.617	0.850	0.80
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-13h	5.56	1.79E-24	1.79E+18	0.355	1.162	0.873	0.80
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-19h	5.56	2.09E-24	2.09E+18	0.330	0.883	0.850	0.80
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-43h	5.56	1.95E-24	1.95E+18	0.371	0.800	0.820	0.80

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-eau-5	1.673	3.04E+10	4.39E+10	2.79E-21	0.0050	0.0098	0.4924
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-13h	1.673	3.04E+10	4.39E+10	2.79E-21	0.0050	0.0980	0.9492
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-19h	1.650	3.04E+10	4.39E+10	2.57E-21	0.0054	0.0980	0.9451
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-43h	1.620	3.00E+10	3.70E+10	2.31E-21	0.0045	0.0980	0.9540

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
CNa/Cu-eau-5	-	-	-
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-13h	49.0	79.4	1.10139
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-19h	28.0	30.0	1.29423
DNa/Cu-eau-6-h=4.3-43h	9.0	32.3	1.39825

Au bout de 43h, la silice est sous forme condensée et il est possible que des particules solides finales, de rayon r0=9 nm, formants des agrégats plus larges de xi=32 nm soient formés. Il n'a pas été possible dans ce cas de fixer r0 égal au rayons des gouttes ce qui laisse penser que cette description de l'agrégation n'est pas optimale. Par la suite, les tailles déterminées à l'aide du SAXS seront comparées à celles obtenues lors de l'observation des nanoparticules en microscopie électronique. Dans ce cas, il n'a pas été possible de rajouter un facteur de forme sphérique pour des particules de silice car aucune oscillation n'apparaît. En effet, la diffusion de ces objets, probablement de petites tailles, est masquée par l'augmentation de l'intensité due à l'agrégation.

Figure 92 : a) Spectres SAXS des échantillons C et DNa/Cu-eau-11-h=4.3 au cours du temps et b) Graphique représentant les paramètres de simulation des courbes SAXS ci-contre (r gouttes, r0 (rayons des particules élémentaires) et xi (taille des agrégats) ainsi que rSiO<sub>2</sub>, le rayon simulé des particules solides). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcœur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-eau-10	9.87	8.04E-25	8.04E+17	0.269	0.087	1.323	0.90
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-13h	11.11	7.69E-25	7.69E+17	0.362	1.178	1.225	0.90
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-19h	11.11	8.42E-25	8.42E+17	0.338	1.609	1.340	0.87
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-43h	11.11	8.28E-25	8.28E+17	0.368	2.446	1.314	0.87

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δp1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δp2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-eau-10	2.223	3.04E+10	4.39E+10	9.70E-21	0.0078	0.0193	0.5959
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-13h	2.125	3.04E+10	4.39E+10	7.70E-21	0.0059	0.0193	0.6932
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-19h	2.207	3.04E+10	4.39E+10	1.01E-20	0.0085	0.0193	0.5603
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-43h	2.181	3.04E+10	4.39E+10	9.50E-21	0.0079	0.0193	0.5923

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
CNa/Cu-eau-10	-	-	-
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-13h	10	180	2.23128
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-19h	10	120	2.40000
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-43h	10	55	2.25000

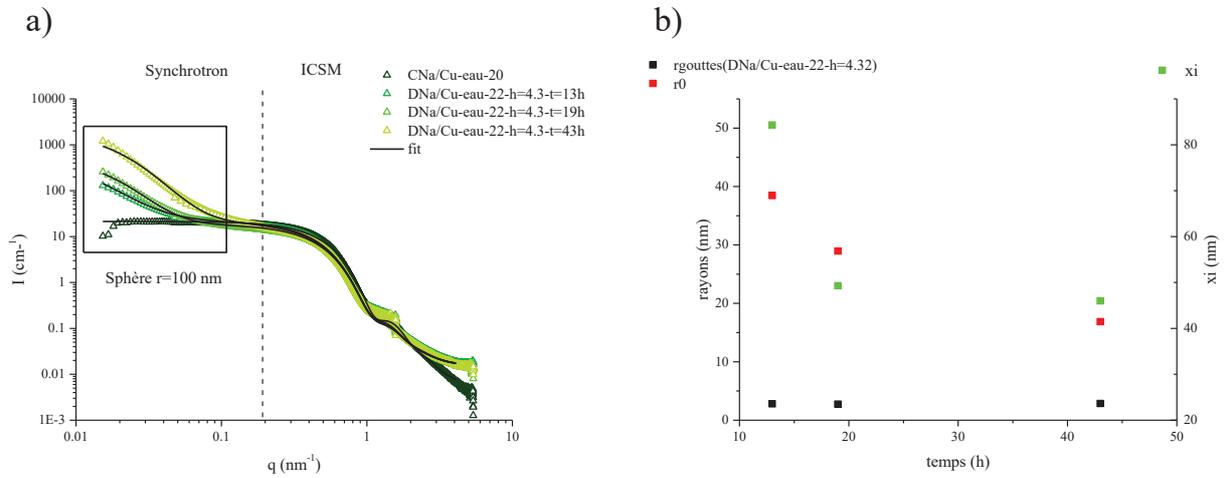
Echantillons	N	s	p	rSiO <sub>2</sub> (nm)	Δp (e-/cm <sup>2</sup> )
CNa/Cu-eau-10	-	-	-	-	-
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-13h	4.00E-28	0.300	1.000	5.0	1.23E+11
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-19h	3.60E-28	0.300	1.000	5.6	1.23E+11
DNa/Cu-eau-11-h=4.3-43h	3.00E-28	0.262	1.000	7.8	1.23E+11

L'échantillon DNa/Cu-eau-11 est défini pour un w (w=11) plus important que précédemment (w de la figure 15). La courbe SAXS relative à cet échantillon est présentée à la Figure 92. En présence de TEOS, l'allure de la courbe bleu clair (DNa/Cu-eau-11-h=4.3-t=43h) aux petits angles est très différente de ce qui a pu être observée pour la courbe rose clair w=6 (Figure 91), DNa/Cu-eau-6-h=4.3-t=43h. Toutefois, la taille des gouttes dans la microémulsion D reste peu modifiée avec la croissance de la silice à part pour le temps de réaction le plus long où l'oscillation commence à se déformer (r=1.3 nm). De manière similaire avec ce qui a

été vu auparavant, le rayon des gouttes augmente avec l'augmentation du  $w$ . Si les courbes SAXS de la Figure 91 sont comparées à celles de la Figure 92, nous constatons la même augmentation de l'intensité aux petits  $q$  qui s'expliquerait par l'agrégation des particules de silice. Cette agrégation a été simulée avec un facteur de structure de dimension fractale  $D=2.3$ , ce qui correspond à un agrégat moins linéaire, plus dense que pour  $w=6$ . Des particules élémentaires de l'ordre de  $r_0=10$  nm formant des agrégats de tailles décroissantes au cours du temps, de 180 à 55 nm, ont été définies. Cette diminution de taille peut s'expliquer par le fait qu'aux temps courts, la silice est peu condensée et forme un nuage autour des gouttes agrégées. A mesure que la réaction sol-gel se produit, ce nuage se condense et commence à former une particule.

Cependant, les courbes représentant les résultats de l'émulsion D avec  $w=11$  (Figure 92) présentent une différence majeure par rapport à celles de l'émulsion D avec  $w=6$  (Figure 91). En effet il y a l'apparition d'une seconde « bosse » autour de  $q=0.005$  et  $q=0.04$  Å qui pourrait être reliée à des particules sphériques, probablement formées de silice, noté  $rSiO_2$ . Au cours du temps, cette « bosse » se décale vers les plus petits  $q$  signifiant que ces particules sphériques grossissent au cours du temps. Un rayon de particules sphériques,  $rSiO_2$ , a pu être déterminé avec cette croissance au cours du temps. Ces résultats, présentés à la Figure 92-b), font apparaître des rayons de particules qui augmentent de 4.5 à 7.5 nm au cours du temps de murissement de la silice. Ainsi dans ce cas ( $w=11$ ), la silice semble former des particules denses et bien organisées, et dont la taille croît avec le temps. En ce qui concerne le facteur de structure, de la même manière que dans le cas précédent, il apparaît que le paramètre  $r_0$  soit assez éloigné de la taille des gouttes et que  $\xi$  diminue avec le temps. Comme précédemment, la diminution de  $\xi$  peut être associée au fait qu'aux temps faibles, la silice est peu polycondensée et qu'elle forme une sorte de réseau autour des gouttes. A mesure que le temps passe, le réseau de silice se condense et  $\xi$  diminue. Par conséquent les valeurs absolues des paramètres  $r_0$  et  $\xi$  sont à relativiser. Il est plus plausible de considérer la nécessité de tenir compte de ce type de facteur de structure comme la preuve que les objets formés dans la microémulsion s'agrègent.

Figure 93 : a) Spectres SAXS des échantillons C et DNa/Cu-eau-22-h=4.3 au cours du temps et b) Graphique représentant les paramètres de simulation des courbes SAXS ci-contre (r gouttes, r0 (rayons des particules élémentaires) et xi (taille des agrégats)). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-eau-20	19.50	2.40E-25	2.40E+17	0.243	0.001	2.200	1.20
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-13h	22.28	1.63E-25	1.63E+17	0.261	2.132	2.796	1.12
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-19h	22.28	1.63E-25	1.63E+17	0.273	2.519	2.751	1.12
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h	22.28	1.60E-25	1.60E+17	0.282	2.611	2.852	1.12

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-eau-20	3.260	3.04E+10	4.39E+10	2.28E-20	0.0114	0.0374	0.6952
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-13h	3.912	3.04E+10	4.39E+10	9.16E-20	0.0149	0.0374	0.6010
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-19h	3.867	3.04E+10	4.39E+10	8.72E-20	0.0142	0.0374	0.6190
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h	3.968	3.04E+10	4.39E+10	9.72E-20	0.0155	0.0374	0.5843

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
CNa/Cu-eau-20	-	-	-
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-13h	38	84	2.50000
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-19h	29	49	3.00000
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h	17	41	3.00000

Echantillons	N	s	p	rSiO2 (nm)	Δρ (e-/cm <sup>2</sup> )
CNa/Cu-eau-20	-	-	-	-	-
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-13h	-	-	-	-	-
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-19h	-	-	-	-	-
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h	1.00E-33	0.270	1.000	100.0	1.23E+11

Par ailleurs de la même manière que précédemment, l'évolution des courbes SAXS au cours du temps après l'ajout de silice pour un w plus élevé (w=22) DNa/Cu-eau-22 a été étudié. Les courbes SAXS, reliées à cet échantillon, sont présentées à la Figure 93, de même que les paramètres d'ajustement.

La tendance observée pour les w les plus faibles (Figure 91 et Figure 92) se poursuit pour l'échantillon correspondant à w=22. En effet, l'évolution avec le temps des paramètres d'ajustement du facteur de structure r0 et xi sont similaires aux autres w et signifie qu'une agrégation d'objets se produit dans la microémulsion lorsque le précurseur de silice est ajouté. Ensuite, de la même manière que pour les w plus faibles, la taille des

gouttes de la microémulsion ne varie pas lors de l'ajout de TEOS bien que, comme attendu, elle soit plus élevée pour  $w=22$  que pour  $w=6$  ou  $11$ . Finalement, pour ajuster correctement les courbes SAXS, de la même manière que dans le cas de  $w=11$ , un facteur de forme sphérique doit être ajouté au facteur de forme cœur-coquille utilisé pour décrire la microémulsion. En observant le domaine des petits angles de l'échantillon à  $t=43h$  de la Figure 93, la contribution de ces sphères est clairement observée. Contrairement à l'échantillon DNa/Cu-eau-11 pour  $w=11$  (Figure 92), le régime de Guinier de ces sphères n'est pas observable en totalité. Par conséquent, la taille de ces sphères ( $r_{SiO_2} = 100$  nm) est plus élevée pour  $w=22$  que pour  $w=11$ , ce qui est attendu.

Ainsi, il apparaît qu'il y a bien un effet d'empreinte lié aux gouttes de la microémulsion puisque plus le  $w$  est élevé, plus les gouttes de la microémulsion sont grandes et plus la taille des objets qui apparaissent après l'ajout du précurseur de silice est élevée. Ces effets d'empreintes sont discutés plus tard dans la partie dédiée aux observations par microscopie électronique.

Le Tableau 21 propose un récapitulatif des paramètres de fit pour les trois échantillons présentés ci-dessus au bout de 43h de réaction afin de comparer les tendances suivant le  $w$ . Le rayon des gouttes augmente avec le  $w$ , une conclusion que nous avons déjà établie précédemment. En ce qui concerne les paramètres de fit du facteur de structure ( $r_0$  et  $\xi$ ), à relier avec l'agrégation des clusters de silice, le rayon de la particule élémentaire a tendance à augmenter de même que la taille des agrégats ( $\xi$ ) quand  $w$  augmente. La dimension fractale ( $D$ ) tend à augmenter avec le  $w$  de 1.3 à 3. Ainsi quand le  $w$  croit, les agrégats formés sont de plus en plus denses. Enfin, l'évolution de la taille des sphères de silice tend à montrer que l'effet d'empreinte des gouttes de la microémulsion est réel bien que la taille des objets attribués à des sphères de silice soit beaucoup plus élevée que celle des gouttes de la microémulsion. Pour le  $w$  le plus faible, aucune contribution liée à des sphères de silice ( $r_{SiO_2}$ ) n'est observée alors que des sphères de tailles croissantes sont considérées pour ajuster les courbes SAXS des deux  $w$  les plus élevés.

**Tableau 21 : Récapitulatif des différents paramètres de fit des courbes SAXS pour trois  $w$  différents.**

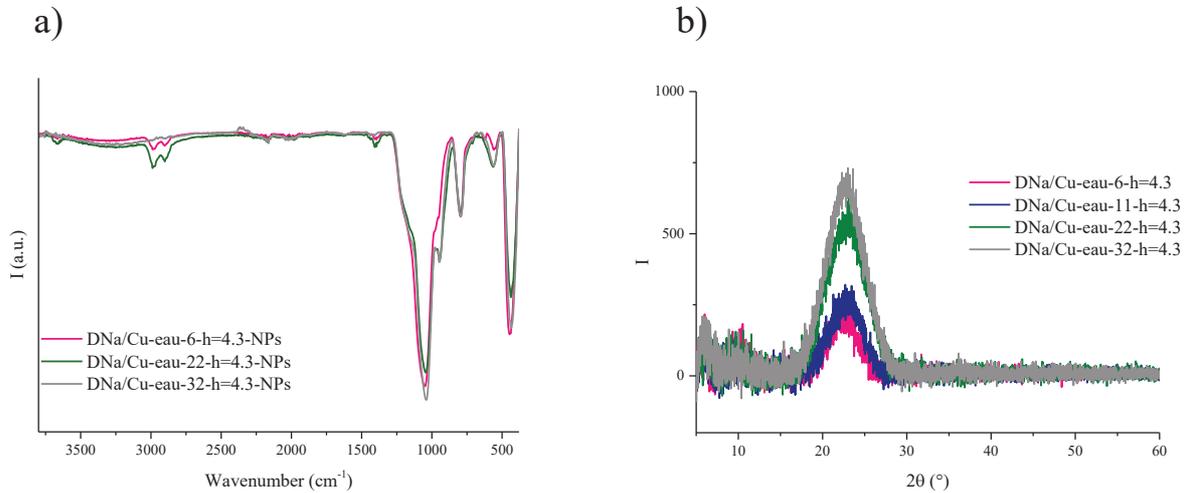
Echantillons	DNa/Cu-eau-6- h=4.3-43h	DNa/Cu-eau- 11-h=4.3-43h	DNa/Cu-eau- 22-h=4.3-43h
<b>rgouttes (nm)</b>	0.82	1.3	2.8
<b>r0 (nm)</b>	9	10	17
<b>xi (nm)</b>	32	55	46
<b>rSiO<sub>2</sub> (nm)</b>	n.d.	7.8	100
<b>D</b>	1.398	2.250	3.000

### *1.3.3.2. Etude des nanoparticules formées à partir de la microémulsion D pour différents $w$ et $h=4.3$*

Après l'étude des microémulsions D, les nanoparticules de silice formées au bout de 48h dans ces microémulsions sont analysées chimiquement et structurellement avec la spectroscopie infrarouge et la

diffraction des rayons X (FTIR-ATR et DRX). La morphologie de ces nanoparticules est quant à elle étudiée grâce à la microscopie électronique en transmission.

Figure 94 : a) Spectres infrarouges des échantillons DNa/Cu-eau-w-h=4.3-NPs. b) Diffractogrammes des échantillons DNa/Cu-eau-w-h=4.3



La Figure 94 présente les résultats obtenus en infrarouge et en DRX pour les nanoparticules DNa/Cu-eau-w-h=4.3. Les spectres infrarouges ne font pas apparaître de différences majeures suivant le w. Autour de 1000 cm<sup>-1</sup>, nous observons les bandes caractéristiques de la silice. Les différentes vibrations reliées à la silice sont regroupées dans le Tableau 22. Les vibrations reliées à la liaison C-H peuvent être dues à des résidus de tensioactif ou bien à des restes de précurseur de silice. De manière générale, la silice a bien été formée et ce, quel que soit le w. Pour le w le plus faible, DNa/Cu-eau-6-h=4.3 (spectre rose), la vibration d'élongation dans le plan Si-O de l'unité Si-OH est peu marquée et les pics sont un peu moins intenses que pour les autres w. Pour le w le plus important, DNa/Cu-eau-22-h=4.3 (spectre gris), les pics sont plus intenses que les autres w. Nous pouvons constater l'absence des vibrations C-H autour de 2900 cm<sup>-1</sup> signe que le lavage des nanoparticules a été plus performant.

La vibration asymétrique C-H de l'unité Si-R autour de 1400 cm<sup>-1</sup> est également absente, ce qui montre probablement que le précurseur de silice a été totalement hydrolysée et polycondensée pour un w plus élevé. Ainsi la présence d'eau en quantité importante permet peut-être de mieux réaliser le procédé sol-gel.

Les diffractogrammes réalisés à partir des mêmes échantillons montrent une bosse autour de 2θ=23° reliée à de la silice amorphe. Ces analyses montrent que la microémulsion D a bien permis de synthétiser de la silice et ce quel que soit le w.

**Tableau 22 : Récapitulatif des vibrations liées à la silice en spectroscopie infrarouge.**

<b>Vibrations (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Type de vibrations</b>	<b>Unité structurale</b>
<b>Organiques</b>		
<b>2976</b>	Vibration symétrique C-H	-CH <sub>3</sub>
<b>2892</b>	Vibration asymétrique C-H	-CH <sub>3</sub>
<b>Silice<sup>15, 16</sup></b>		
<b>1404</b>	Vibration asymétrique C-H	Si-R
<b>1200</b>	Vibration asymétrique Si-O-Si (mode optique longitudinal)	≡Si-O-Si≡
<b>1050</b>	Vibration asymétrique Si-O-Si (mode optique transversal)	≡Si-O-Si≡
<b>952</b>	Vibration d'élongation dans le plan Si-O	≡Si-OH
<b>795</b>	Vibration d'élongation symétrique Si-O	≡Si-O-Si≡
<b>553</b>	Vibration d'élongation Si-O	Défauts SiO <sub>2</sub>
<b>437</b>	Vibration de déformation O-Si-O	-O-Si-O-
<b>-OH</b>		
<b>3300-3500</b>	Vibration d'élongation O-H	H-O-H
<b>1610</b>	Vibration de déformation H-O-H	H-O-H

A présent, nous allons nous intéresser à la morphologie des nanoparticules synthétisées dans les conditions suivantes (DNa/Cu-eau-w-h=4.3-NPs) : soit des nanoparticules issues des microémulsions D, après 48h de réaction du procédé sol-gel, pour des w variables (6 à 32) et avec une valeur h=4.3 qui est le rapport molaire eau sur silice. Les images sont présentées à la Figure 97, rectangle bleu du bas. Les mesures des diamètres des particules sont réalisées à l'aide du logiciel Fiji. Nous obtenons des nanoparticules relativement sphériques de diamètres compris entre 7.5 et 53 nm avec parfois des points plus sombres visibles au centre des nanoparticules observées en champ clair. Ce phénomène est particulièrement observable pour l'échantillon DNa/Cu-eau-32-h=4.3. La taille des nanoparticules croît quand le w augmente, ce qui confirme les observations SAXS et le fait qu'il existe un effet d'empreinte lié aux gouttes de la microémulsion bien que la taille de ces gouttes soit beaucoup plus faible que celle des particules de silice. Les échantillons DNa/Cu-eau-11-h=4.3 et DNa/Cu-eau-22-h=4.3 présentent des particules agrégées, ce qui n'est pas le cas des deux autres échantillons (w=6 et w=32). Ceci peut être dû aux échantillons en eux-mêmes ou bien à un effet de séchage lors de la préparation des grilles. Les tailles finales des nanoparticules mesurées à partir de ces images TEM,  $r(NPs)$ , sont du même ordre de grandeur que les tailles déterminées d'après l'étude des courbes SAXS,  $r_0$ , (voir Tableau 23) pour les w les plus faibles. Pour le w le plus petit (w=6), les objets sont petits et leurs diffusions peuvent se confondre avec celles des gouttes d'où des paramètres de fit erronés. Cependant,  $r_0$  reste une valeur abstraite qui doit être considérée avec précaution.  $r_0$  et  $\xi$  donnent plutôt des informations sur l'agrégation du système.

**Tableau 23 : Tableau récapitulatif des paramètres déterminés grâce à l'analyse des courbes SAXS et des tailles mesurées en microscopie électronique.**

<b>Echantillons</b>	<b>DNa/Cu-eau-6-h=4.3-43h</b>	<b>DNa/Cu-eau-11-h=4.3-43h</b>	<b>DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h</b>
<b>r0 (nm)</b>	9	10	17
<b>xi (nm)</b>	32	55	46
<b>rSiO<sub>2</sub> (nm)</b>	n.d.	7.8	100
<b>r(NPs) (nm)</b>	3.8	10.8	18.1

A présent si nous nous focalisons sur le rayon de la particule sphérique déterminé pour l'échantillon DNa/Cu-eau-11-h=4.3,  $r_{SiO_2}=7.5$  nm nous sommes très proche de la valeur déterminée en microscopie  $r(NPs)=10.8$  nm. Ainsi, la modélisation des particules sphériques en SAXS correspond aux nanoparticules de silice effectivement mesurées en microscopie. Cependant cette estimation de  $r_{SiO_2}$  n'a pas pu être réalisée sur l'échantillon DNa/Cu-eau-6-h=4.3-43h car le signal de l'oscillation est probablement masqué par l'agrégation.

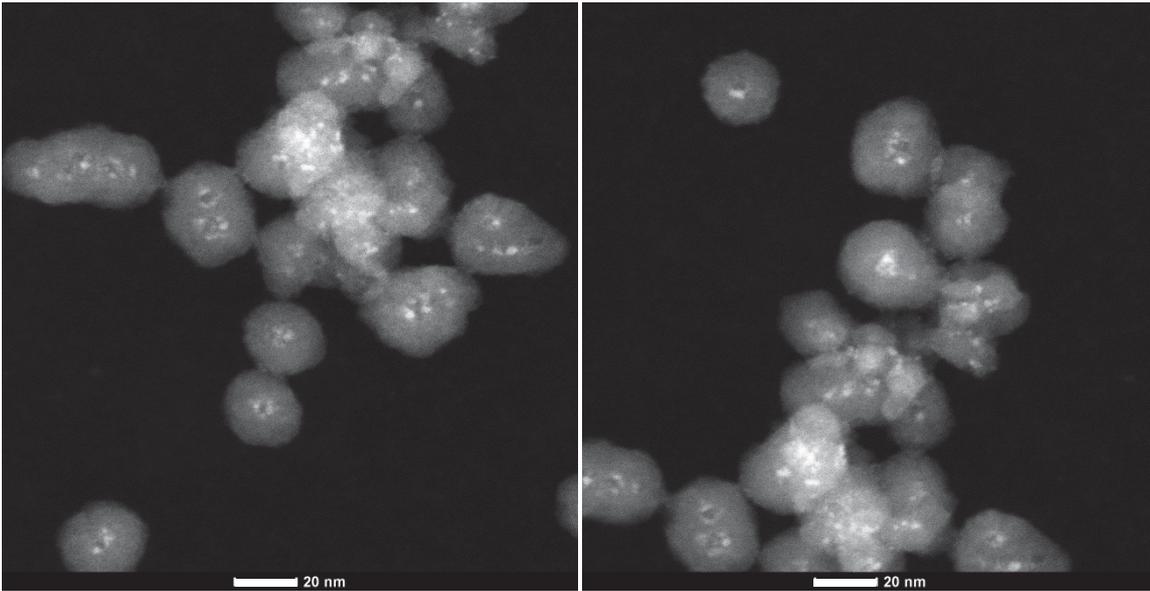
En revanche, pour  $w=22$ , il semble que la taille des particules observées au TEM soit beaucoup plus faible que celle obtenue par SAXS. En effet les analyses TEM donnent des rayons de particules de l'ordre de  $r(NPs)=18.9$  nm alors que les courbes SAXS donnent plutôt  $r_{SiO_2}=100$  nm. En ce qui concerne l'échantillon DNa/Cu-eau-22-h=4.3-43h, le rayon  $r_{SiO_2}$  a pu être déterminé mais il est très différent de la taille mesurée en microscopie. Il est possible que l'estimation de  $r_{SiO_2}$  soit faussée car l'oscillation n'est pas complète. De plus, le facteur d'agrégation très important aux petits  $q$  peut masquer le signal dû aux particules de silice. Ainsi, cette méthode de calcul de  $r_{SiO_2}$  par les ajustements SAXS reste intéressante pour estimer la taille des nanoparticules finales.

### *1.3.3.3. Etude plus fine de la morphologie des nanoparticules formées*

Afin de mieux comprendre la morphologie des nanoparticules, des images STEM-HAADF en champ sombre de l'échantillon DNa/Cu-eau-22-h=18.5-NPs ont été réalisées et sont présentées à la Figure 95. Nous observons des nanoparticules relativement sphériques de diamètres environ égaux à 22.5 nm avec plusieurs points plus brillants au centre des nanoparticules. Parfois, au centre des nanoparticules, nous remarquons des zones très peu brillantes ressemblant à des trous. Ainsi ces nanoparticules présentent deux types de matériaux bien distincts :

- Au centre, plusieurs points brillants d'environ 1.9 nm qui peuvent être reliés à une espèce contenant des éléments lourds, par exemple du cuivre.
- En périphérie, un matériau moins brillant, sans doute de la silice. Ce matériau paraît également peu dense avec une certaine granulosité faisant penser à des pores nanométriques.

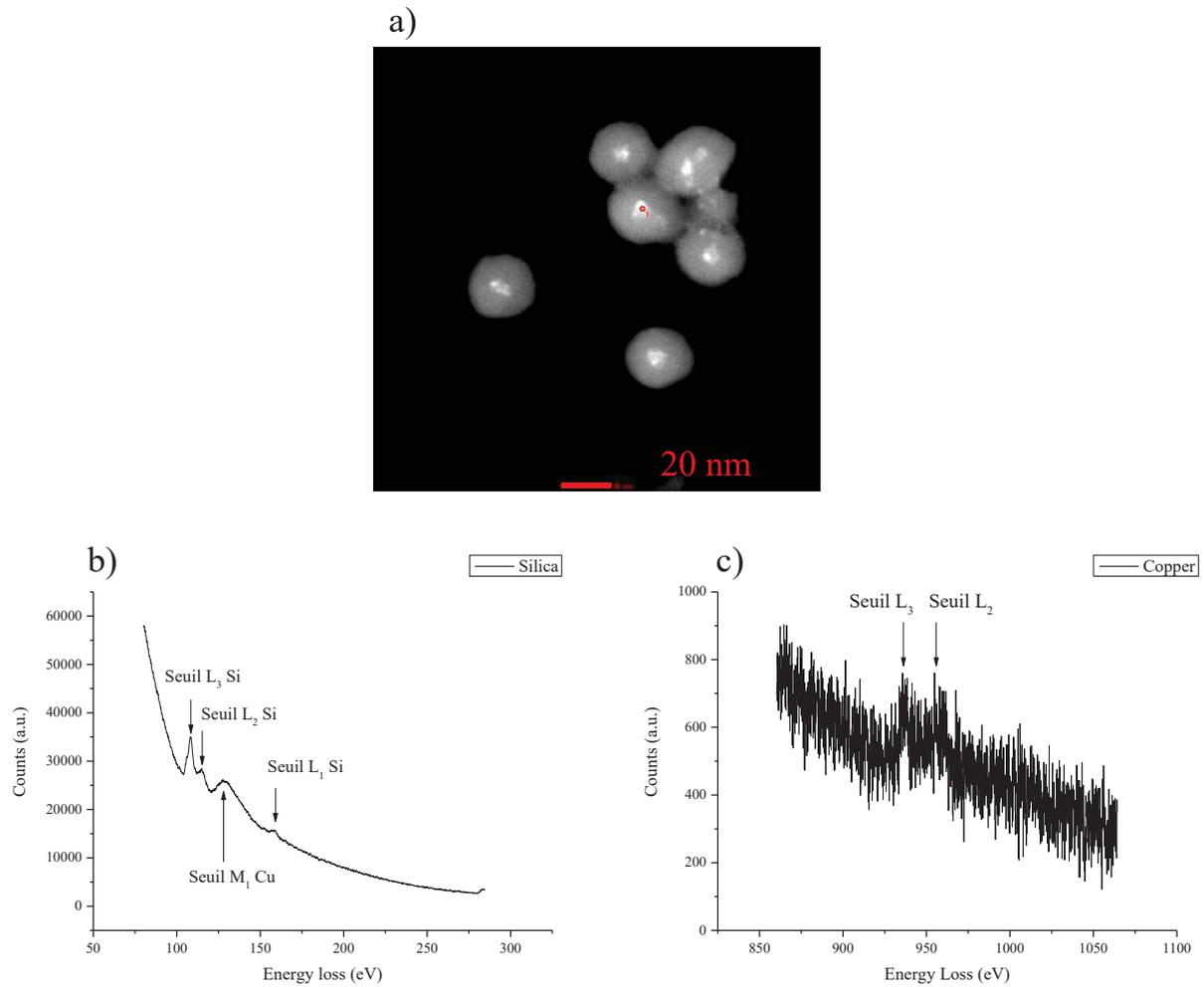
Figure 95 : Images STEM-HAADF (champ sombre) des nanoparticules issues de l'échantillon : DNa/Cu-eau-22-h=18.5-NPs.



Cette étude réalisée en microscopie a été complétée par des analyses chimiques grâce à la spectroscopie EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*). Les résultats sont présentés à la Figure 96. Nous avons réalisé les analyses sur la particule centrale (point rouge de cette Figure). La spectroscopie EELS a permis de déterminer que les particules brillantes étaient constituées majoritairement de cuivre (Figure 96, c). La poudre récupérée étant de couleur bleue, nous pensons qu'il s'agit d'ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  déjà présents dans le tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Il est possible que les particules renferment aussi le tensioactif qui n'a pas pu être éliminé durant le lavage. Parfois, des vides au sein des nanoparticules ont été observées et peuvent être dus à l'élimination du tensioactif lors de lavages plus intensifs ou bien à la lixiviation du cuivre lors de ces mêmes lavages. Le spectre b) de la Figure 96, indique la présence de Si, probablement sous forme de silice au vu des précédentes analyses chimiques. Cette analyse n'a pu être réalisée que sur un seul échantillon mais ces conclusions peuvent être généralisées à l'ensemble des échantillons.

En conclusion, la synthèse de nanoparticules de silice à l'aide d'une microémulsion inverse à base du mélange du tensioactif  $\text{Na}(\text{AOT})$  et du tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  est possible. Des particules sphériques, de tailles variables suivant les paramètres de la synthèse sont obtenues (la quantité d'eau déterminée par le w et la quantité de silice exprimée avec h). Cette synthèse permet d'obtenir des nanoparticules cœur-coquille, un cœur constitué d'espèces à base de cuivre avec probablement des résidus de tensioactifs et une coquille de silice vraisemblablement poreuse.

Figure 96 : a) Image STEM de DNa/Cu-eau-22-h=18.5-NPs, b) et c) graphiques issus de la spectroscopie EELS pour la silice et le cuivre.



#### I.3.3.4. Comparaison des nanoparticules synthétisées avec plusieurs quantités de silice (h)

Les images TEM présentées à la Figure 97 montrent que les objets ont les mêmes morphologies quel que soit le  $w$  et la quantité de silice ajoutée définie par le paramètre  $h$ . Les différences proviennent majoritairement des tailles de nanoparticules formées.

Figure 97 : Images TEM en champ clair des nanoparticules issues des microémulsions D pour quatre w différents et trois différentes quantités de silice (h) au bout de 48h de réaction.

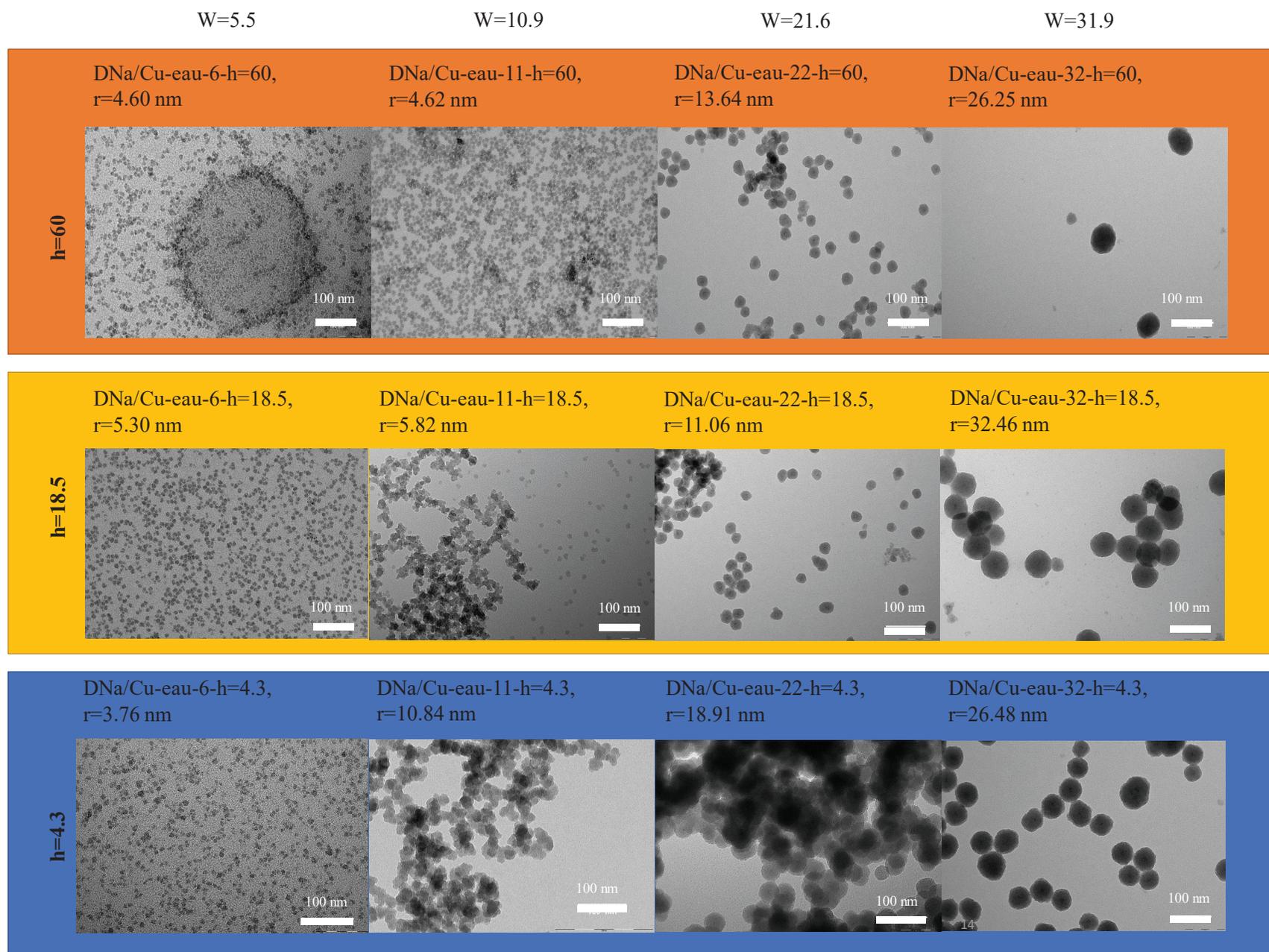
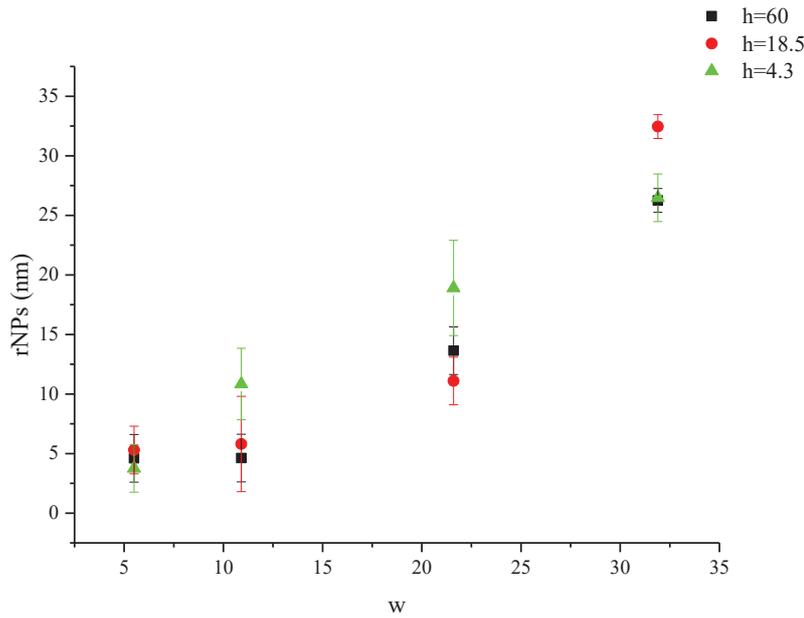


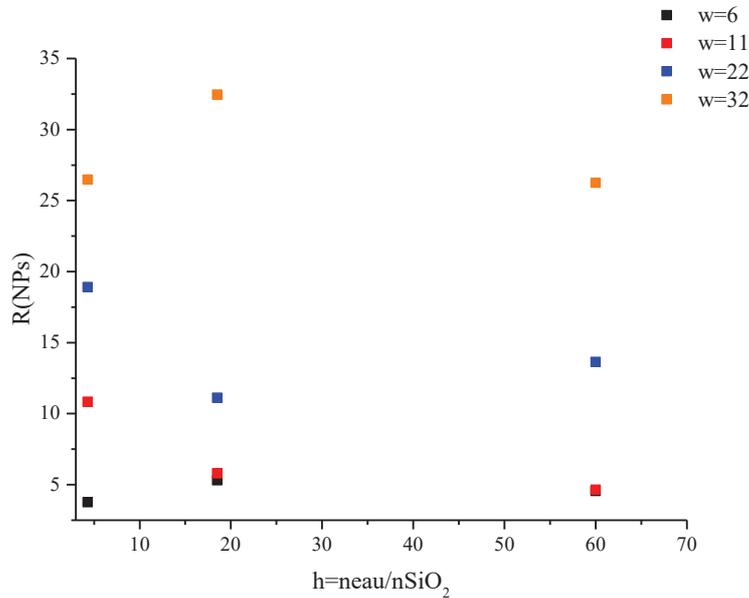
Figure 98 : Graphique représentant l'évolution du rayon des nanoparticules en fonction du w et de la quantité de silice ajoutée.



La Figure 98 permet de comparer les rayons des particules en fonction du w et de la quantité de silice ajoutée. Quand le w augmente, la taille des nanoparticules déterminées par microscopie augmente aussi, et ce quel que soit h. Ainsi lorsque le w croît, dont lorsque la quantité d'eau augmente, la taille des objets (déterminée par SAXS) et attribuée aux gouttes au sein de la microémulsion augmente ce qui conduit à la formation de nanoparticules de plus en plus grosses, observées par TEM. Ainsi la microémulsion inverse semble avoir un contrôle sur la morphologie et sur la taille des nanoparticules car elles sont sphériques et peu polydisperses même si la taille des gouttes est plus faible que celle des nanoparticules.

En ce qui concerne la quantité de silice ajoutée, paramétrée grâce à h (le rapport molaire entre l'eau et la silice) et présenté à la Figure 99 ; lorsque h diminue, la quantité de silice augmente. Pour le plus faible w (w=6, en noir), le rayon des particules est plus petit lorsque la quantité de silice est plus importante h=4.3 au lieu de h=60. Par contre pour les w intermédiaires (w=11, en rouge et 22, en bleu), quand h=4.3, les rayons des particules sont plus importants que pour h=60. La tendance est encore différente pour le w le plus élevé (w=32, en orange) où les rayons des particules sont quasiment identiques suivant h=60 ou h=4.3. Finalement, la différence majeure entre h=60 et h=4.3 ne réside pas dans la taille des particules mais plutôt dans le nombre d'objets formés. En effet, en présence d'une plus grande quantité de silice, le nombre d'objets augmente favorisant l'agrégation.

Figure 99 : Graphique représentant l'évolution des rayons des particules  $r(\text{NPs})$  en fonction de  $h$  (rapport molaire entre l'eau et la silice) et de  $w$  (quantité d'eau).



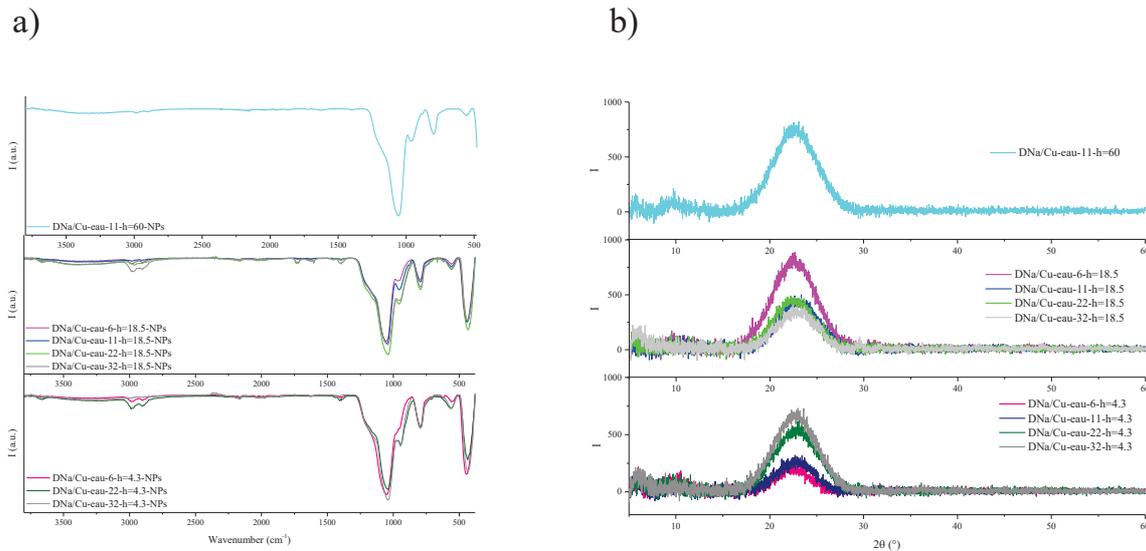
Une tendance clairement différente est remarquée pour une quantité de silice intermédiaire ( $h=18.5$ ). La taille des nanoparticules est quasiment la même pour  $w=6$  et 11. Il semblerait que cette quantité de silice favorise la formation de particules de petites tailles lorsque  $w < 32$ . Il n'est pas étonnant que les particules formées soient plus petites que celles synthétisées avec  $h=4.3$  car la quantité de TEOS ajoutée est plus faible. Cependant, il est étrange que ces particules soient plus petites que pour  $h=60$  car une quantité plus importante de TEOS est ajoutée. Dans ce cas, le facteur limitant n'est probablement pas la quantité de silice mais plutôt la quantité d'eau disponible ou le pH à l'intérieur des gouttes. Il est donc possible que dans ce cas précis, la cinétique du procédé sol-gel soit plus lente. Finalement, pour le  $w$  le plus important avec  $h=18.5$ , les plus grandes tailles de particules sont formées. Il s'agit peut-être d'un cas intermédiaire où la croissance des nanoparticules est en compétition avec le nombre de nanoparticules formées.

Les échantillons ont fait l'objet d'analyses chimiques et structurales, par FTIR-ATR et DRX dont les résultats sont présentés à la Figure 100. De manière similaire à ce qui a été vu auparavant (voir Tableau 22), les bandes caractéristiques de la silice sont présentes avec quelques différences mineures suivant les cas. Il est à noter que pour la plus faible quantité de silice,  $h=60$ , seul un échantillon a pu être analysé, DNa/Cu-eau-11- $h=60$ -NPs (courbe bleu turquoise en haut) car de trop faibles quantités de matière ont été récupérées pour les autres échantillons. Cet échantillon ressemble à ceux étudiés précédemment lors de l'étude du rôle de l'eau (variation de  $w$ ) pour  $h=4.3$  (Figure 94) à part qu'il ne présente pas la vibration de déformation des liaisons O-Si-O autour de  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons correspondant à la quantité intermédiaire de silice,  $h=18.5$ , ressemblent énormément à ceux étudiés auparavant (DNa-eau- $w$ - $h$ , Figure 86). Il est à noter que la bande principale de la vibration de la silice autour de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  est légèrement différente avec un épaulement à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  qui est un peu plus marqué. Cet épaulement correspond à la vibration asymétrique de la liaison Si-O-Si

(mode optique longitudinal). Les diffractogrammes présentés à la Figure 100-b) montre la même bosse reliée à la silice amorphe à  $2\theta=23^\circ$ .

Pour conclure, l'ajout de différentes quantités de silice a conduit à la formation de nanoparticules de silice de tailles variables.

Figure 100 : a) Spectres infrarouges des échantillons DNa/Cu-eau-w-h-NPs. b) Diffractogrammes des échantillons DNa/Cu-eau-w-h.



#### I.4. Étude de la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à partir d'une microémulsion inverse Cu(AOT)<sub>2</sub>/Na(AOT)

Dans cette partie, nous allons aborder la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans la microémulsion décrite précédemment à base d'AOT et d'AOT modifié. Il sera également question de former de la silice autour de ces nanoparticules afin de synthétiser des nanoparticules cœur-coquille. Dans un premier temps, les microémulsions A et B utiles à la synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont étudiées. Puis les microémulsions C (A+B) ainsi que les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre formées sont analysées. Finalement, l'exposé se termine par l'étude de la microémulsion D (Figure 83) et des NPs finales supposées de type cœur-coquille. Les différents échantillons étudiés dans cette partie sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Récapitulatif des échantillons étudiés dans la partie consacrée à la synthèse des NPs CuABP@SiO<sub>2</sub> à l'aide d'une microémulsion inverse à base d'AOT.

Echantillons	w	[K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] M	V(NH <sub>4</sub> OH 2.5%)mL	V(TEOS) mL	h=neau/nTEOS
<b>ANa/Cu-5</b>	2.5	-	-	-	-
<b>BNa/Cu-5</b>	5	0.05	-	-	-
<b>BNa/Cu-10</b>	10	0.05	-	-	-
<b>CNa/Cu-5</b>	4.97	0.05	-	-	-
<b>CNa/Cu-10</b>	9.87	0.05	-	-	-
<b>CNa/Cu-20</b>	19.5	0.05	-	-	-
<b>CNa/Cu-30</b>	29	0.05	-	-	-
<b>CNa/Cu-10-[Fe]=0.1M</b>	9.87	0.1	-	-	-
<b>CNa/Cu-20-[Fe]=0.1M</b>	19.5	0.1	-	-	-
<b>DNa/Cu-6-h=4.3</b>	5.5	0.05	0.01	0.289	4.3
<b>DNa/Cu-11-h=4.3</b>	10.9	0.05	0.02	0.581	4.3
<b>DNa/Cu-22-h=4.3</b>	21.6	0.05	0.04	1.175	4.3
<b>DNa/Cu-32-h=4.3</b>	31.9	0.05	0.06	1.782	4.3
<b>DNa/Cu-6-h=18.5</b>	5.5	0.05	0.01	0.068	18.5
<b>DNa/Cu-11-h=18.5</b>	10.9	0.05	0.02	0.135	18.5
<b>DNa/Cu-22-h=18.5</b>	21.6	0.05	0.04	0.274	18.5
<b>DNa/Cu-32-h=18.5</b>	31.9	0.05	0.06	0.415	18.5
<b>DNa/Cu-6-h=60</b>	5.5	0.05	0.01	0.021	60
<b>DNa/Cu-11-h=60</b>	10.9	0.05	0.02	0.042	60
<b>DNa/Cu-22-h=60</b>	21.6	0.05	0.04	0.085	60
<b>DNa/Cu-32-h=60</b>	31.9	0.05	0.06	0.128	60

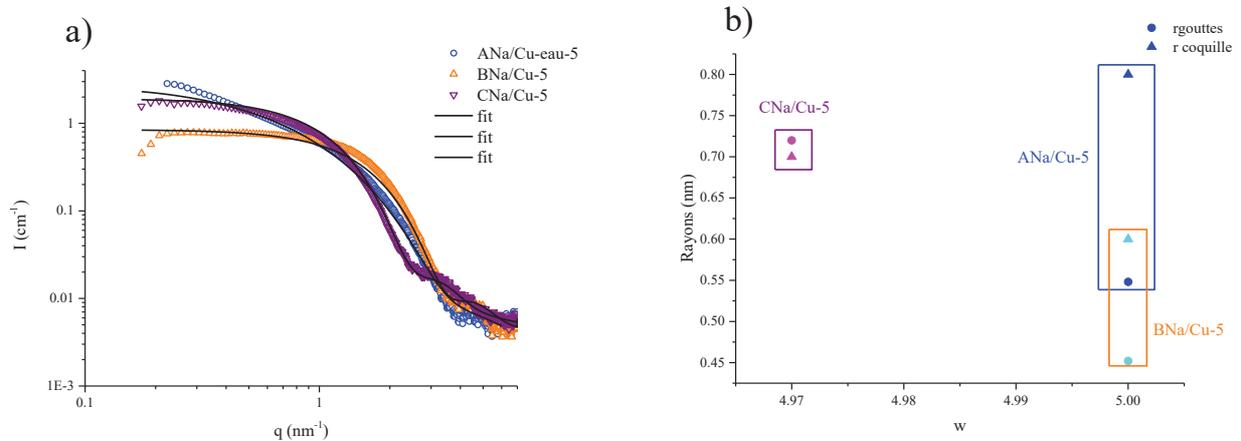
#### I.4.1. Etude des microémulsions A et B contenant les différents réactifs

Cette sous-partie est dédiée à l'étude des microémulsions A et B servant de réactifs pour former les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Les microémulsions A à base du tensioactif modifié Cu(AOT)<sub>2</sub> et d'eau sont identiques à celles présentées dans la partie I.3.1. utilisées dans la synthèse de nanoparticules de silice avec du cuivre. La microémulsion ANa/Cu-5, pour un w égal à 5, est la seule qui soit stable au cours du temps. En effet, les microémulsions avec des w supérieurs (ANa/Cu-eau-10, ANa/Cu-eau-20 et ANa/Cu-eau-30) présentent une séparation de phase. Ainsi, seule la microémulsion ANa/Cu-5 a pu être étudiée à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) à la Figure 101. Dans cette figure sont également présents les résultats SAXS de la microémulsion BCu/Na-5 qui est une microémulsion à base de Na(AOT) et d'une solution de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> à 0.05 M et les résultats SAXS du mélange de A et B conduisant à la microémulsion CNa/Cu-5. Les courbes SAXS ont été simulées grâce au modèle cœur-coquille décrit au début de ce chapitre.

Le spectre SAXS de la microémulsion A, à base de cuivre est difficile à simuler parce que la microémulsion est en limite de stabilité malgré un w=5. Grâce au modèle cœur-coquille présenté au début de ce chapitre, le rayon des gouttes, plutôt petit, a pu être estimé autour de  $r_{\text{goutte}}=0.548$  nm avec une coquille de têtes polaires

relativement importante  $r_{\text{coquille}}=0.80$  nm. Toujours grâce au même modèle, la microémulsion B, à base de Na(AOT) et d'une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  à 0.05 M, présente un rayon de goutte très petit de l'ordre de  $r_{\text{goutte}}=0.452$  nm avec une coquille de tête polaire égal à  $r_{\text{coquille}}=0.60$  nm. Ainsi la microémulsion à base de  $Cu(AOT)_2$  conduit à des rayons de goutte plus importants que celle réalisée avec le tensioactif usuel Na(AOT) et  $K_4Fe(CN)_6$ . L'ajout de  $K_4Fe(CN)_6$  dans la microémulsion à base de Na(AOT) conduit à des rayons de gouttes plus petits que ceux sans  $K_4Fe(CN)_6$  (voir les résultats de la Figure 89,  $r=0.751$  nm). L'ajout de sels a un impact direct sur la microémulsion avec un changement de courbure des micelles. Le mélange des microémulsions A et B conduit à la formation de la microémulsion CNa/Cu-5 avec les NPs de ferrocyanure de cuivre. Les gouttes mesurent alors  $r_{\text{goutte}}=0.850$  nm de rayon avec une coquille de tête polaire égale à 0.80 nm de rayon. Pour rappel, dans la microémulsion CNa/Cu-eau-5 (en absence de NPs CuABP, Figure 90), le rayon des gouttes était égal à 0.850 nm. Ainsi, les mêmes rayons de goutte sont trouvés en présence ou en absence de ferrocyanure de cuivre dans la microémulsion C. Ainsi la formation de nanoparticules CuABP ne modifie pas les tailles des gouttes de la microémulsion C.

Figure 101 : a) Spectres SAXS des microémulsions A, B et C pour  $w=5$ , b) Graphique représentant les paramètres de fit, rayons des gouttes et de la coquille, associés aux spectres a). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



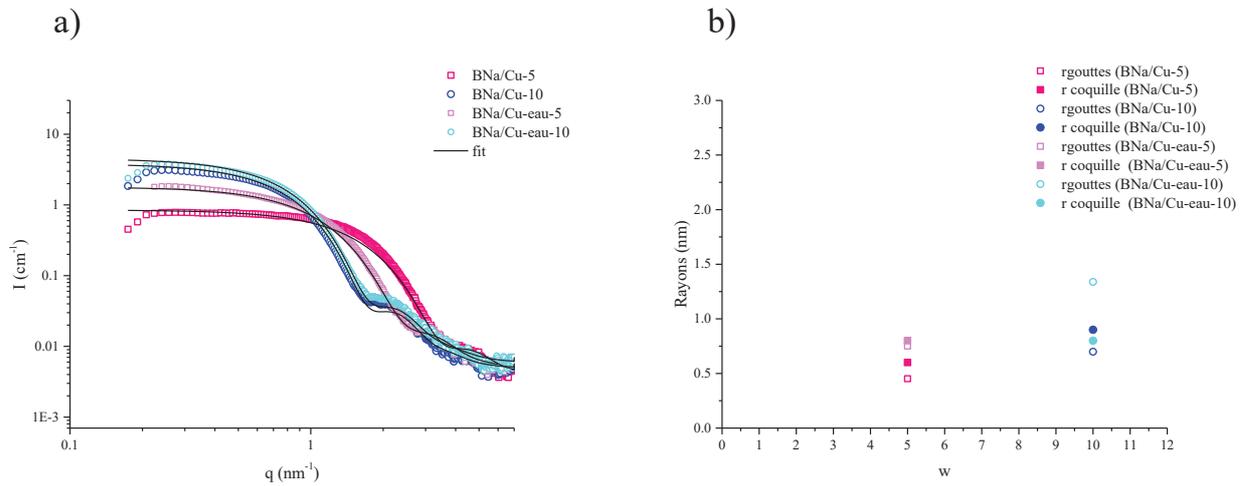
Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
ANa/Cu-5	5.00	3.93E-24	3.93E+18	0.683	1.992	0.548	0.80
BNa/Cu-5	5.00	7.33E-24	7.33E+18	0.319	-0.724	0.452	0.60
CNa/Cu-5	5.00	2.25E-24	2.25E+18	0.354	1.617	0.850	0.80

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	$\Delta\rho_1$ (e-/cm <sup>2</sup> )	$\Delta\rho_2$ (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
ANa/Cu-5	1.348	3.04E+10	4.39E+10	6.89E-22	0.0027	0.0980	0.9724
BNa/Cu-5	1.052	3.04E+10	4.39E+00	3.87E-22	0.0028	0.0098	0.7113
CNa/Cu-5	1.650	3.04E+10	4.39E+10	2.57E-21	0.0058	0.0980	0.9409

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
ANa/Cu-eau-5	-	-	-
BNa/Cu-5	-	-	-
CNa/Cu-5	30.4	421.9	1.88000

Puis le rôle de la teneur en eau (paramètre  $w$ ) a été étudié plus en détail, avec l'ajout d'un sel, le  $K_4Fe(CN)_6$  dans la microémulsion BNa/Cu. Les spectres obtenus en présence de  $K_4Fe(CN)_6$  (BNa/Cu) ont été comparés à ceux étudiés en présence d'eau seule (BNa/Cu-eau). Les résultats sont présentés à la Figure 102.

Figure 102 : a) Spectres SAXS des microémulsions BNa/Cu et BNa/Cu-eau pour différents  $w$  (5 et 10), b) Graphique représentant les paramètres de fit, rayons des gouttes ( $r_{gouttes}$ ) et de la coquille ( $r_{coquille}$ ) suivant  $w$  (5 et 10), associés aux spectres a). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	$w$ (exp)	$N$	$N(obj/cm^3)$	$s$	$p$	$R_{coeur}$ (nm)	$R_{couronne}$ (nm)
BNa/Cu-5	5.00	7.33E-24	7.33E+18	0.319	-0.724	0.452	0.60
BNa/Cu-10	10.00	5.57E-24	5.57E+18	0.248	-10.320	0.699	0.90
BNa/Cu-eau-5	5.00	1.71E-24	1.71E+18	0.337	0.335	0.751	0.80
BNa/Cu-eau-10	10.00	7.20E-24	7.20E+18	0.248	0.124	1.388	0.80

Echantillons	$R_{coeur} + R_{couronne}$ (nm)	$\Delta\rho_1$ (e-/cm <sup>2</sup> )	$\Delta\rho_2$ (e-/cm <sup>2</sup> )	$V$ goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
BNa/Cu-5	1.052	3.04E+10	4.39E+10	3.87E-22	0.0028	0.0098	0.7113
BNa/Cu-10	1.599	3.04E+10	4.39E+10	1.43E-21	0.0080	0.0193	0.5871
BNa/Cu-eau-5	1.551	3.04E+10	4.39E+10	1.77E-21	0.0030	0.0980	0.9690
BNa/Cu-eau-10	2.188	3.04E+10	4.39E+10	1.12E-20	0.0806	0.0193	3.1786

La différence la plus importante entre les courbes sans et avec le sel de  $K_4Fe(CN)_6$  est visible pour le  $w$  le plus faible ( $w=5$ ) soit les courbes rose pâle et rose foncé en Figure 102-a). En présence de sel, la courbe rose foncé BNa/Cu-5 présente un rayon de goutte (carré rose foncé plein) inférieur à celui de BNa/Cu-eau-5 sans sel (carré rose clair plein). L'ajout d'un sel induit une diminution de la taille des gouttes dans la microémulsion B. Cette conclusion est également valable pour  $w=10$  comme le montre la Figure 102-b). En ce qui concerne le rayon de la coquille de tête polaire, il reste constant quel que soit le  $w$  en absence de sel mais il a tendance à augmenter en présence de sel. Il est possible que le sel modifie les interactions au voisinage des têtes polaires de l'AOT conduisant à une modification de la taille des micelles et donc des gouttes. L'ajout de sel provoque la diminution de la taille des gouttes au sein de la microémulsion inverse et augmente la couche d'eau liée aux têtes polaires.

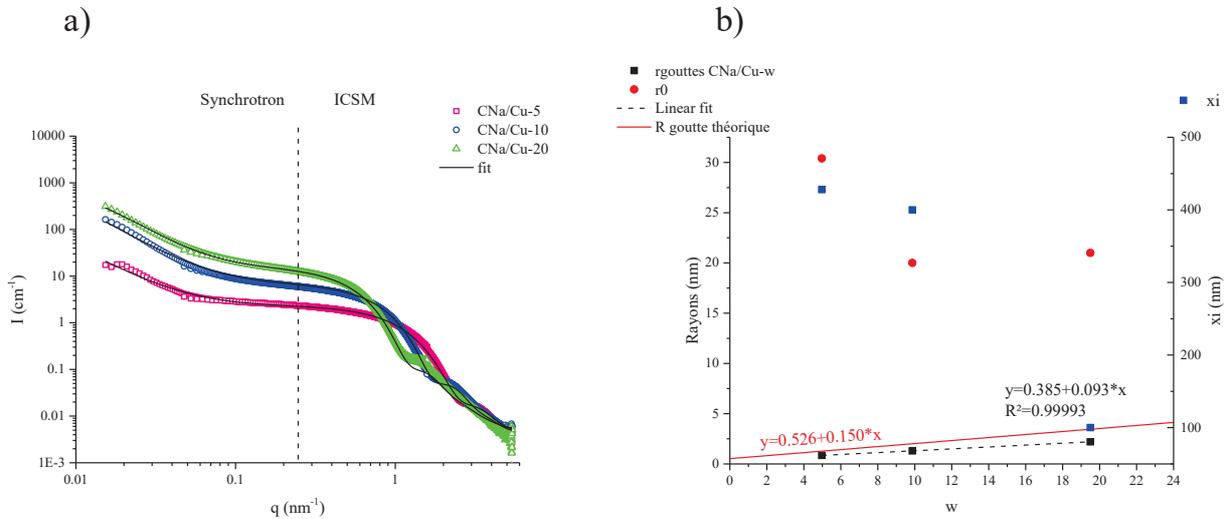
I.4.2. Microémulsions C et nanoparticules formées

Dans cette partie, les microémulsions C contenant les nanoparticules CuABP ont été étudiées à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les nanoparticules synthétisées grâce à cette méthode sont caractérisées à l'aide de la spectroscopie infrarouge, de la DRX et de la microscopie électronique.

I.4.2.1. Etude SAXS des microémulsions C

Deux microémulsions contenant des NPs de CuABP mais à des concentrations différentes [CuABP]=0.05 M (CNa/Cu-w-[Fe]=0.05M) et [CuABP]=0.1 M (CNa/Cu-w-[Fe]=0.1M) ont été étudiées (Tableau 24). Trois w ont été étudiés, w=5 ; 10 et 20. Les microémulsions au-delà de w=20 sont difficile à stabiliser c'est pourquoi elles ne sont pas présentées dans cette étude. Les spectres expérimentaux et simulés des échantillons CNa/Cu-w-[Fe]=0.05 M sont présentés à la Figure 103-a). Les simulations ont été réalisées d'après le modèle décrit précédemment, à savoir un modèle cœur-coquille afin de représenter des gouttes d'eau dans de l'huile. Les mêmes rayons de gouttes sont trouvés quel que soit le système ; à base d'eau (Figure 90, CNa/Cu-eau-w) ou en présence de NPs CuABP (Figure 103, CNa/Cu-w).

Figure 103 : a) Spectres SAXS expérimentaux et simulés des microémulsions C contenant les NPs [CuABP]=0.05 M pour différents w. b) Graphique présentant les paramètres de fit des spectres ci-contre (rgouttes, r0 : rayon d'une particule élémentaire et xi taille des agrégats). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm³)	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-5	5.00	2.25E-24	2.25E+18	0.354	1.617	0.850	0.80
CNa/Cu-10	10.00	8.97E-25	8.97E+17	0.273	-0.030	1.298	0.90
CNa/Cu-20	20.00	2.73E-25	2.73E+17	0.253	0.142	2.200	0.90

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm²)	Δρ2 (e-/cm²)	V goutte (cm³)	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-5	1.650	3.04E+10	4.39E+10	2.57E-21	0.0058	0.0980	0.9409
CNa/Cu-10	2.198	3.04E+10	4.39E+10	9.16E-21	0.0082	0.0193	0.5743
CNa/Cu-20	3.100	3.04E+10	4.39E+10	4.46E-20	0.0122	0.0374	0.6744

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
CNa/Cu-5	30.4	427.9	1.88000
CNa/Cu-10	20.0	400.0	2.00000
CNa/Cu-20	21.0	100.0	2.20000

Le graphique de la Figure 103-b) présente la variation du rayon des gouttes en fonction de w. Cette variation est linéaire selon l'équation ( $r=0.385+0.093*w$ ) qui est similaire à celle déterminée en absence de NPs de ferrocyanure (présentée à la Figure 90, ( $r=0.393+0.093*w$ )). Ainsi la formation des NPs CuABP modifie peu les tailles de gouttes au sein de la microémulsion inverse. Par contre, les courbes de la Figure 103 présentent une forte augmentation de l'intensité aux petits q qui n'était pas présente dans le système simplifié à base d'eau (Figure 90, CNa/Cu-eau-w). Ainsi, la formation des NPs CuABP modifie les spectres SAXS et donc la structure des microémulsions. Cette forte augmentation peut être reliée à l'apparition d'objets de tailles plus grandes et/ou à une probable agrégation. Cette augmentation a été simulée grâce à l'ajout d'un facteur de structure de type objet fractal qui fait intervenir : r0 la taille d'une particule individuelle diffusante, xi la taille des agrégats et D la dimension fractale. Les résultats sont présentés à la Figure 103-b) et dans le Tableau 25.

**Tableau 25 : Récapitulatif des paramètres d'ajustement de l'objet fractal des échantillons CNa/Cu-w avec [Fe]=0.05 M.**

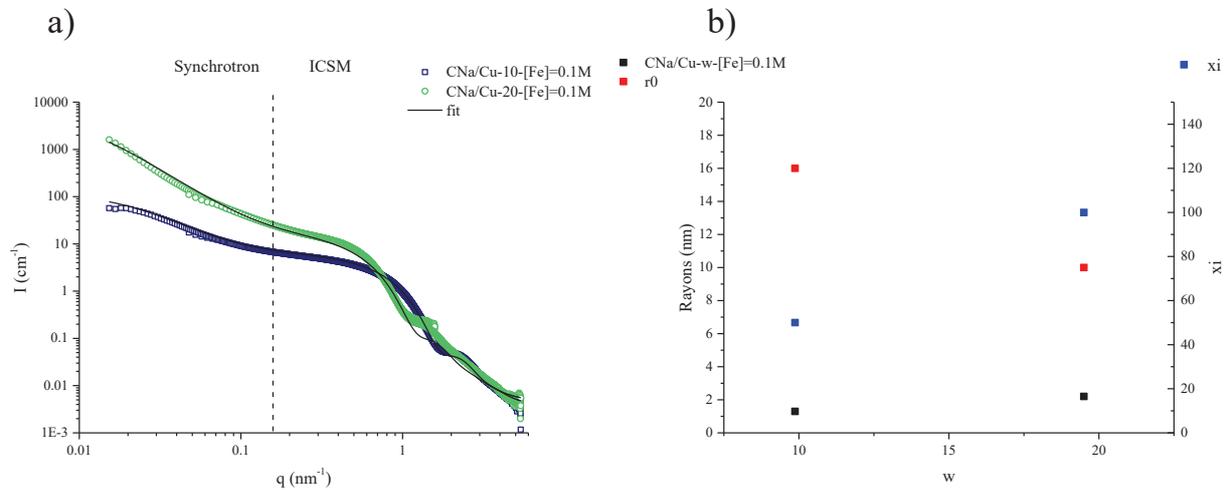
Echantillons	w	r0 (nm)	xi (nm)	D
<b>CNa/Cu-5</b>	5	30	428	1.88
<b>CNa/Cu-10</b>	10	20	400	2.00
<b>CNa/Cu-20</b>	20	21	100	2.20

Quand le w augmente, la dimension fractale des objets diffusant augmente aussi, ce qui signifie que les agrégats formés sont moins ramifiés. La taille des particules individuelles (r0) est comprise entre 20 et 30 nm. Il apparaît que les tailles des particules individuelles (r0) ainsi que celles des agrégats (xi) diminuent quand w augmente. Ces simulations, certes imparfaites, permettent de donner une idée de ce qui peut se passer dans le système. Il est probable que des particules de l'ordre d'une vingtaine de nm soient formées et qu'elles s'agrègent pour former des entités plus grosses. Le w le plus faible donne lieu à des tailles de gouttes plus petites conduisant à un système plus contraint favorisant des tailles de NPs CuABP plus importantes. Ces hypothèses pourront être vérifiées lors de l'étude de la morphologie des particules par la microscopie électronique.

A présent, l'étude du système CNa/Cu-w-[Fe]=0.1M permet d'évaluer l'influence de la concentration en CuABP sur la microémulsion C. Les analyses SAXS sont présentées à la Figure 104. Les allures des courbes sont similaires à celles observées pour une concentration plus faible en CuABP (0.05 M). Les tailles des gouttes au sein de la microémulsion ne sont pas modifiées par l'augmentation de la concentration en CuABP. De même, l'augmentation de l'intensité aux petits q est encore présente. Les simulations réalisées grâce à un facteur de structure de type objet fractal ont permis de déterminer la taille des particules individuelles diffusant et la taille des agrégats formés (Tableau 26). De manière assez étonnante la taille des particules r0,

de l'ordre de 10 à 15 nm, sont plus petites que pour une concentration plus faible en CuABP. La taille des particules  $r_0$  diminue avec le  $w$ , une tendance qui avait déjà observée pour une concentration plus faible en CuABP. La taille des agrégats ( $\xi$ ) sont également plus petits lorsque la concentration en CuABP augmente de 0.05 M à 0.1 M. De plus, la taille des agrégats augmente avec le  $w$  ce qui n'était pas le cas pour la concentration plus faible en CuABP. En ce qui concerne les dimensions fractales, elles restent les mêmes pour les deux concentrations en CuABP étudiées. Dans le cas d'une concentration plus élevée en CuABP, il semblerait que les courbes soient plus « simples » à ajuster, peut-être parce que les phénomènes sont exacerbés.

Figure 104 : a) Spectres SAXS expérimentaux et simulés des microémulsions C contenant les NPs [CuABP]=0.1 M pour différents  $w$ . b) Graphique présentant les paramètres de fit des spectres ci-contre ( $r_{goutte}$ ,  $r_0$  : rayon d'une particule élémentaire et  $\xi$  : taille des agrégats). Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
CNa/Cu-10-[Fe]=0.1M	10.00	7.36E-25	7.36E+17	0.271	-0.210	1.300	0.90
CNa/Cu-20-[Fe]=0.1M	20.00	2.72E-25	2.72E+17	0.253	0.142	2.200	0.90

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	$\Delta\rho_1$ (e-/cm <sup>2</sup> )	$\Delta\rho_2$ (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
CNa/Cu-10-[Fe]=0.1M	2.200	3.04E+10	4.39E+10	9.20E-21	0.0068	0.0193	0.6491
CNa/Cu-20-[Fe]=0.1M	3.100	3.04E+10	4.39E+10	4.46E-20	0.0121	0.0374	0.6756

Echantillons	$r_0$ (nm)	$\xi$ (nm)	D
CNa/Cu-10-[Fe]=0.1M	16.0	50.0	2.00000
CNa/Cu-20-[Fe]=0.1M	10.0	100.0	2.20000

Tableau 26 : Récapitulatif des paramètres d'ajustement de l'objet fractal pour les échantillons CNa/Cu-w-[Fe]=0.1M.

Echantillons	w	$r_0$ (nm)	$\xi$ (nm)	D
CNa/Cu-10-[Fe]=0.1M	10	15	50	2.00
CNa/Cu-20-[Fe]=0.1M	20	10	100	2.20

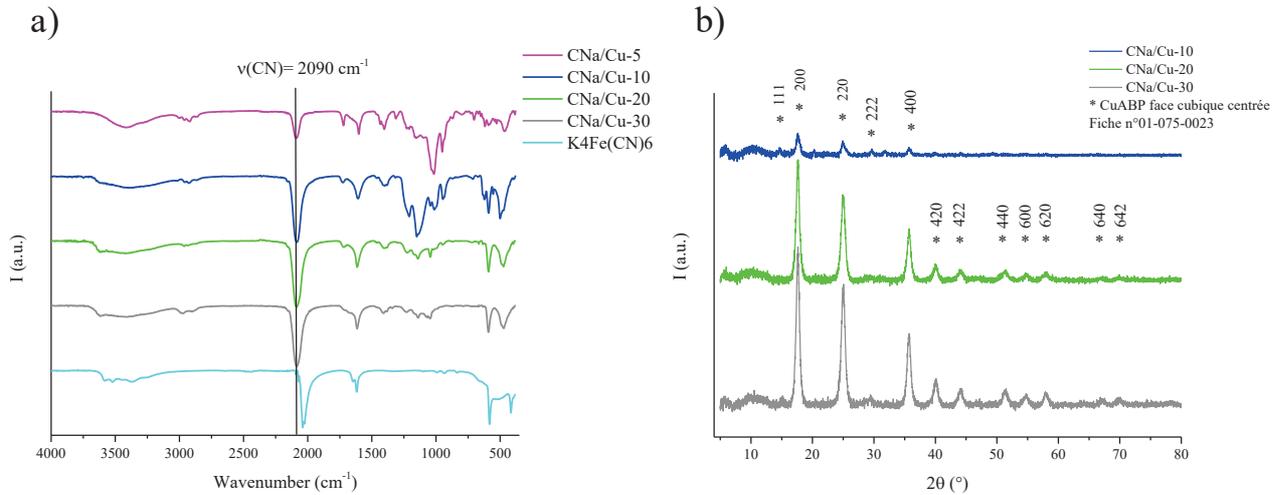
En conclusion, la formation de NPs CuABP ne modifie pas la taille des gouttes d'eau au sein des microémulsions inverses et ce quel que soit le  $w$  et la concentration en CuABP. La formation des NPs induit par contre une augmentation de l'intensité aux petits angles à relier avec la formation d'agrégats de tailles variables suivant le  $w$ . Ces agrégats sont de plus denses avec l'augmentation du  $w$  comme le montre les dimensions fractales qui augmentent de 2 à 2.2. De manière assez étonnante, l'augmentation de la concentration en CuABP conduit à des tailles de particules individuelles et à des tailles d'agrégats plus petits qu'avec une concentration plus faible.

#### I.4.2.2. Analyses chimiques

L'étude des différentes microémulsions a permis de constater que la formation des nanoparticules CuABP avait peu d'influence sur la taille des gouttes. Ce paragraphe est alors dédié à la vérification de la formation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre grâce à la spectroscopie infrarouge et à la DRX. Les résultats de ces deux techniques sont présentés à la Figure 105.

Les spectres infrarouges, Figure 105-a) présentent les bandes caractéristiques des ferrocyanures de métaux de transition<sup>17</sup>, ici probablement de cuivre quel que soit l'échantillon avec : la vibration d'élongation de la liaison  $C\equiv N$  à  $2090\text{ cm}^{-1}$  liée à un  $Fe^{+II}$ , la vibration d'élongation de la liaison  $Fe-C$  à  $465\text{ cm}^{-1}$  et la vibration de déformation de la liaison  $Fe-C\equiv N$  autour de  $594\text{ cm}^{-1}$  également liée à un  $Fe^{+II}$ . A titre de comparaison, le spectre infrarouge du réactif  $K_4Fe(CN)_6$  est également représenté avec la vibration d'élongation de la liaison  $C\equiv N$  à  $2040\text{ cm}^{-1}$  preuve que tout le réactif a été consommé. Des bandes liées aux vibrations de l'eau sont également observées avec la vibration des liaisons  $O-H$  autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  et la vibration de déformation de la liaison  $H-O-H$  vers  $1616\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de vibrations liées au ferrocyanure de cuivre sont plus intenses lorsque le  $w$  augmente. Pour les  $w$  les plus faibles, l'apparition d'une multitude de pics autour de  $836\text{ cm}^{-1}$  et de  $1303\text{ cm}^{-1}$  est probablement à relier avec des traces d'organiques. En effet, il est possible que ces vibrations correspondent à la fonction ester présente dans l'AOT à  $1720\text{ cm}^{-1}$ , à la vibration d'élongation de la liaison  $C=O$  et aux vibrations d'élongation de la liaison  $C-O$  vers  $1210$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ . A  $2986$  et  $2913\text{ cm}^{-1}$ , des pics reliés aux vibrations d'élongation des liaisons  $C-H$  des  $CH_3$  sont observés. Autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$  se trouve la vibration de déformation des liaisons  $C-H$ . Ainsi, de nombreux pics reliés au tensioactif AOT sont présents dans les spectres infrarouges et ce, surtout pour les  $w$  les plus faibles. Ce résultat n'est pas étonnant sachant que les microémulsions correspondant aux  $w$  les plus faibles sont généralement les plus difficiles à déstabiliser et les nanoparticules récupérées en faible quantité sont plus difficiles à laver.

Figure 105 : a) Spectres infrarouges (FTIR-ATR) des échantillons CNa/Cu-w pour différents w. b) Diffractogrammes des échantillons CNa/Cu-w.



Ainsi les spectres infrarouges indiquent que les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre ont bien été synthétisées avec parfois des traces de tensioactifs.

Afin de confirmer ces résultats, des analyses DRX présentées à la Figure 105-b), ont été réalisées. L'échantillon CNa/Cu-5 n'est pas représenté car trop peu de matière a été récupérée pour réaliser un diffractogramme satisfaisant. En ce qui concerne les autres échantillons, des pics de diffraction caractéristiques de NPs de ferrocyanure de cuivre cristallisées selon le réseau cubique faces centrées sont visibles. Il est à noter que pour w=10, soit CNa/Cu-10, tous les pics de diffractions de CuABP ne sont pas exprimés et sont de faibles intensités. De manière générale, quand le w augmente les intensités des pics de diffraction augmentent aussi. Ce résultat n'est pas étonnant car plus le w est élevé et plus la quantité de matière synthétisée est importante.

Les résultats infrarouges et DRX permettent de conclure sur la bonne synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre cristallisées selon le réseau cubique faces centrées, K<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub> (fiche n°01-075-0023).

#### I.4.2.3. Morphologie des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre a bien été réalisée d'après les précédents résultats. A présent, il est nécessaire d'étudier la morphologie des nanoparticules effectivement formées.

La Figure 106 présente les nanoparticules de CuABP synthétisées au sein des microémulsions C pour différents w. L'image TEM (Figure 106-a), correspondant à l'échantillon CNa/Cu-5 soit w=5, pmet en évidence des petits cubes d'environ 30 nm de côté fortement agrégés et formant un large domaine au centre de l'image. La présence de plus petites particules est également constatée, autour d'une dizaine de nm de diamètre, disséminées un peu partout sur la grille. Ces résultats sont plutôt en accord avec ce que a pu être observé au SAXS lors de l'étude des microémulsions. L'apparition de nanoparticules de tailles importantes

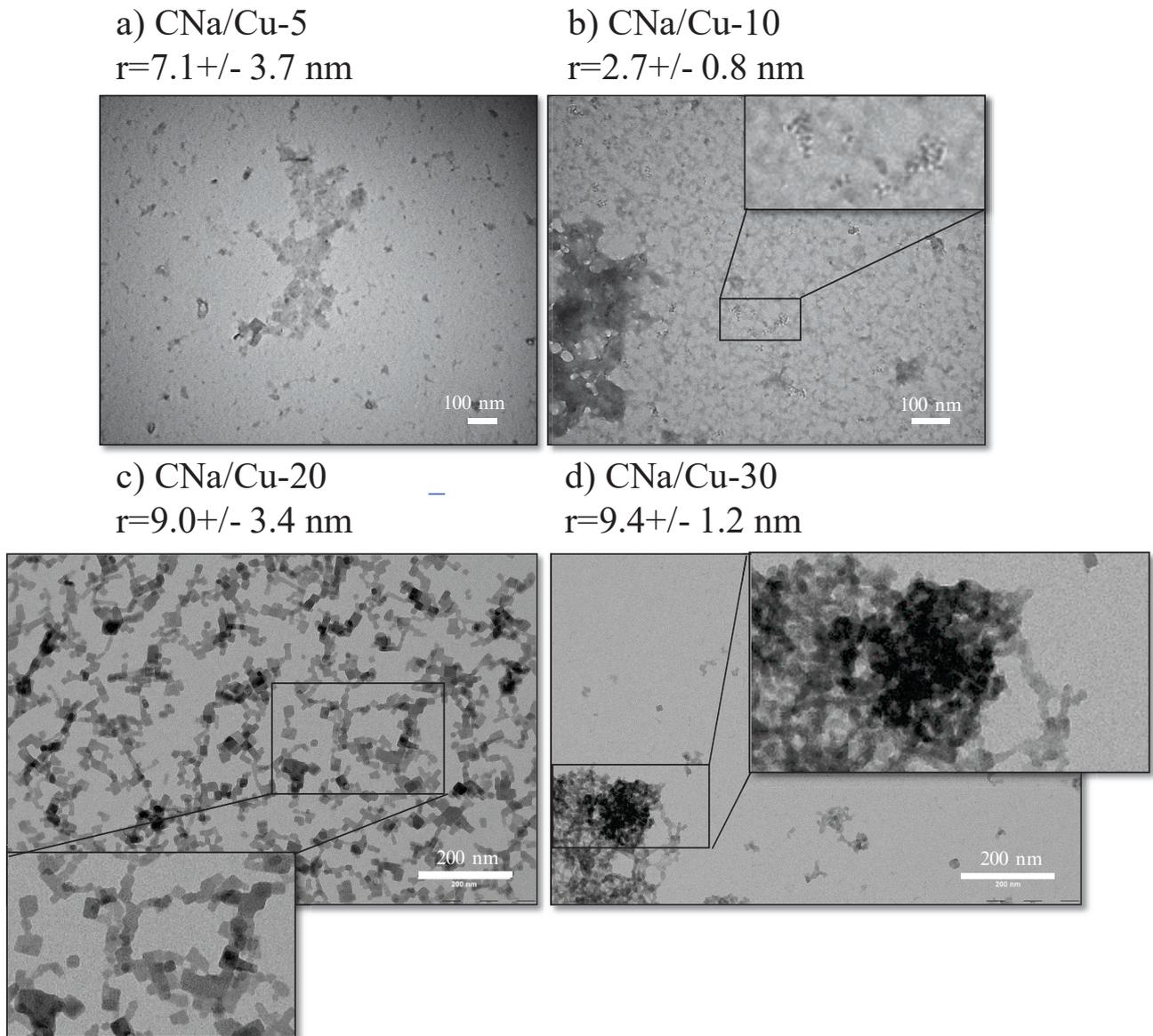
peut provenir du fait que pour un  $w=5$ , les rayons des gouttes sont très petits et ne peuvent pas vraiment contenir les nanoparticules CuABP en formation c'est pourquoi ces grandes tailles sont observées.

L'échantillon CNa/Cu-10 (Figure 106-b) présente des particules sombres de très petites tailles centrées autour de 5.3 nm de côté et un enchevêtrement de nanoparticules un peu plus grandes. A gauche de l'image, un gros amas sombre formé de nanoparticules CuABP, peut-être reliées entre elles par des résidus de tensioactifs, est observé. Il est difficile d'établir un parallèle entre les nanoparticules formées et l'étude de la microémulsion inverse par SAXS. En tout cas, avec un  $w$  plus élevé, il semblerait que la synthèse des nanoparticules soit plus contrainte avec la formation de nanoparticules de petites tailles.

L'échantillon CNa/Cu-20 (Figure 106-c), permet d'observer des nanoparticules cubiques en grand nombre. Ces particules sont toutes liées entre elles formant un réseau percolé. Les nanoparticules mesurent environ 18 nm de diamètre ce qui est plus faible que ce qui pu être observé en SAXS. De plus, les nanoparticules sont de tailles variables et agrégées dans ces conditions de synthèse.

L'échantillon CNa/Cu-30, présenté à la Figure 106-d), laisse apparaître des nanoparticules fortement agglomérées dont il est difficile de dire si elles sont cubiques. Les nanoparticules mesurent environ 19 nm de côté et sont un peu plus grandes que pour l'échantillon CNa/Cu-20 ( $w=20$ ). Ce  $w$  très élevé semble favoriser l'agglomération des nanoparticules ce qui n'est pas étonnant car cette microémulsion est en limite de stabilité. De plus, des nanoparticules de tailles quasiment identiques à celles formées avec  $w=20$ , CNa/Cu-20, sont observées. Il est possible que ce soit la taille maximale pouvant être atteinte dans ces conditions ( $w$  et [CuABP]).

Figure 106 : Images TEM des nanoparticules CuABP en fonction du w (CNa/Cu-w).



Pour conclure, la microémulsion inverse à base d'AOT permet de synthétiser des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre cristallisant sous le réseau cubique faces centrées. Les nanoparticules formées sont plus ou moins cubiques, de tailles variables avec des tailles qui augmentent avec le w. Ceci n'est pas valable pour CNa/Cu-5, w=5, où deux populations de particules sont observées ; des petites et de grandes particules. Ceci peut être dû au fait que les nanogouttes sont trop petites pour contenir les nanoparticules CuABP. Il est important de noter qu'il reste difficile de faire des parallèles entre l'étude de la microémulsion inverse par SAXS et celle de la morphologie des nanoparticules réalisée en microscopie électronique.

#### I.4.3. Microémulsions D et nanoparticules formées

Ce paragraphe porte sur l'étude de l'évolution des microémulsions D et de la morphologie des nanoparticules formées après l'ajout de TEOS dans la microémulsion C présentée en Partie I.4.2.. Les travaux qui suivent

cherche à mettre en évidence les différentes dynamiques permettant de comprendre les mécanismes de formation d'une possible coquille de silice autour des nanoparticules CuABP grâce au procédé sol-gel.

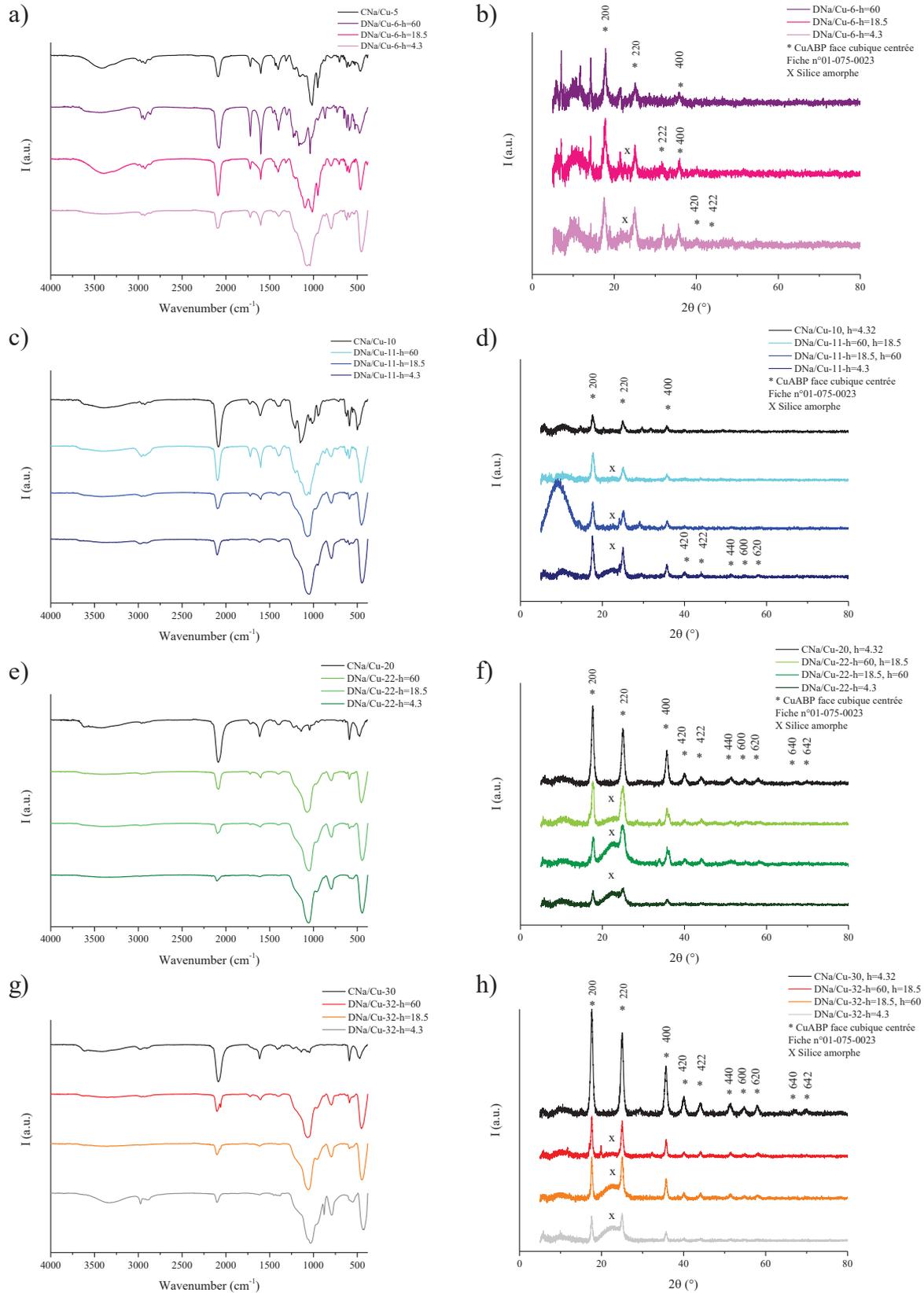
#### I.4.3.1. *Etude des nanoparticules selon différents ajouts de silice*

La synthèse de la coquille de silice dans la microémulsion D a fait l'objet de différents ajouts de TEOS. Ce paramètre est contrôlé par le paramètre h, le rapport molaire entre l'eau et la silice. Les valeurs de h étudiées sont 60, 18.5 et 4.3. La quantité de TEOS est croissante quand h diminue. Dans cette partie, seulement les résultats d'analyses infrarouges, de DRX et de la microscopie électronique ont été étudiés.

Les spectres infrarouges, présentés à la Figure 107, permettent de dégager les tendances communes à l'ensemble des échantillons. Tous les échantillons, quel que soit le w et le h, présentent la vibration d'élongation caractéristique de la liaison C≡N autour de  $2090\text{ cm}^{-1}$  à relier avec la présence de ferrocyanure de métaux de transition. Ce fait est d'ailleurs vérifié par les diffractogrammes qui mettent en avant la structure cubique faces centrées du ferrocyanure de cuivre  $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$  (indexation des pics sur les diffractogrammes). Il est intéressant de noter que l'intensité des pics caractéristiques du ferrocyanure de cuivre, que ce soit en infrarouge et en DRX, décroît quand la quantité de silice augmente (h décroissant) et ce quel que soit le w. D'autre part, quand h diminue et que la quantité de silice ajoutée au système augmente, la spectroscopie infrarouge (Figure 107 a, c, e et g) permet de mettre en évidence l'augmentation de la vibration d'élongation caractéristique de la silice<sup>15, 16</sup> autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En DRX, quand la quantité de silice augmente, une « bosse » reliée à la présence de silice amorphe est observée. Ces observations ne sont pas étonnantes car plus la quantité de silice dans le système augmente, plus le signal de la silice en infrarouge et en DRX est important masquant peu à peu le signal du ferrocyanure de cuivre. Cela ne signifie pas forcément que la silice englobe les NPs de CuABP mais plutôt qu'en ratio la quantité de silice est plus importante que celle du ferrocyanure de cuivre.

L'échantillon DNa/Cu-6-h (Figure 107-a) est un peu différent des autres car la bande de vibration d'élongation de la silice autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  n'est pas clairement formée, mis à part pour l'échantillon le plus concentré en TEOS, pour h=4.3. Ainsi, pour le w le plus faible et pour de faibles quantités de silice h=60 et 18.5, la silice n'est pas réellement formée. Ceci peut s'expliquer par le fait que peu d'eau est disponible pour l'hydrolyse des précurseurs de silice (TEOS). Finalement, cette condition de synthèse (w=6) n'est pas satisfaisante à part lorsqu'une grande quantité de silice est ajoutée (h=4.3).

Figure 107 : Spectres infrarouges et diffractogrammes des échantillons DNA/Cu-w-h selon des h variables (h=60, 18.5 et 4.3). Avec (a et b) DNA/Cu-6-h, (c et d) DNA/Cu-11-h, (e et f) DNA/Cu-22-h et (g et h) DNA/Cu-32-h.



Par ailleurs en ce qui concerne les diffractogrammes, il est intéressant de noter que plus le  $w$  augmente, plus les pics de diffraction sont fins et intenses. Il semblerait donc que la taille des cristallites augmente avec le  $w$ . Cela rejoint donc les observations TEM du système sans silice (Figure 106) qui témoigne d'une augmentation de la taille des particules avec le  $w$ .

A présent que la vérification de la formation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et de silice a été faite, la morphologie des nanoparticules va être étudiée. L'ensemble des nanoparticules traitées dans cette partie est présenté à la Figure 108. De prime abord et en comparaison avec les nanoparticules synthétisées sans ferrocyanure de cuivre (DNa/Cu-eau Figure 97) donc seulement formées de silice et de cuivre, des nanoparticules plus agrégées, polydisperses et moins sphériques sont obtenues.

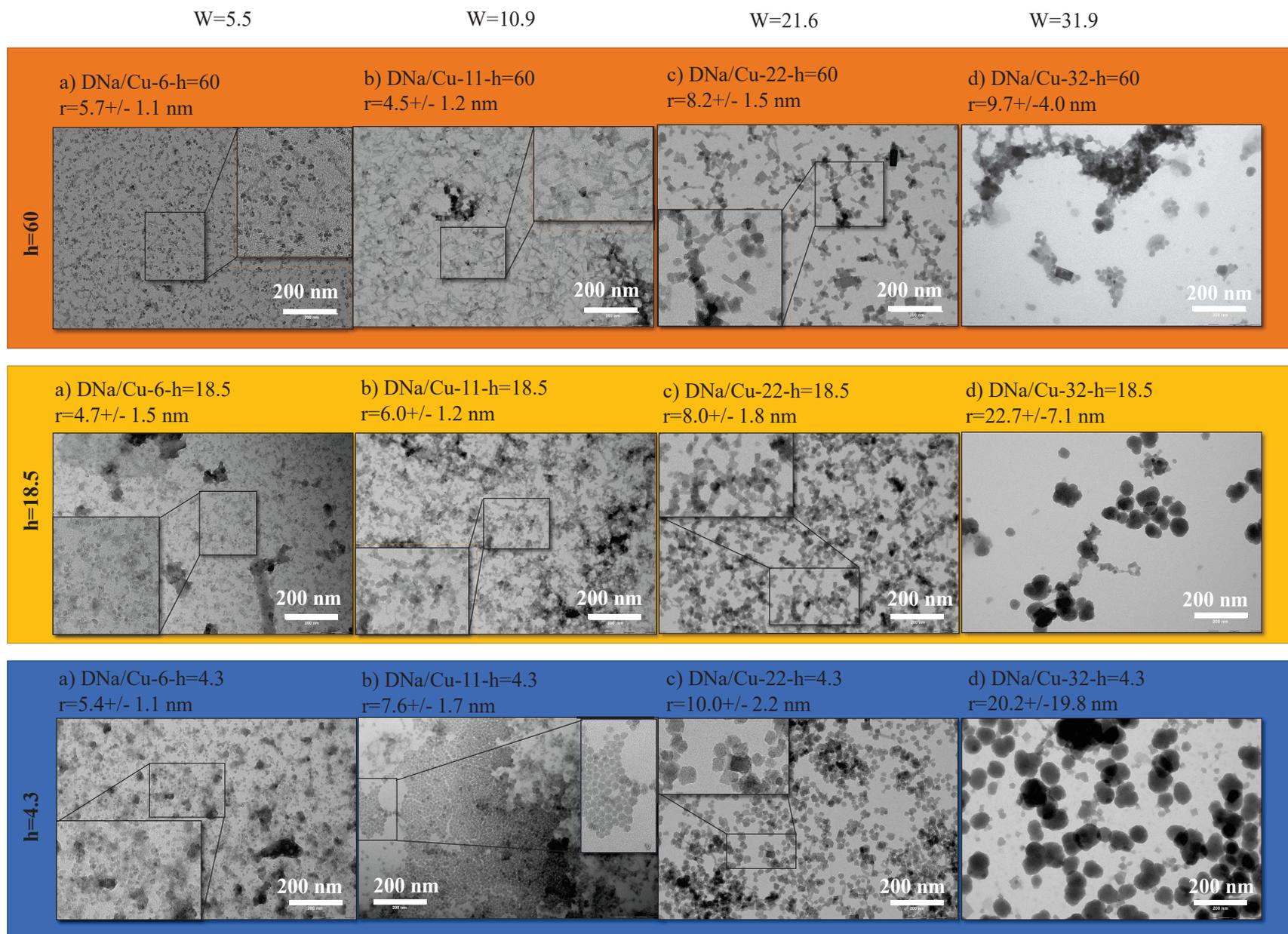
Le cadre orange de la Figure 108 regroupe les images TEM des échantillons DNa/Cu- $w$ - $h=60$  soit pour la plus faible quantité de silice ( $h=60$ ), avec des teneurs en eau variables ( $w$ ). Pour de si faibles quantités de silice, les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont mal recouvertes par la silice. En effet, à partir de l'image a) DNa/Cu-6- $h=60$ , il est impossible d'affirmer la présence de silice. L'image b) DNa/Cu-11- $h=60$ , quant à elle, met en avant la présence de baguettes et de cubes ressemblant fortement aux nanoparticules de ferrocyanures de cuivre. Il est possible qu'il y ait un peu de silice au vu des résultats infrarouges pour le même échantillon (Figure 108-c). L'échantillon c) DNa/Cu-22- $h=60$  pourrait contenir deux types d'objets : des cubes et des formes sphériques probablement faites de silice.

Ce résultat met bien en évidence que de faibles quantités de silice ne sont pas suffisantes pour recouvrir les NPs CuABP de silice. Ce constat est également valable pour l'échantillon d) DNa/Cu-32- $h=60$  bien qu'il semble y avoir des formes sphériques, agrégées et polydisperses.

De manière générale, les nanoparticules sont plus grosses et plus nombreuses avec  $h=18.5$  que  $h=60$ . Le cadre jaune regroupe les images TEM reliées aux échantillons avec une quantité de silice un peu plus importante ( $h=18.5$ ). Dans ce cas, il semble que la silice recouvre mieux les nanoparticules à part pour a) DNa/Cu-6- $h=18.5$  qui ne présente pas de différences majeures avec a) DNa/Cu-6- $h=60$ . Par exemple, l'échantillon c) DNa/Cu-22- $h=18.5$  présente quelques cubes qui semblent être sans silice et de nombreuses formes sphériques faisant penser à la silice. L'échantillon d) DNa/Cu-32- $h=18.5$  fait état de nanoparticules très grosses, ce qui n'est pas étonnant sachant que la microémulsion à  $w=32$  n'est pas totalement stable. Ainsi en ajoutant un peu plus de silice ( $h=18.5$ ), les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre commencent à être mieux recouverte de silice.

Le cadre bleu présente les images TEM des échantillons DNa/Cu- $w$ - $h=4.3$  soit pour le  $h$  le plus faible et la quantité de silice la plus importante, suivant différents  $w$ .

Figure 108 : Récapitulatif des images TEM des différents échantillons DNa/Cu-w-h avec w et h variables (w=6, 11, 22 et 32 et h=60, 18.5 et 4.3).



Cette quantité de silice semble être la plus appropriée car des nanoparticules sphériques de 15 nm de diamètre sont observées comme le montre l'image b) DNa/Cu-11-h=4.3. De plus, peu de cubes de ferrocyanure sans silice sont visibles comme cela peut être observé dans l'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3. Il est toujours difficile de se prononcer sur la présence de la silice pour le plus faible  $w=6$  (image a) DNa/Cu-6-h=4.3 car les objets sont petits. Le  $w$  le plus élevé  $w=32$  présente toujours le désavantage de ne pas être stable c'est pourquoi des nanoparticules cubiques se retrouvent à côté de grosses nanoparticules sphériques. De manière générale avec cette quantité de silice, des nanoparticules de tailles plus importantes et en plus grand nombre que pour les autres quantités de silice sont observées. L'ensemble de ces éléments nous porte à croire que la silice recouvre les nanoparticules CuABP.

Finalement, les meilleurs paramètres de synthèse des nanoparticules de type cœur-coquille semblent être obtenus pour une forte quantité de silice ( $h=4.3$ ) et pour des  $w$  ni trop petits, ni trop grands, idéalement compris entre  $w=11$  et  $w=22$ . Dans la suite du manuscrit, les résultats présentés se concentreront sur les échantillons synthétisés avec  $h=4.3$ .

#### *1.4.3.2. Etude des microémulsions D en fonction du temps pour une quantité fixe de silice ( $h=4.3$ )*

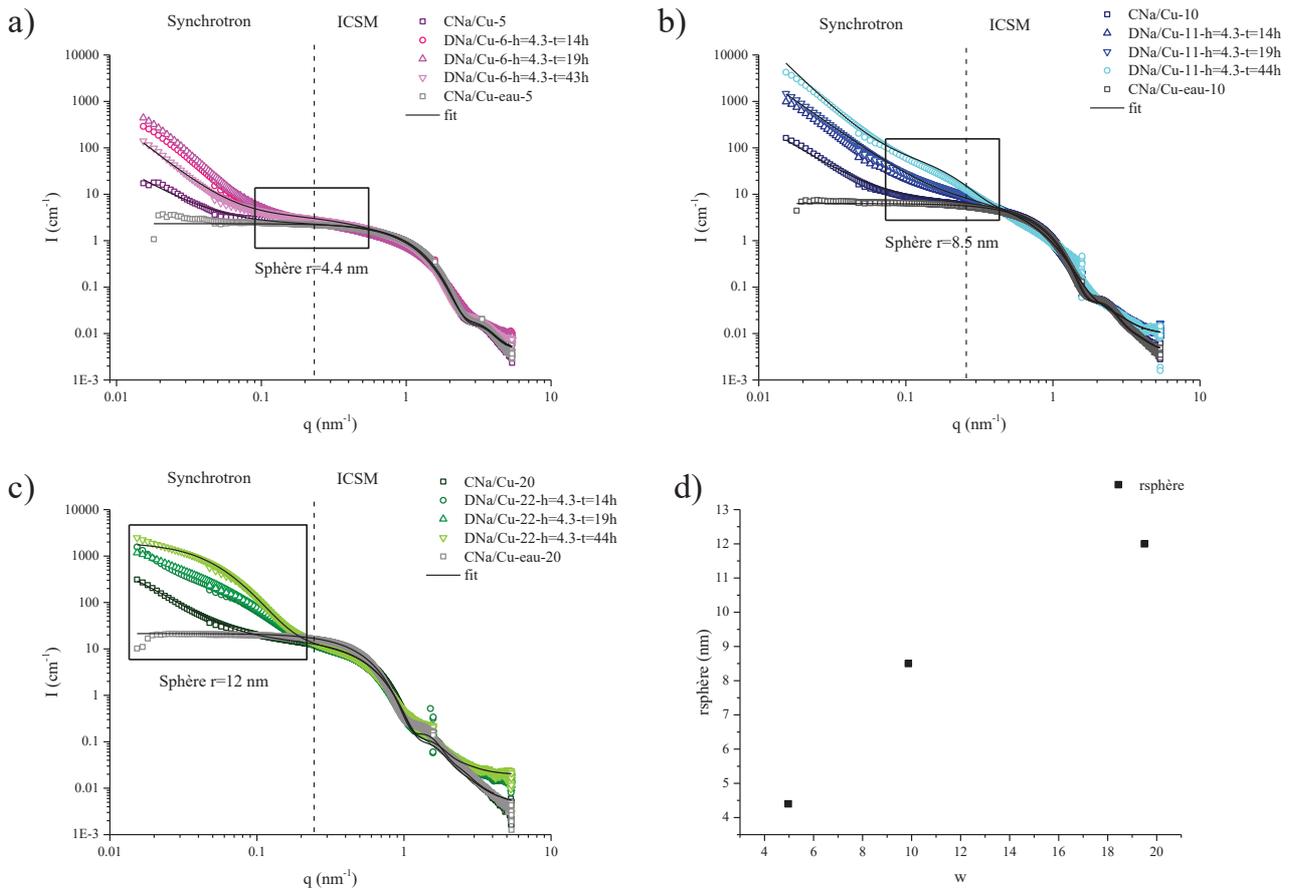
Cette partie est dédiée à l'évolution dans le temps des microémulsions inverses D, après l'ajout de TEOS, en milieu basique grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles. Les différentes courbes sont présentées à la Figure 109 avec, en rose la microémulsion DNa/Cu-6-h=4.3, en bleu la microémulsion DNa/Cu-11-h=4.3 et en vert le microémulsion DNa/Cu-22-h=4.3. En gris sont représentées les courbes correspondant aux systèmes à base d'eau (CNa/Cu-eau- $w$ ) à titre de référence. Les courbes ont été simulées grâce au modèle présenté au début de ce chapitre.

La Figure 109-a) présente l'évolution au cours du temps de l'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3, soit  $w=6$ , jusqu'à 43h de la réaction sol-gel. Au cours du temps, l'allure générale des courbes change peu aux grands angles. La taille des gouttes d'eau dans l'huile n'est pas modifiée aux temps courts. Une légère différence est cependant observée au bout de 43h où la taille des gouttes diminue légèrement. Au bout de 43h, une légère augmentation de l'intensité au niveau du rectangle noir est constatée. Cette augmentation peut être reliée à l'apparition d'une sphère de rayon 4.4 nm. En revanche, une forte augmentation aux petits angles (petites valeurs de  $q$ ) au cours du temps est observée. Cette augmentation a été simulée grâce à l'ajout d'un facteur de structure de type masse fractale dont les paramètres sont présentés au Tableau 27. Ces paramètres font apparaître une taille de particules individuelles  $r_0=16$  nm et des agrégats mesurant  $\xi=600$  nm. La dimension fractale de ces objets est de 2.4. De la même manière que pour les systèmes sans CuABP, les valeurs des paramètres d'ajustement  $r_0$  et  $\xi$  sont à relativiser. La nécessité de considérer ce facteur de structure montre surtout qu'il existe un phénomène d'agrégation dans la microémulsion au moment de l'ajout du précurseur de silice.

La Figure 109-b) présente les résultats pour l'échantillon DNa/Cu-11-h=4.3, soit pour  $w=11$ . De la même manière que pour l'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3, la taille des gouttes dans la microémulsion inverse n'est pas

modifiée par la réaction sol-gel sauf pour le temps de réaction le plus long. Au bout de 43h, une nouvelle bosse se dessine clairement (rectangle noir) qui peut être reliée à une sphère de rayon  $r=8.6$  nm. La forte augmentation aux petits angles a été simulée grâce à l'ajout d'un facteur de structure de type masse fractale dont les paramètres sont présentés au Tableau 27.

Figure 109 : a) Spectres SAXS expérimentaux et simulés de l'échantillon DNa/Cu-5-h=4.3 évoluant au cours du temps. b) Spectres SAXS expérimentaux et simulés de l'échantillon DNa/Cu-10-h=4.3 évoluant au cours du temps. c) Spectres SAXS expérimentaux et simulés de l'échantillon DNa/Cu-20-h=4.3 évoluant au cours du temps. d) Graphique représentant l'évolution du rayon des sphères en fonction du w. Les paramètres de fit sont également présentés dans les tableaux ci-dessous.



Echantillons	w (exp)	N	N(obj/cm <sup>3</sup> )	s	p	Rcoeur (nm)	Rcouronne (nm)
DNa/Cu-6-h=4.3-t=43h	6.00	2.25E-24	2.25E+18	0.354	1.612	0.850	0.80
DNa/Cu-11-h=4.3-t=43h	11.00	8.91E-25	8.91E+17	0.422	1.219	1.186	0.90
DNa/Cu-22-h=4.3-t=43h	22.00	2.72E-25	2.72E+17	0.253	0.142	2.200	0.90

Echantillons	R <sub>coeur</sub> + R <sub>couronne</sub> (nm)	Δρ1 (e-/cm <sup>2</sup> )	Δρ2 (e-/cm <sup>2</sup> )	V goutte (cm <sup>3</sup> )	%vol. eau (fit)	%vol. eau (exp)	erreur
DNa/Cu-6-h=4.3-t=43h	1.650	3.04E+10	4.39E+10	2.57E-21	0.0058	0.0980	0.9409
DNa/Cu-11-h=4.3-t=43h	2.086	3.04E+10	4.39E+10	6.99E-21	0.0062	0.0193	0.6774
DNa/Cu-22-h=4.3-t=43h	3.100	3.04E+10	4.39E+10	4.46E-20	0.0121	0.0374	0.6756

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
DNa/Cu-6-h=4.3-t=43h	16.0	600.0	2.40000
DNa/Cu-11-h=4.3-t=43h	6.0	800.0	2.80000
DNa/Cu-22-h=4.3-t=43h	6.6	15.0	3.29000

Echantillons	N	s	p	rSiO2 (nm)	$\Delta\rho$ (e-/cm <sup>2</sup> )
DNa/Cu-6-h=4.3-t=43h	2.10E-28	0.230	1.000	4.4	1.23E+11
DNa/Cu-11-h=4.3-t=43h	2.00E-28	0.230	1.000	8.5	1.23E+11
DNa/Cu-22-h=4.3-t=43h	2.00E-30	0.230	1.000	10.0	1.23E+11

Ces conclusions sont également valables pour le dernier échantillon, DNa/Cu-22-h=4.3, w=22, présenté à la Figure 109-c). Comme vu précédemment, la taille des gouttes n'est pas vraiment modifiée par la croissance de la silice. Au bout de 43h de réaction, il apparaît une nouvelle bosse aux petits q correspondant à une sphère de rayon 12 nm. Ainsi quand le w augmente, les particules sphériques formées augmentent aussi de taille.

**Tableau 27 : Tableau récapitulatif des paramètres du facteur de structure masse fractale (après 43h de réaction sol-gel).**

Echantillons	r0 (nm)	xi (nm)	D
<b>DNa/Cu-5-h=4.3</b>	16	600	2.4
<b>DNa/Cu-10-h=4.3</b>	6	800	2.8
<b>DNa/Cu-20-h=4.3</b>	6.6	15	3.3

De la même manière que pour les autres échantillons, l'ajout d'un facteur de forme de type agrégation (Tableau 27) a été ajouté mais il doit être considéré avec circonspection. Le graphique présenté à la Figure 109-d) montre bien que les rayons des sphères augmentent quand le w croît. En ce qui concerne les paramètres de fit correspondant aux dimensions fractales, il est difficile de faire des corrélations entre TEM et SAXS mais il semble que les particules ont tendance à s'agréger.

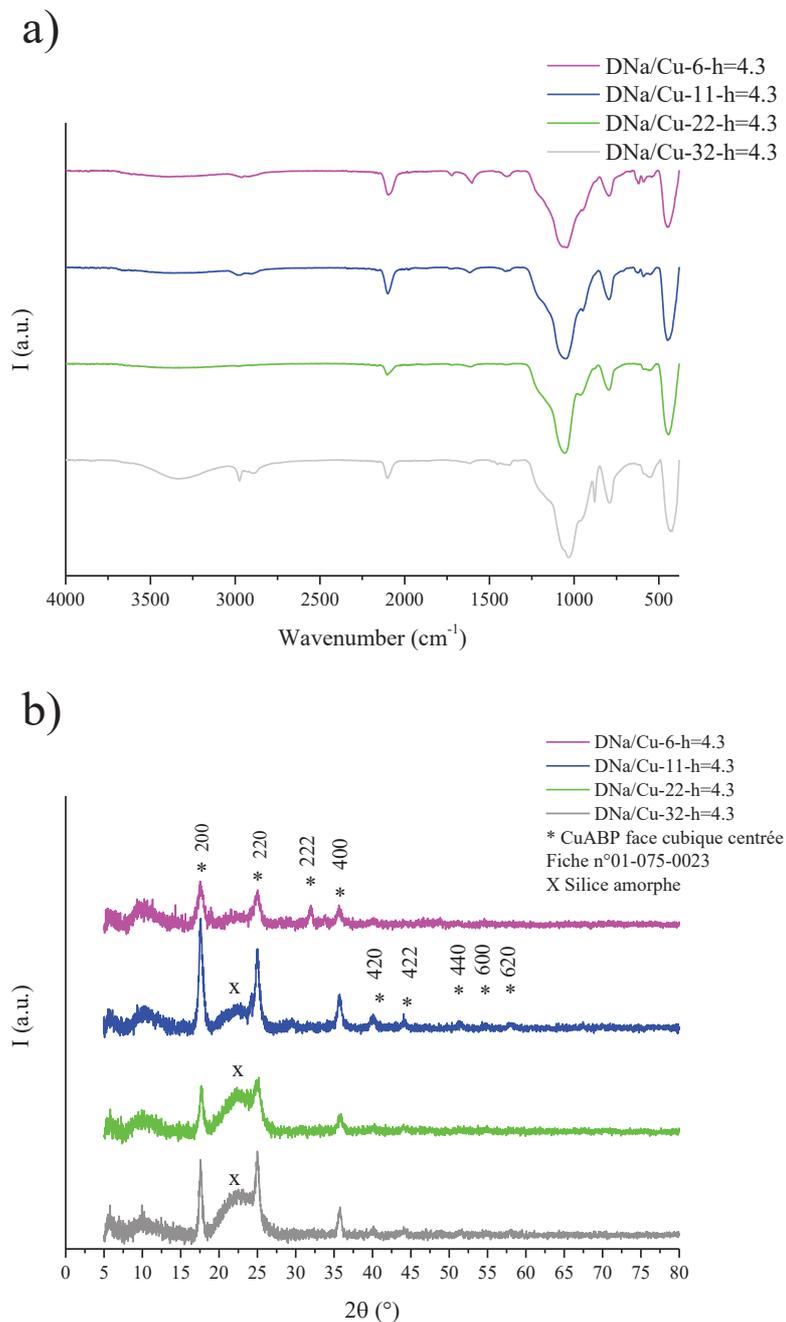
L'étude des microémulsions a permis de déterminer que lors de la synthèse de la silice, de nouvelles tailles apparaissent probablement reliées à des nanoparticules sphériques qui croissent quand le w augmente. La structure de la microémulsion (taille des gouttes) est quant à elle peu modifiée lors de la réaction sol-gel.

#### *1.4.3.3. Etude des nanoparticules issues de la microémulsion D pour une quantité fixe de silice (h=4.3) et une quantité variable d'eau (w de 6 à 32)*

Ce paragraphe est dédié à l'étude des nanoparticules effectivement formées en procédant à une analyse chimique (FTIR et DRX) et à une analyse morphologique des particules solides après 48h de réaction sol-gel.

Les spectres infrarouges sont présentés à la Figure 110-a). L'ensemble des échantillons présente la vibration d'élongation caractéristique de la liaison C≡N des ferrocyanures de métaux de transition<sup>17</sup> (ici cuivre) pour un Fe<sup>+II</sup> à 2090 cm<sup>-1</sup>. La présence de nanoparticules CuABP est confirmée par les diffractogrammes (Figure 110-b) qui présentent les pics de diffraction caractéristiques de ferrocyanure de cuivre cristallisant selon le réseau cubique faces centrées. L'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3 présente un diffractogramme bruité probablement dû à la faible quantité de matière présente. Pour un w>6, nous constatons la présence d'un pic relié à la silice amorphe. Ce pic augmente quand le w augmente signifiant probablement que la quantité de silice formée est plus importante. Par contre les pics de diffraction reliés au ferrocyanure de cuivre sont moins nombreux et d'intensités plus faibles quand le w augmente. Ceci est probablement à relier au fait que les forts w favorisent la croissance de la silice ce qui peut masquer le signal des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre.

Figure 110 : a) Spectres infrarouges des nanoparticules DNa/Cu-w-h=4.3 pour différents w (w=6, 11, 22 et 32). b) Diffractogrammes des nanoparticules DNa/Cu-w-h=4.3 pour différents w (w=6, 11, 22 et 32).



Les spectres infrarouges présentent aussi les bandes de vibrations caractéristiques de la silice autour de 1000 cm<sup>-1</sup>. L'ensemble des vibrations utiles dans ce paragraphe sont présentées dans le Tableau 28. Peu de différences au niveau des marqueurs de la silice sont observées entre les différents échantillons. La silice est présente dans les quatre échantillons, quel que soit le w. Des pics moins intenses, correspondant aux liaisons Si-R et Si-OH, sont également trouvés. Ces bandes sont probablement reliées aux précurseurs de silice qui n'ont pas totalement été polycondensés ou bien au fait que la silice peut être hydratée en surface.

Des bandes de vibrations, reliées à la présence de la liaison OH pouvant provenir de l'hydratation du ferrocyanure de cuivre et de la silice, sont également visibles. Il est important de noter la présence de bandes de vibration reliées aux liaisons -CH<sub>3</sub> qui proviennent probablement du tensioactif qui n'a pas été totalement éliminé lors du lavage.

**Tableau 28 : Récapitulatif des principales bandes de vibrations en spectroscopie infrarouge des organiques, de la silice et de l'eau.**

Vibrations (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibrations	Unité structurale
<b>Organiques</b>		
2976	Vibration symétrique C-H	-CH <sub>3</sub>
2892	Vibration asymétrique C-H	-CH <sub>3</sub>
<b>Silice<sup>15, 16</sup></b>		
1404	Vibration asymétrique C-H	Si-R
1200	Vibration asymétrique Si-O-Si (mode optique longitudinal)	≡Si-O-Si≡
1050	Vibration asymétrique Si-O-Si (mode optique transversal)	≡Si-O-Si≡
952	Vibration d'élongation dans le plan Si-O	≡Si-OH
795	Vibration d'élongation symétrique Si-O	≡Si-O-Si≡
553	Vibration d'élongation Si-O	Défauts SiO <sub>2</sub>
437	Vibration de déformation O-Si-O	-O-Si-O-
<b>-OH</b>		
3300-3500	Vibration d'élongation O-H	H-O-H
1610	Vibration de déformation H-O-H	H-O-H

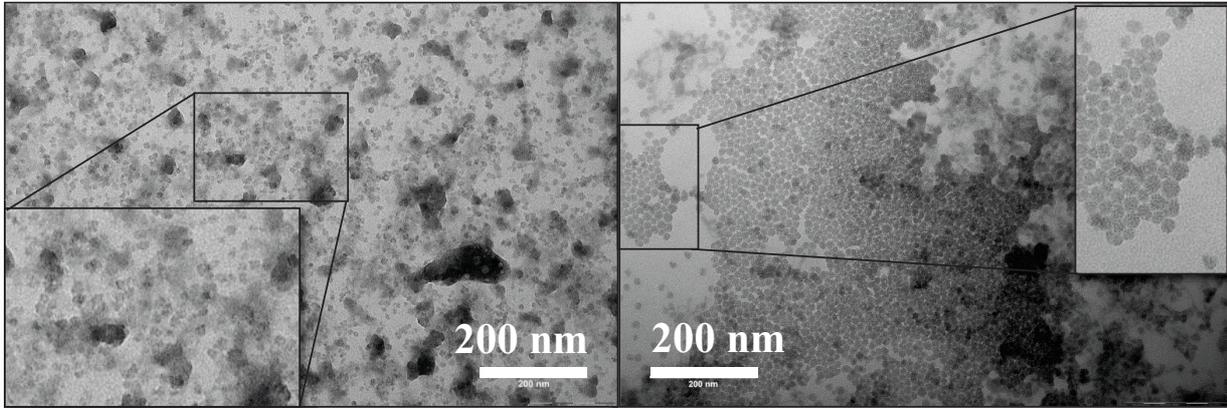
En conclusions, les analyses infrarouges et DRX ont permis de conclure sur la bonne synthèse des particules de ferrocyanure de cuivre et de silice avec parfois des résidus d'organiques en lien avec le tensioactif.

Suite à ces analyses chimiques et structurales, la morphologie des particules formées a été étudiée grâce à la microscopie électronique. Les images TEM des échantillons DNa/Cu-w-h=4.3, pour plusieurs w, sont présentées à la Figure 111.

Figure 111 : Images TEM en champ clair des nanoparticules DNa/Cu-w-h=4.3 pour différents w (w=6, 11, 22 et 32).

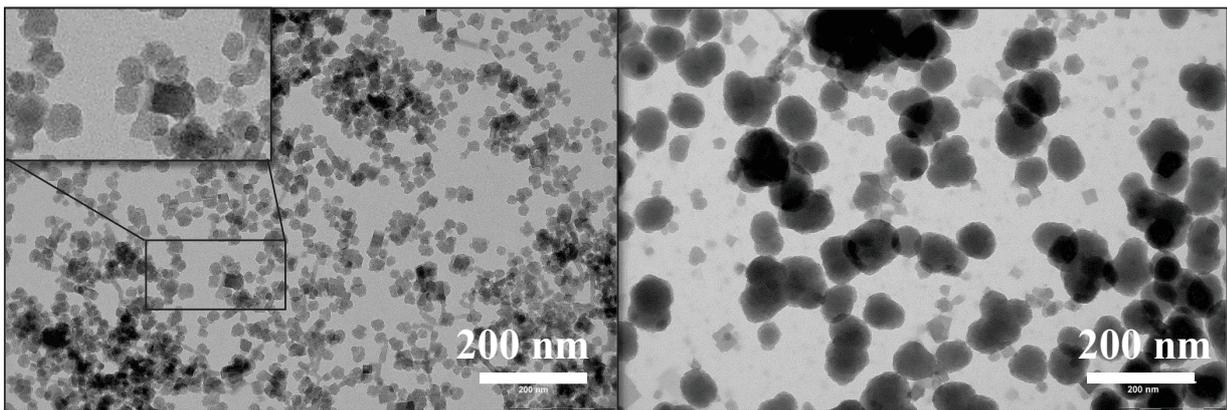
a) DNa/Cu-6-h=4.3  
r=5.4+/- 1.1 nm

b) DNa/Cu-11-h=4.3  
r=7.6+/- 1.7 nm



c) DNa/Cu-22-h=4.3  
r=10.0+/- 2.2 nm

d) DNa/Cu-32-h=4.3  
r=20.2+/-19.8 nm



Sur ces images, la taille des nanoparticules et la polydispersité augmentent avec le w. L'image de la Figure 111-a), correspondant à l'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3, présente un amas de petites nanoparticules de 10.8 nm de diamètre engluées dans une autre phase. Ceci est probablement dû à un lavage imparfait conduisant à la présence d'une gangue sur l'ensemble de l'échantillon. Pour w=6 (DNa/Cu-6-h=4.3) le lavage est difficile à mettre en œuvre et la quantité de matière récupérée est faible. Par endroit, la présence d'objets plus sombres et plus gros laissent à penser que des particules plus grosses ou des amas plus conséquents ont été formés.

L'échantillon DNa/Cu-11-h=4.3 (Figure 111-b) présente des particules sphériques très homogènes en tailles et mesurant environ 15 nm de diamètre. Les nanoparticules ne présentent pas de contraste particulier entre un cœur et une possible coquille. En aucun cas, des particules cubiques nues ont été découvertes à côté des nanoparticules sphériques, ce qui laisse penser que les nanoparticules CuABP ont été recouvertes de silice. Il est probable que la faible différence de contraste électronique entre la silice et CuABP limite l'observation. D'autres analyses dans la suite de ces travaux permettront d'aller un peu plus loin dans l'analyse morphologique de ces nanoparticules.

L'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3 (Figure 111-c) est très intéressant car il met en évidence des particules plus facettées que sphériques, faisant penser à un cube. Les particules formées mesurent environ une vingtaine de nm mais avec une assez grande polydispersité dans les tailles. Il est intéressant de noter que les tailles de nanoparticules mesurées par microscopie électronique correspondent aux tailles déterminées par l'analyse SAXS des microémulsions inverses. Ainsi, une certaine corrélation est observée entre les résultats SAXS et les particules effectivement formées. Encore une fois, aucun contraste n'est visible au sein des nanoparticules permettant d'affirmer la présence de NPs cœur-coquille. Ainsi des investigations supplémentaires seront nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation.

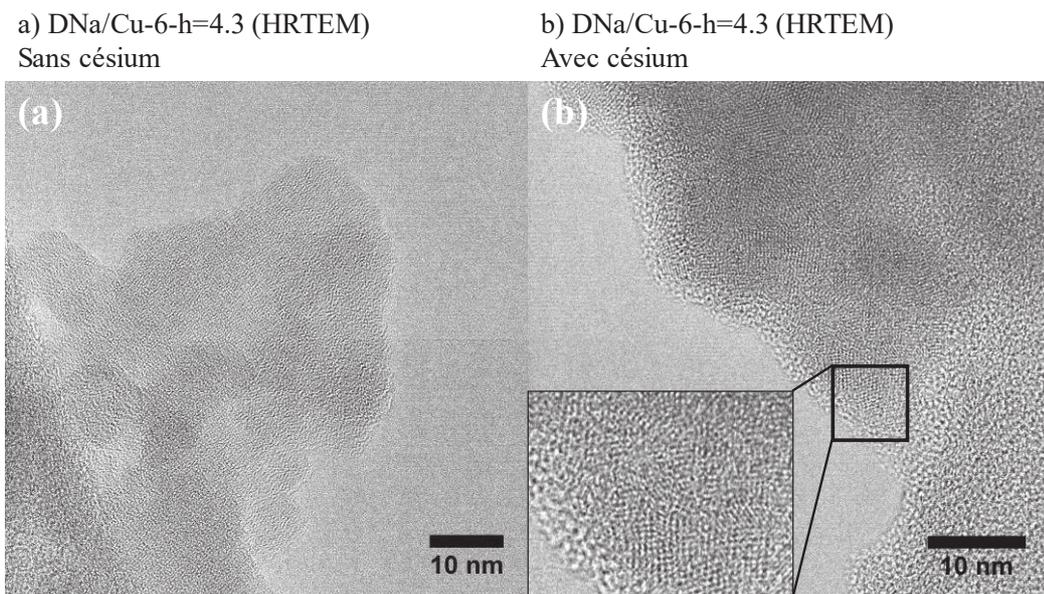
En ce qui concerne le dernier échantillon, DNa/Cu-32-h=4.3, deux types d'objets sont observés : des nanoparticules sphériques de grande taille ( $d=40$  nm) et des nanoparticules cubiques probablement de ferrocyanure de cuivre. Les particules sphériques sont sans doute de la silice seule ou de la silice avec des nanoparticules de CuABP. Des analyses supplémentaires seront nécessaires pour conclure sur la présence ou pas de NPs cœur-coquille. Néanmoins, la présence de ces deux types d'objets permet d'affirmer que la microémulsion inverse à  $w=30$  n'est pas assez stable pour procéder à une synthèse optimale des nanoparticules cœur-coquille. Ainsi dans la suite de ces travaux, ce type d'échantillon a peu été étudié.

#### I.4.3.4. Etude approfondie de la morphologie des nanoparticules

La partie précédente a permis de conclure sur la présence de nanoparticules sphériques de tailles variables selon le  $w$ . Afin d'aller un peu plus loin dans cette analyse, des images en STEM-HAADF et en haute résolution (HRTEM) ont été réalisées.

Les différentes analyses morphologique réalisées sur les nanoparticules ont permis de mettre en évidence la faible différence de contraste électronique entre la silice et le ferrocyanure de cuivre.

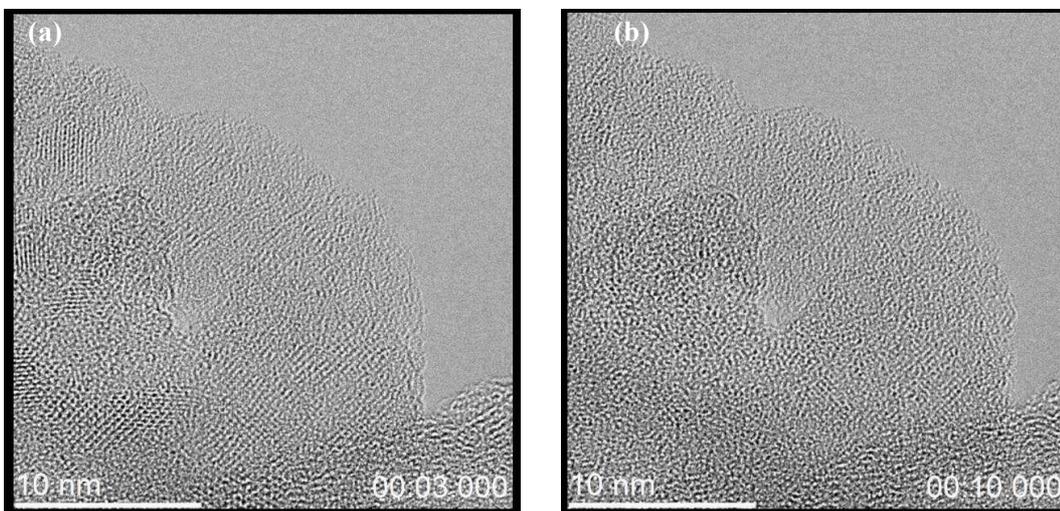
Figure 112 : Images HRTEM d'un même échantillon, DNa/Cu-6-h=4.3, sans et avec césium.



Ainsi l'imagerie STEM-HAADF a été utilisée car elle est plus sensible à la différence entre éléments lourds et éléments légers. Afin d'augmenter les contrastes électroniques, l'introduction du Cs, un élément lourd, dans les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre a été une bonne alternative (voir Figure 112). Les détails des méthodes et des synthèses employées sont présentés dans l'Annexe A. Brièvement, les nanoparticules récupérées ou les nanoparticules déposées sur une grille TEM sont mises en contact avec une solution contenant du nitrate de césium et du nitrate de sodium.

La Figure 112 met en évidence l'influence de l'incorporation du césium sur le contraste électronique. En effet en présence de césium, les plans réticulaires du ferrocyanure de cuivre sont observés, ce qui n'est pas le cas en absence de Cs. Cette méthode est une aide précieuse pour l'observation des nanoparticules synthétisées. Cependant, un autre phénomène a été constaté lors de l'observation des nanoparticules. En effet, sous le faisceau d'électrons les nanoparticules ont tendance à se détruire comme présenté à la Figure 113. Nous assistons à une disparition et à une dégradation rapide (environ 6 secondes) des plans cristallins de CuABP au cours de l'observation. Ce phénomène est une gêne certaine pour l'observation mais cela signifie aussi que les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre ne supportent pas l'échauffement local et la forte irradiation produite par le faisceau d'électron. Ainsi les images HRTEM ont été réalisées dans des conditions douces d'observations : une faible tension (80 kV), un faisceau très étendu et des débits de doses faibles pour des observations TEM, mais qui restent beaucoup plus élevées que l'irradiation induite par des radionucléides.

Figure 113 : Images HRTEM montrant la dégradation des NPs CuABP sous le faisceau au cour du temps (échantillon DNa/Cu-22-h=4.3 +Cs).



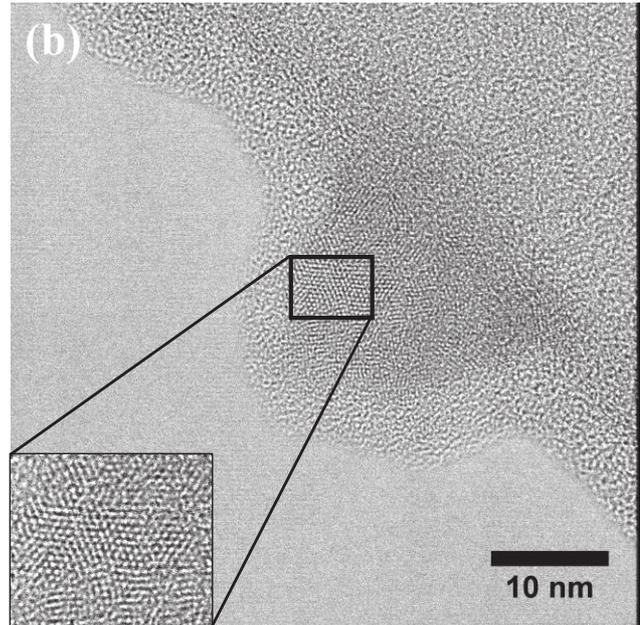
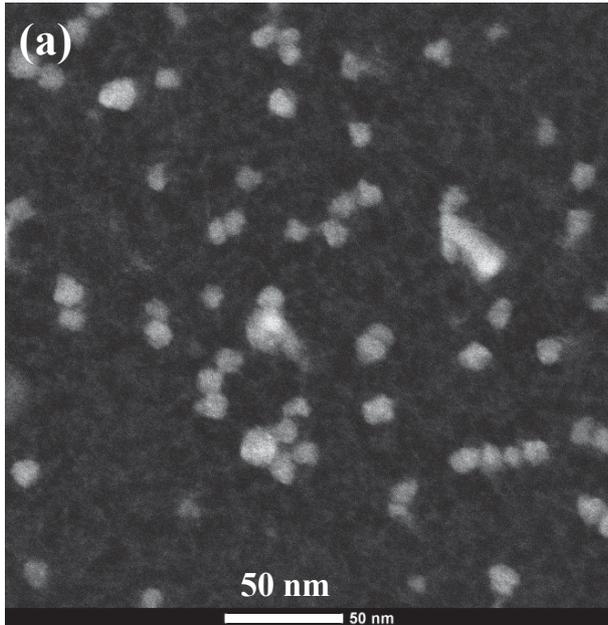
La Figure 114 présente les images STEM-HAADF de l'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3 et les images HRTEM du même échantillon avec du Cs. L'image (a) présente des nanoparticules de petites tailles ( $d=9.4$  nm) avec des zones un peu plus brillantes au centre des nanoparticules mais cela reste insuffisant pour conclure à des nanoparticules cœur-coquille. L'image HRTEM des nanoparticules avec du Cs permet de constater la présence de plans cristallins de CuABP ( $d=15$  nm) au centre avec autour ce qui ressemble à une coquille de

silice amorphe de 5 nm d'épaisseur. Ainsi, dans ces conditions, il semblerait que des nanoparticules cœur-coquille soient bien formées.

Figure 114 : (a) Image STEM-HAADF de l'échantillon DNa/Cu-6-h=4.3 en absence de césium et (b) Image HRTEM du même échantillon, DNa/Cu-6-h=4.3 en présence de césium.

a) DNa/Cu-6-h=4.3 (STEM-HAADF champ sombre)  
r=4.7 nm

b) DNa/Cu-6-h=4.3 + Cs (HRTEM champ clair) r(cœur)=7.5 nm; e(coquille)=5 nm

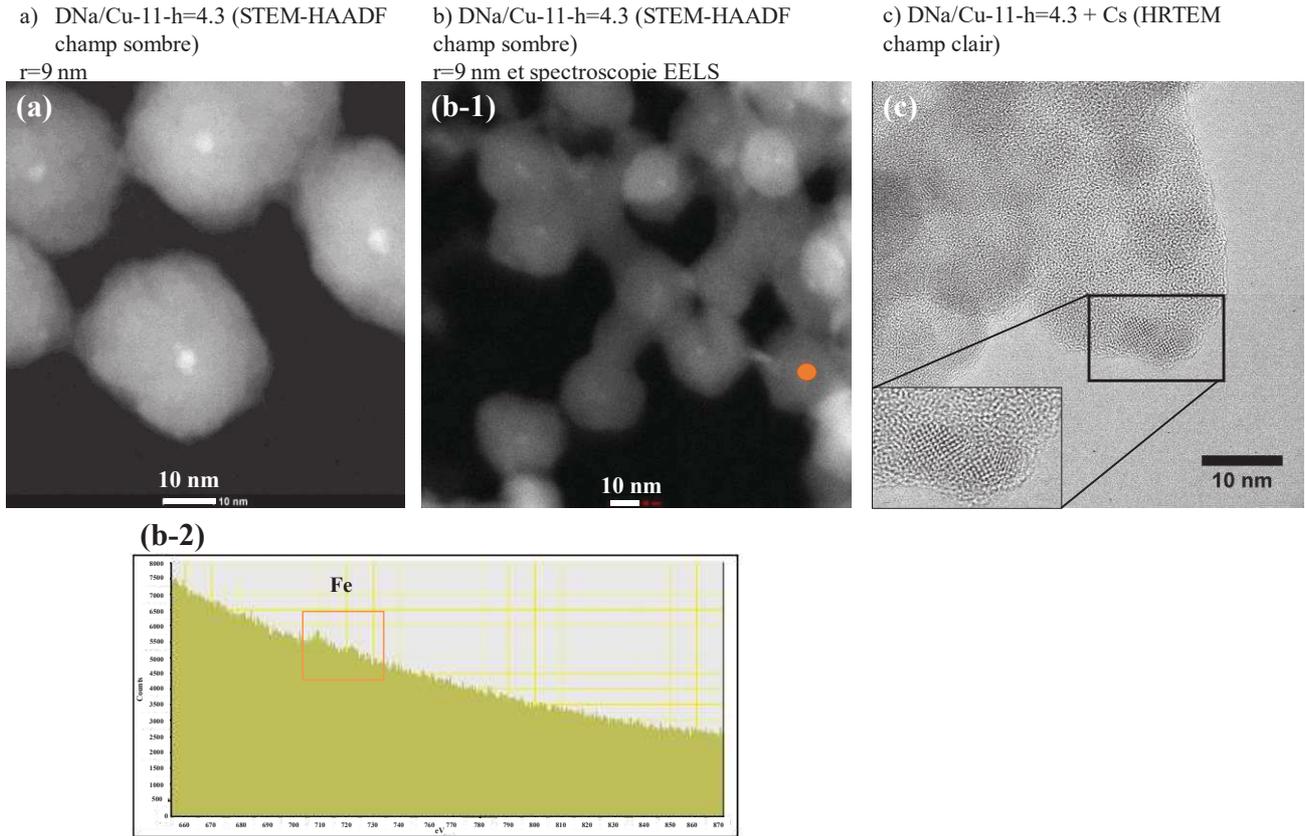


La Figure 115 présente les images de l'échantillon DNa/Cu-11-h=4.3 soit pour un w=11. Les images STEM-HAADF ont permis de constater la présence de points brillants au centre des nanoparticules de 18 nm de diamètre faisant penser à ce qui a été observé pour les échantillons à base de cuivre et de silice (Partie I.3.3.3.). Ces points brillants de 3 nm sont dus à des éléments lourds donc possiblement aux éléments présents dans le ferrocyanure de Cu (du Cu, du Fe, etc.). Grâce à la spectroscopie EELS (Figure 115, spectre b-2), réalisée sur la particule marquée d'un point orange (Figure 115, image b-1), la présence de fer au centre des nanoparticules avec les transitions électroniques  $L_{II}$  à 725 eV et  $L_{III}$  à 710 eV a pu être révélée. Les nanoparticules contiennent donc bien du fer. En ce qui concerne l'ensemble des points brillants au centre des nanoparticules, il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agissait d'atomes de fer, d'atomes de cuivre ou d'un mélange des deux. Le cuivre, présent en excès dans la réaction, pourrait rester bloqué dans les nanoparticules. En effet, la comparaison entre les nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> (Figure 115-a) et b)) et les nanoparticules Cu-SiO<sub>2</sub> (Figure 95 et Figure 96) montre clairement qu'en présence de CuABP, les points brillants sont moins nombreux. Il semblerait donc qu'une partie du cuivre « libre » a été consommé lors de sa réaction avec K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] pour former les nanoparticules CuABP. Pour rappel ce composé a une densité électronique proche de celle de la silice. Ainsi dans les nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> finales, il reste moins de cuivre libre

(point brillant) car il a été consommé et le contraste électronique pouvant exister entre le cœur (CuABP) et la silice est faible.

L'image HRTEM, Figure 115-c), met en évidence des plans cristallins liés au ferrocyanure de cuivre englobés dans une phase amorphe, probablement de la silice. L'ensemble de ces éléments nous portent à croire que des nanoparticules cœur-coquille ont bien été synthétisées.

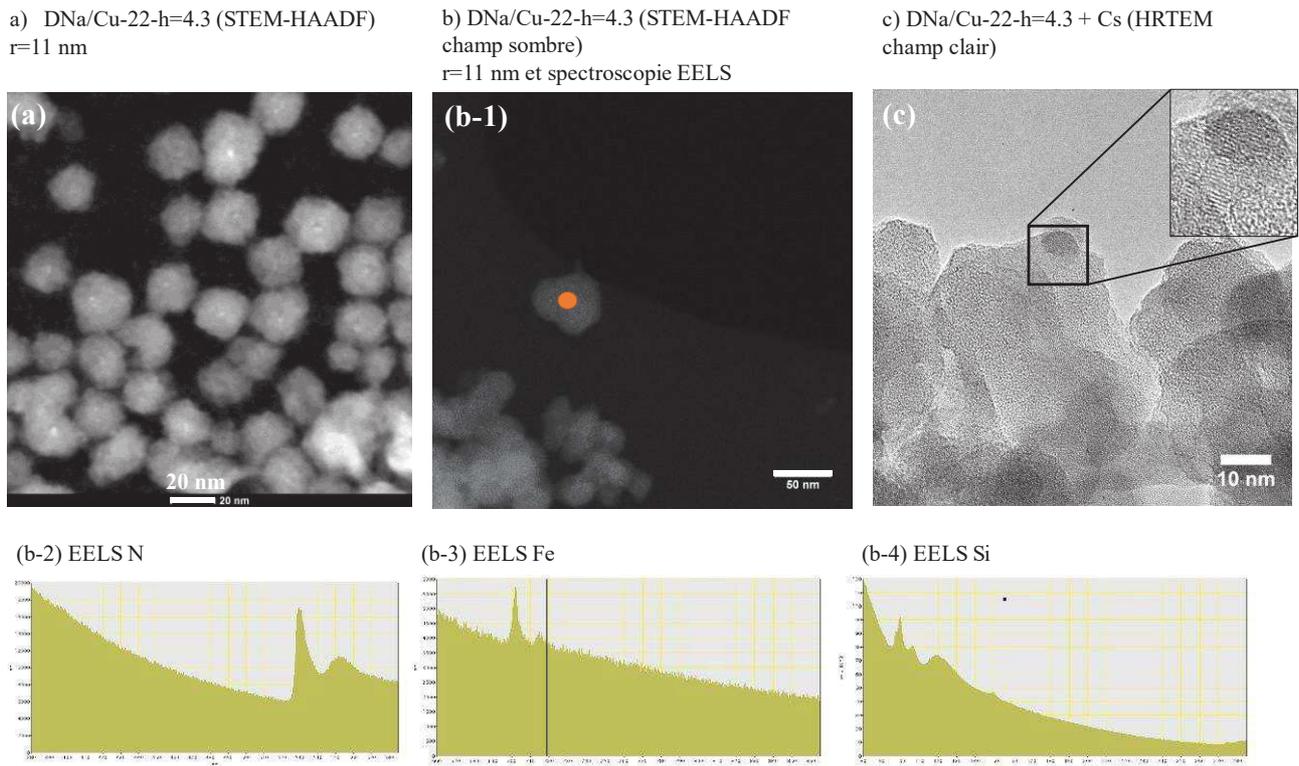
**Figure 115 : a et b-1) Images STEM-HAADF et b-2) spectre EELS des nanoparticules DNa/Cu-11-h=4.3. c) Image HRTEM des nanoparticules DNa/Cu-11-h=4.3 en présence de Cs.**



La Figure 116 présente les images STEM-HAADF et HRTEM de l'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3 ( $w=22$  comparé à  $w=11$  de l'échantillon précédent). De manière identique à ce qui a été vu ci-dessus, des points brillants au centre de NPs de 22 nm de diamètre sont observées. Les nanoparticules ont un aspect un peu granuleux qui peut s'expliquer par le fait que les particules sont sans doute poreuses. A partir de l'image (b-1), la spectroscopie EELS a été réalisée sur la particule marquée du point orange. Cette nanoparticule contiendrait de l'azote avec la transition électronique K à 399 eV, du fer avec les transitions électroniques  $L_{II}$  à 725 eV et  $L_{III}$  à 710 eV et de la silice avec les transitions électroniques  $L_I$  à 149 eV,  $L_{II}$  à 136 eV et  $L_{III}$  à 136 eV. Ainsi cette nanoparticule, sans contraste apparent, semble contenir du ferrocyanure de cuivre ( $K_2CuFe(CN)_6$ ) et de la silice. Ce résultat est appuyé par l'image HRTEM de la Figure 116-c) des plans cristallins reliés au ferrocyanure de cuivre sont présents. Il est intéressant de noter que les plans cristallins sont de moins en moins visibles avec le  $w$  qui augmente. Quand  $w$  augmente, la quantité d'eau augmente et la quantité de silice

introduite également pour un même  $h$  car  $h$  est le rapport molaire entre l'eau et la silice. Il est donc possible que la silice en plus grande quantité masque les ferrocyanures de cuivre ou bien l'épaisseur de la coquille de silice est plus importante ce qui gêne l'adsorption de Cs. Dans ce cas présent avec un  $w=22$ , les nanoparticules individuelles semblent bien contenir CuABP et silice. La structure cœur-coquille bien définie n'est peut pas rigoureusement présente mais des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre avec de la silice sont bien formées.

**Figure 116 : a et b-1) Images STEM-HAADF et (b-2, b-3 et b-4) spectres EELS des nanoparticules DNa/Cu-22-h=4.3. c) Image HRTEM des nanoparticules DNa/Cu-22-h=4.3 en présence de Cs.**

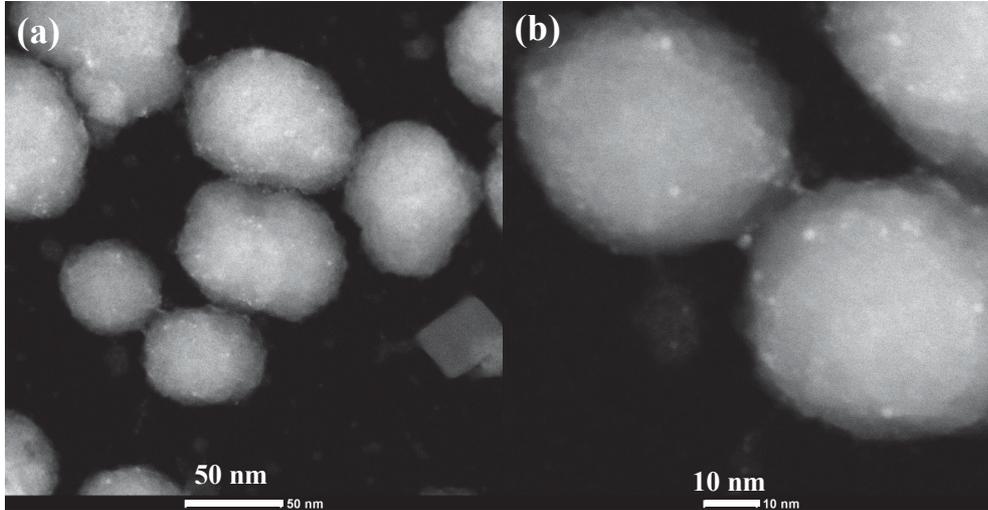


La Figure 117 présente les images STEM-HAADF de l'échantillon DNa/Cu-32-h=4.3, pour lequel le  $w$  est à nouveau augmenté ( $w=32$ ). Des grosses particules, de l'ordre de 50 à 80 nm de diamètre, avec à côté des nanoparticules cubiques de CuABP sont observées. Ainsi pour un  $w=32$ , deux types d'objets sont présents et ils représentent un indice sur l'instabilité de la microémulsion dans ces conditions, comme déjà évoqué lors de l'étude SAXS.

Les grosses particules présentent des points brillants en surface mesurant environ 2 nm. Ces derniers peuvent être reliés à des éléments lourds tels que le cuivre ou le fer comme vu précédemment. Aucune preuves directes existent prouvant que ces nanoparticules contiennent des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre mais les conclusions précédentes et certains contrastes à l'intérieur des nanoparticules (des zones plus claires et facettées) laissent penser que c'est bien le cas.

Figure 117 : a et b) Images STEM-HAADF des nanoparticules DNa/Cu-32-h=4.3.

a et b) DNa/Cu-32-h=4.3 (STEM-HAADF)  
r=25-40 nm



Pour conclure, les techniques d'imagerie STEM-HAADF et HRTEM ont permis de déterminer que les nanoparticules observées contenaient bien des nanoparticules de CuABP grâce aux plans cristallins visibles ainsi que de la silice. La spectroscopie EELS, en détectant des éléments tels que le fer, l'azote et la silice, a permis de confirmer la présence de nanoparticules CuABP et de silice.

En conclusion de cette partie I.4., l'étude des microémulsions par analyse SAXS a permis de vérifier leur stabilité durant les différents processus de synthèse des nanoparticules cœur-coquille. De plus, une taille probablement liée aux nanoparticules finalement formées a pu être déterminée. Les différentes recherches menées au niveau de la microscopie électronique ont permis de déterminer que les nanoparticules CuABP étaient sensibles au faisceau d'électrons. La structure cristalline est totalement détruite par le faisceau, c'est pourquoi des conditions d'observation douces (80 kV, faisceau large et des doses faibles) ont été adoptées pour préserver au maximum le matériau. De plus, l'observation est rendue difficile par les contrastes électroniques faibles entre la silice et le CuABP. Ainsi en augmentant artificiellement ce contraste avec l'ajout de Cs, il a été possible d'observer des plans cristallins à relier au CuABP. L'ensemble de ces méthodes, conditions douces d'observation et ajout de Cs, a permis d'observer des nanoparticules vraisemblablement de type cœur-coquille.

## II. DISCUSSION ENTRE LES DIFFERENTES SYNTHÈSES REALISEES

Cette seconde partie est consacrée à la comparaison entre les différentes synthèses réalisées avec le tensioactif ionique Na(AOT) et Cu(AOT)<sub>2</sub>. Ce sera aussi l'occasion de proposer un mécanisme de synthèse des nanoparticules dites cœur-coquille.

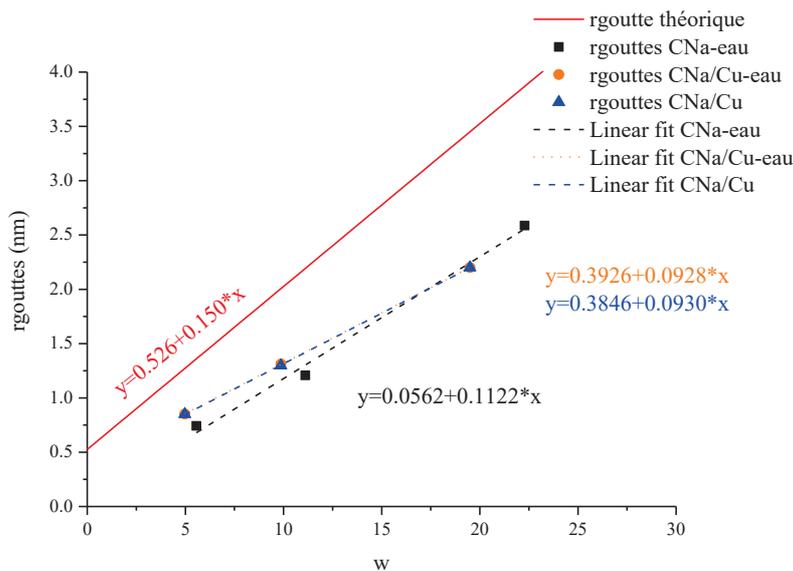
## II.1. Comparaison entre les systèmes

Différents systèmes ont été étudiés avant d'aboutir à celui permettant la synthèse des nanoparticules cœur-coquille. En premier lieu, les microémulsions C sans silice seront abordées puis ce sera le tour aux microémulsions D en présence de silice.

### II.1.1. Microémulsions C

Dans un premier temps, un système simplifié contenant seulement le tensioactif Na(AOT) a été envisagé. Ce système, bien documenté dans la littérature, a permis de vérifier si les résultats obtenus étaient cohérents avec les travaux présentés dans la littérature. La microémulsion inverse à base de Na(AOT) seul est stable sur une large plage de  $w$ , jusqu'à  $w=60$ . Ce résultat n'est pas valable pour les autres systèmes, par exemple avec le tensioactif modifié  $\text{Cu(AOT)}_2$ , système CNa/Cu-eau- $w$ , les microémulsions ne sont stables que jusqu'à  $w=30$  environ. De même en ajoutant les NPs CuABP, système CNa/Cu- $w$ , les microémulsions restent stables jusqu'à  $w=20$ . Parfois même, la microémulsion à  $w=20$  avec la formation des ferrocyanures de cuivre est difficile à stabiliser. L'ajout du tensioactif modifié  $\text{Cu(AOT)}_2$  semble donc plus contraindre le système.

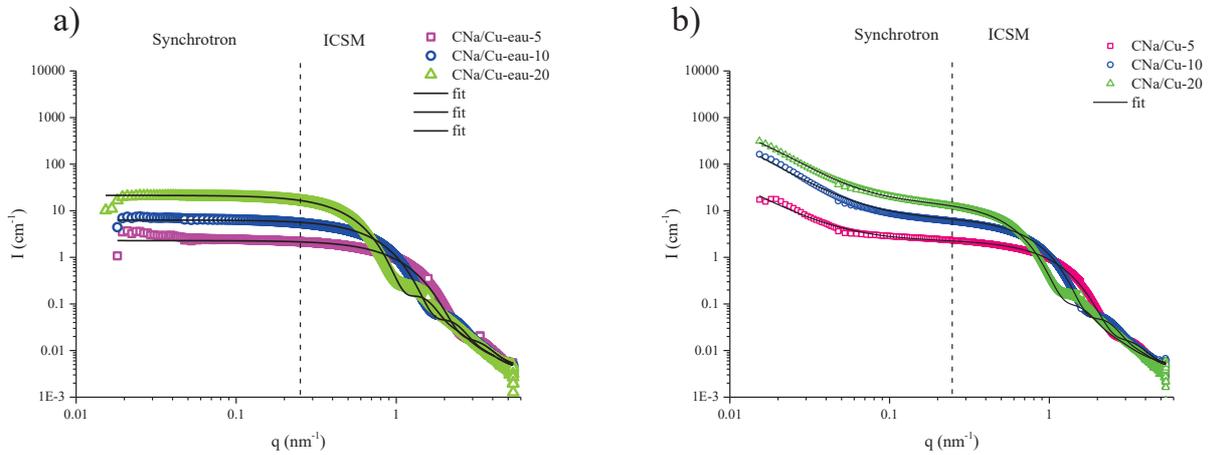
Figure 118 : Comparaison des rayons des gouttes des différents systèmes.



Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  rajoutés dans le système modifient les interactions entre le tensioactif et le solvant. De plus l'eau formant les gouttes est modifiée par cet ajout. Ainsi la présence de  $\text{Cu(AOT)}_2$  comme tensioactif augmente la taille des gouttes pour les plus petits  $w$  (5 et 10) puis cela a tendance à diminuer la taille des gouttes pour  $w=20$  (voir Figure 118). Ces modifications signifient que l'ajout d'ions cuivre modifie le rayon de courbure et a tendance à déstabiliser les microémulsions quand la quantité d'eau ( $w$ ) est augmentée. Par contre, aucune modification de la taille des gouttes est observée avec la formation des nanoparticules CuABP au sein de la microémulsion. Quel que soit le système, le rayon des gouttes d'eau est généralement compris entre 0.5 et 2.5 nm pour des  $w$  compris entre 5 et 20. Cependant, lorsque les nanoparticules CuABP sont

formées au sein de la microémulsion inverse, une augmentation de l'intensité de diffusion aux petits  $q$  à relier à de l'agrégation est constatée (voir Figure 119).

Figure 119 : Spectres SAXS permettant de comparer les microémulsions sans les NPs CuABP - spectre a) CNa/Cu-eau-w pour  $w=5, 10$  et  $20$  ; et avec les NPs CuABP - spectre b) CNa/Cu-w pour  $w=5, 10$  et  $20$ .

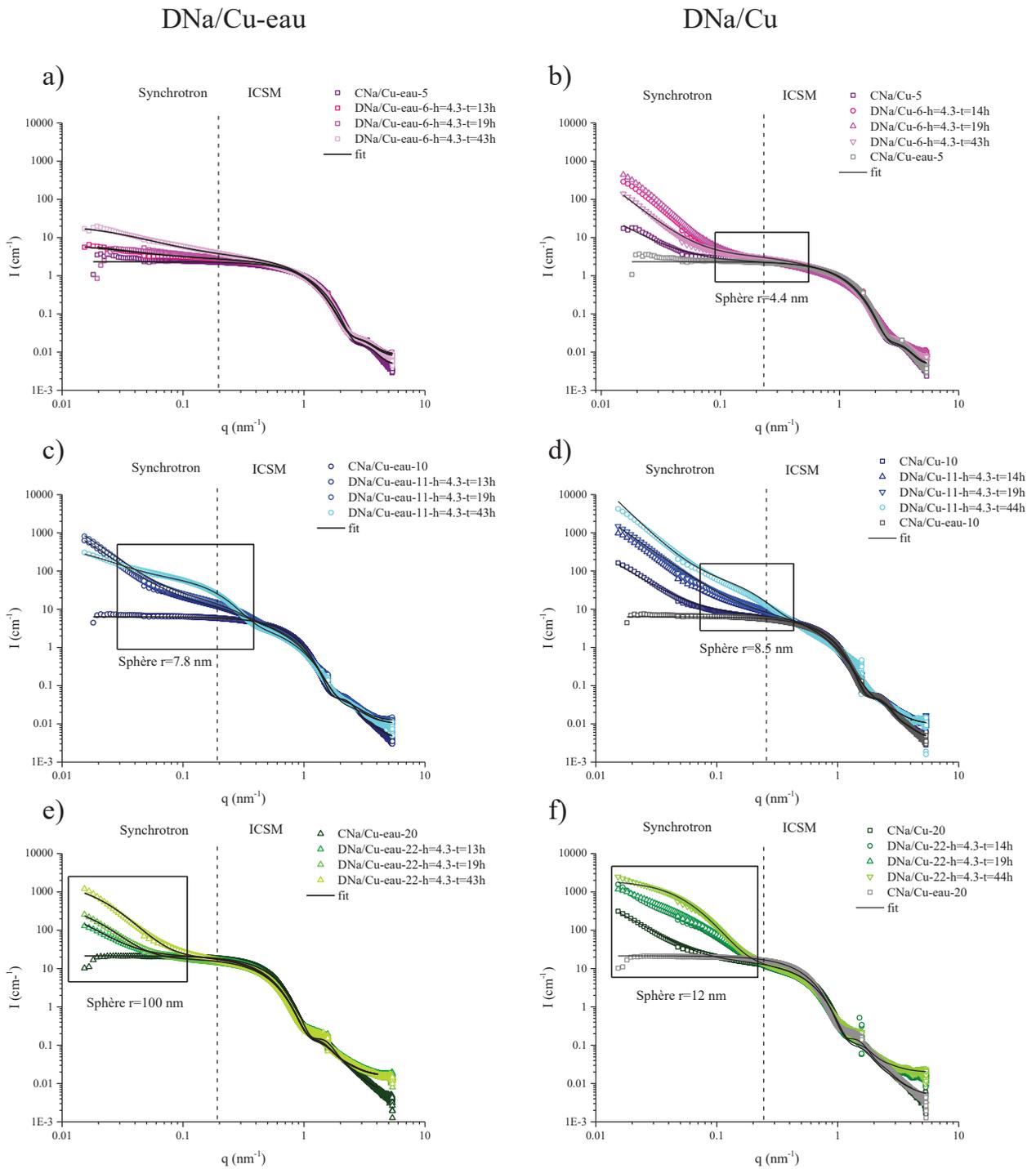


La synthèse des nanoparticules CuABP modifie bien la microémulsion en formant des agrégats qui diffusent aux petits angles. Il est possible que les nanocristaux qui se forment dans les gouttes d'eau induisent une sorte d'attraction entre eux conduisant à une agrégation des gouttes formant une sorte de réseau ramifié. Le réseau ramifié a été mis en évidence lors simulations qui font intervenir des dimensions fractales de l'ordre de  $D=2$ .

### II.1.2. Microémulsions D

Lors de l'ajout et de la croissance de la silice, les systèmes ont tendance à être fortement modifiés. Les spectres SAXS ont pu mettre en évidence des modifications au niveau des petits  $q$  sans que la taille de la goutte ne soit modifiée. Malheureusement, ces modifications ne sont visibles que lorsque des gammes de  $q$  très petites, seulement accessibles avec un rayonnement synchrotron, sont atteintes. Nous ne disposons d'ailleurs pas des données SAXS synchrotron pour le système DNa-eau.

Figure 120 : Spectres SAXS des microémulsions DNa/Cu-eau et DNa/CU pour différents w.



Les systèmes DNa/Cu-eau et DNa/Cu, sans et avec des NPs CuABP, se comportent de la même manière lors de la croissance de la silice, c'est-à-dire qu'une augmentation de l'intensité aux petites valeurs de  $q$  (voir Figure 120) est observée au cours du temps sans que l'oscillation liée aux gouttes de la microémulsion ne soit modifiée. Cette augmentation reliée à de l'agrégation est nettement plus importante dans le cas du système DNa/Cu donc en présence de NPs CuABP. Ce résultat n'est pas étonnant sachant qu'une certaine agrégation avait déjà été observée dans les microémulsions CNa/Cu donc sans silice et en présence de NPs CuABP (voir

ci-dessus). Nous pensons que cette agrégation est due aux clusters de silice qui commencent à se former dans les gouttes où à l'interface eau/huile provoquant une sorte d'agrégation branchée des gouttes. Lors des simulations, des dimensions fractales allant de 2 à 3 au cours de la réaction de la silice ont été introduites. La dimension fractale augmente avec le temps, ce qui signifie que les objets deviennent de plus en plus denses et donc sphériques au cours de la réaction. Le système s'organise donc au cours du temps. Ces spectres révèlent un autre point intéressant avec l'émergence de nouvelles « bosses ».

Elle n'est pas très visible pour  $w=6$ , que ce soit avec ou sans NPs CuABP, mais nous la devinons proche de la courbure liée aux gouttes dans la microémulsion  $r(\text{SiO}_2)=4.4 \text{ nm}$  ( $q$  autour de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) (Figure 120-a et b). Pour les deux autres et en présence de NPs CuABP (DNa/Cu), cette « bosse » est très visible autour de  $q=0.02 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $w=11$ ,  $r(\text{SiO}_2)=8.5 \text{ nm}$  (Figure 120-d) et  $q=0.006 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $w=22$ ,  $r(\text{SiO}_2)=12 \text{ nm}$  (Figure 120-f). Pour le système sans NPs CuABP, (Figure 120-c et e), les bosses semblent être décalées vers les plus petites valeurs de  $q$ . Cela est très visible pour le cas DNa/Cu-22 (Figure 120-e). Des tailles de sphères de silice ont également été déterminées dans ces deux derniers cas avec  $r(\text{SiO}_2)=7.8 \text{ nm}$  pour DNa/Cu-eau-11-h=4.3-t=43h et  $r(\text{SiO}_2)=100 \text{ nm}$  pour DNa/Cu-eau-11-h=4.3-t=43h. Ainsi ce décalage impliquerait la formation d'objets de plus grosses tailles dans le système ne contenant pas de NPs CuABP. Dans la suite de l'exposé, les résultats SAXS seront comparés aux observations microscopiques des nanoparticules formées.

### II.1.3. Nanoparticules formées

Les images des nanoparticules formées dans le cas des trois types de synthèses, DNa-eau, DNa/Cu-eau et DNa/Cu sont regroupées dans la Figure 121. Il ne sera pas possible de comparer les tailles des nanoparticules formées entre les différents systèmes car des quantités différentes de silice ont été ajoutées. En effet pour le système DNa-eau, un ajout de silice correspondant à  $h=4.3$  est trop important et provoque de forte agglomération c'est pourquoi nous avons choisi  $h=18.5$ . Ainsi cela signifie que pour les autres systèmes où  $h=4.3$  et où d'autres éléments ont été introduits (Cu et  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), la croissance de la silice ne se fait pas de la même manière et est sans doute ralentie. Après un bref aperçu des images (Figure 121), le système simplifié DNa-eau permet la synthèse de nanoparticules de silice non agrégées et monodisperses en taille. Les autres systèmes contenant le tensioactif modifié, DNa/Cu et DNa/Cu-eau, présentent des particules agrégées et pas réellement sphériques. La modification du tensioactif influence donc directement les nanoparticules formées. Il est intéressant de noter que la taille des nanoparticules finalement obtenue est toujours plus grosse que les gouttes de la microémulsion. Ainsi les nanogouttes de la microémulsion ne contrôlent pas directement la taille des nanoparticules mais plutôt la forme sphérique générale. Les nanoparticules sont probablement issues de la réunion de plusieurs gouttes donnant les tailles finales observées en microscopie et au SAXS. En effet l'étude des microémulsions par le SAXS, a permis de mettre en évidence l'émergence de nouveaux signaux liés à l'apparition d'objets plus gros.

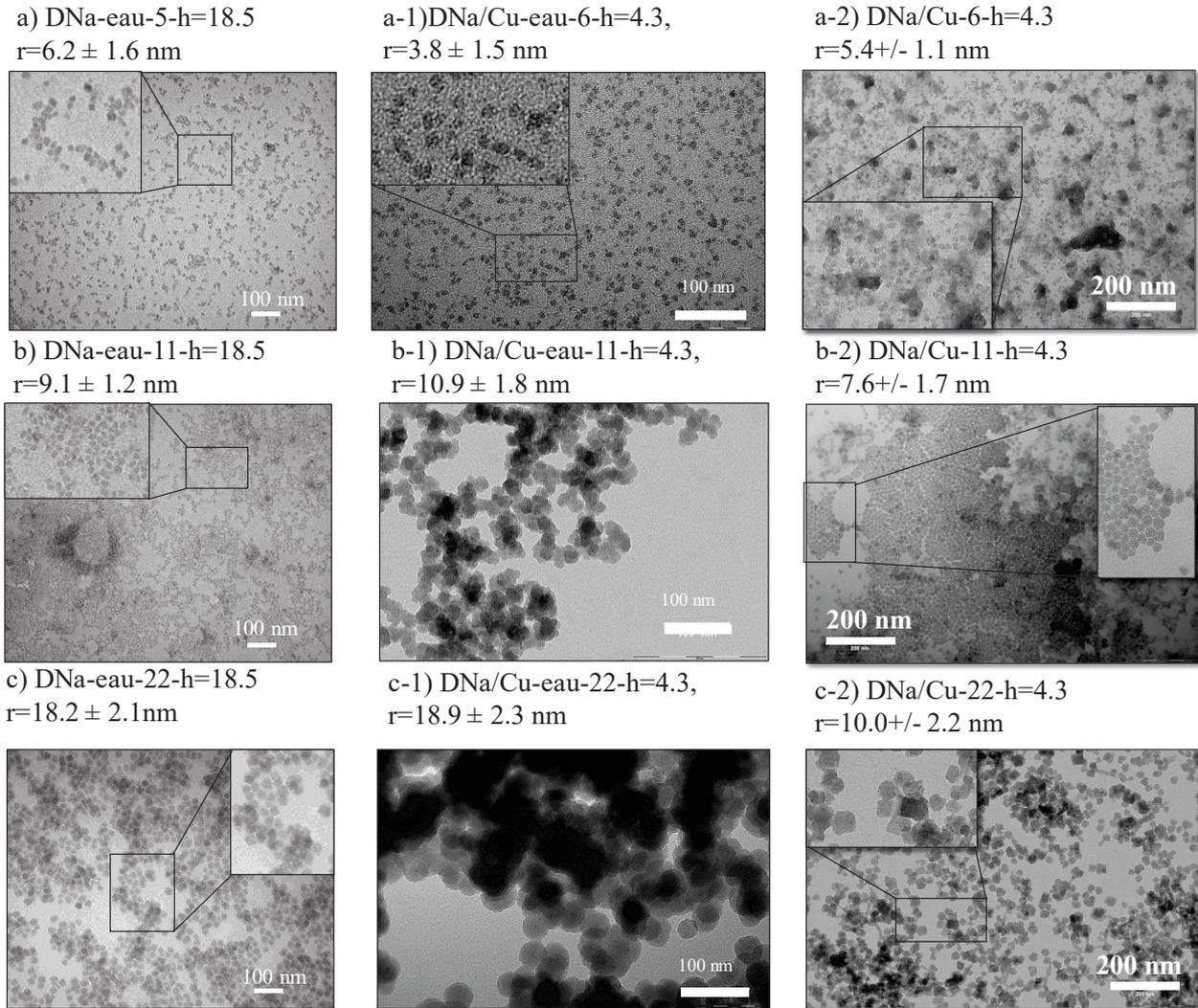
**Tableau 29 : Comparaison entre les rayons des nanoparticules déterminés par SAXS et estimés d'après la microscopie électronique.**

<b>Echantillons</b>	<b>R (SAXS) nm</b>	<b>R (TEM) nm</b>
<b>DNa/Cu-6-h=4.3</b>	4.4 (rSiO <sub>2</sub> )	5.4
<b>DNa/Cu-11-h=4.3</b>	8.5 (rSiO <sub>2</sub> )	7.5
<b>DNa/Cu-22-h=4.3</b>	12 (rSiO <sub>2</sub> )	10
<b>DNa/Cu-eau-6-h=4.3</b>	n.d.	3.8
<b>DNa/Cu-eau-11-h=4.3</b>	7.5 (rSiO <sub>2</sub> )	10.9
<b>DNa/Cu-eau-22-h=4.3</b>	100 (rSiO <sub>2</sub> )	18.9

Il est d'ailleurs intéressant de noter que les tailles déterminées par microscopie électronique correspondent aux tailles des nanoparticules estimées via les simulations des courbes SAXS (Tableau 29). Le seul échantillon pour lequel une valeur de r(SiO<sub>2</sub>) n'a pas pu être déterminée est DNa/Cu-eau-6-h=4.3 mais cela peut être expliqué par le fait que la bosse n'est pas clairement formée et qu'il est donc difficile de simuler et de déterminer une taille de particules sphériques. De plus, le rayon r(SiO<sub>2</sub>) estimé d'après le SAXS de l'échantillon DNa/Cu-eau-22-h=4.3, ne correspond pas à la taille mesurée en TEM. Ce résultat est sans doute dû au fait que les particules sont grosses et que leur signal en SAXS se fond avec le facteur d'agrégation qui a une diffusion très importante aux petites valeurs de q. Il apparait que dans ces microémulsions, certains objets s'agrègent pour former des entités ramifiées. Ce résultat est confirmé par l'observation des images TEM Figure 121 b-1) DNa/Cu-11-eau-h=4.3, c-1) DNa/Cu-22-eau-h=4.3 et c-2) DNa/Cu-22-h=4.3. De plus, il apparait clairement que le système DNa/Cu-eau permet la formation de nanoparticules plus grosses que le système contenant les NPs CuABP (DNa/Cu). Il est possible que la présence de NPs CuABP ralentisse la réaction d'hydrolyse condensation de la silice car le système est plus contraint. En outre, la morphologie des nanoparticules finales est clairement différente entre le système sans et avec des nanoparticules CuABP. Sans nanoparticules CuABP (DNa/Cu-eau-22-h=4.3), des objets vraiment sphériques sont obtenus alors qu'en présence de nanoparticules CuABP (DNa/Cu-22-h=4.3), des nanoparticules plutôt facettées prédominent pouvant faire penser à des cubes. Cet élément est en faveur de la formation de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre recouvertes de silice.

Pour conclure, les microémulsions à base de Na(AOT) et de Cu(AOT)<sub>2</sub> ont permis de synthétiser des nanoparticules de nature, de forme et de taille différentes. L'ajout du tensioactif modifié Cu(AOT)<sub>2</sub> semble perturber la microémulsion et donner lieu à des nanoparticules plus agrégées et contenant en son sein des zones riche en cuivre. La formation des NPs CuABP directement dans la microémulsion semble modifier légèrement le milieu en provoquant une agrégation des NPs. L'ajout de TEOS provoque des changements importants dans la microémulsion avec l'apparition d'objets de grandes tailles. Les nanoparticules finalement obtenues, un peu facettées, présentent un mélange de NPs CuABP, de silice et parfois de « points » brillants liés à la présence de cuivre qui est en excès dans la synthèse. Le paragraphe suivant présentera une proposition de mécanismes de synthèse de ces nanoparticules observées en microscopie via une microémulsion inverse.

Figure 121 : Images TEM des différents systèmes DNA-eau, DNa/Cu-eau et DNa/Cu selon des w variables.



## II.2. Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons est une technique de choix pour analyser les colloïdes et tout particulièrement les microémulsions. Notamment, il est possible d'utiliser la technique de variation de contraste pour sonder les différentes parties du mélange. Dans le cadre de cette thèse, la technique de diffusion de neutrons s'avère être la seule technique permettant de ne sonder que les nanoparticules de CuABP au sein des gouttes de la microémulsion. Pour cela, il s'agit d'ajuster le contraste neutronique entre les gouttes d'eau et l'isooctane en utilisant un mélange de solvants deutérés et hydrogénés.

### II.2.1. Contraste neutronique

Le Tableau 30 montre les densités de longueur de diffusion neutroniques des différents composés nécessaires dans l'élaboration des microémulsions.

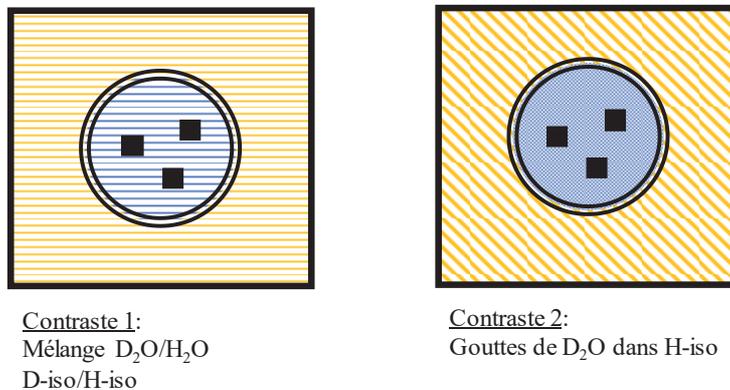
Tableau 30 : Longueurs (b) et densités (ρ) de longueurs de diffusion neutronique pour les différents composés utilisés.

Composé	M (g/mol)	Densité	b (cm)	ρ (cm <sup>-2</sup> )
H <sub>2</sub> O	18	1	-1.680 10 <sup>-13</sup>	-5.62 10 <sup>9</sup>
D <sub>2</sub> O	20	1.1	1.914 10 <sup>-12</sup>	6.34 10 <sup>10</sup>
K <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub>	353.3	1.8	1.207 10 <sup>-11</sup>	3.70 10 <sup>10</sup>
SiO <sub>2</sub>	60	2.2	1.575 10 <sup>-12</sup>	3.48 10 <sup>10</sup>
AOT	444	1.1	4.170 10 <sup>-12</sup>	3.22 10 <sup>9</sup>
Isooctane C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.69	-1.412 10 <sup>-12</sup>	-5.15 10 <sup>9</sup>
D-isooctane C <sub>8</sub> D <sub>18</sub>	132	0.82	1.733 10 <sup>-11</sup>	6.48 10 <sup>10</sup>

En observant plus précisément les valeurs de ρ pour D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> et C<sub>8</sub>D<sub>18</sub>, nous constatons qu'il est possible d'ajuster la densité de longueur de diffusion de l'isooctane et de l'eau à celle de l'AOT. Ainsi, en utilisant un mélange C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>/C<sub>8</sub>D<sub>18</sub> de 0.838/0.162 et un mélange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O de 0.828/0.172, la densité de longueur de diffusion de la phase organique et de la phase aqueuse de la microémulsion est égale à celle de l'AOT à 6.22.10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>.

Dans ces conditions, le contraste s'établit entre les nanoparticules de CuABP, ou K<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub>, (ρ=6.22.10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>) au sein des gouttes et le reste de la microémulsion (AOT, isooctane et eau, ρ=6.22.10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>). La courbe de diffusion ne devrait alors dépendre que de la forme et de la concentration en nanoparticules de CuABP et non plus de la diffusion des gouttes d'eau dans la matrice d'isooctane.

Figure 122 : Conditions de contraste utilisées dans les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles.

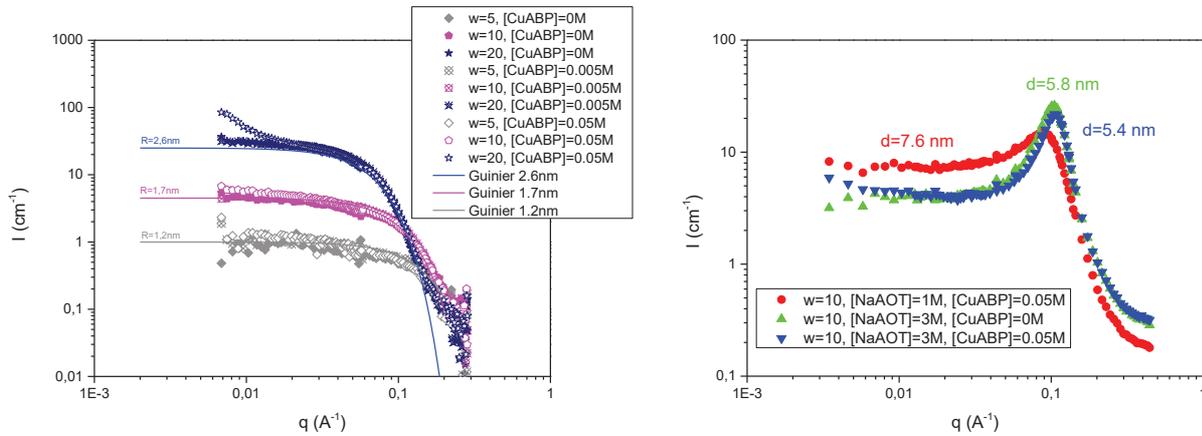


La Figure 122 schématise les conditions de contraste considérées dans l'étude de diffusion de neutrons aux petits angles. Le contraste 1 correspond à l'extinction de diffusion et donc à la variation de contraste alors que le contraste 2 correspond à une expérience plus classique de diffusion de neutrons avec des gouttes de H<sub>2</sub>O dans de l'isooctane deutéré. Dans le cas du contraste 2, la courbe de diffusion est donc surtout relative à la diffusion des gouttes d'eau.

### II.2.2. Analyse des courbes SANS

Les courbes de SANS relatives au contraste 2 sont présentées sur la Figure 123.

Figure 123 : Courbes SANS pour les microémulsions à différents  $w$ ,  $[\text{CuABP}]$  pour  $[\text{NaAOT}]=0.1\text{M}$  (à gauche), et pour les systèmes concentrés à  $w=10$  (à droite).



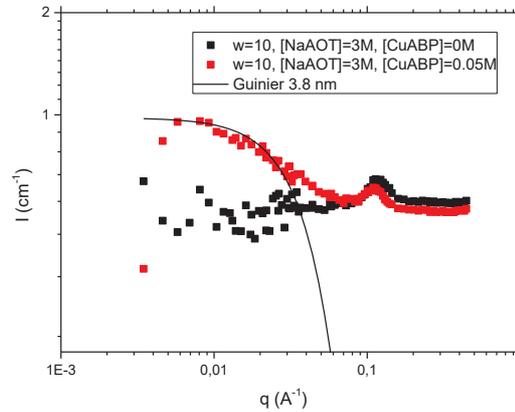
Dans ces conditions de contraste, les courbes sont essentiellement relatives à la diffusion des gouttes d'eau. Il est donc attendu que la forme des courbes ressemble à ce qui a été obtenu en SAXS. Les courbes de gauche montrent un rayon de Guinier voisin de ce qui avait été obtenu dans les expériences de SAXS. Les mêmes conclusions ressortent de l'analyse SANS, à savoir que plus le  $w$  augmente, plus la taille des gouttes augmente, que la présence de CuABP dans les gouttes ne modifie pas la taille des gouttes et que l'augmentation de la concentration en CuABP ne modifie pas non plus la taille des gouttes. Seul le système avec le  $w$  le plus élevé ( $w=20$ ) et la concentration en CuABP la plus élevée ( $0.05\text{ M}$ ) montre le début d'une déstabilisation de l'émulsion avec l'apparition d'une remontée franche aux petits angles.

Les courbes de droite sont relatives aux microémulsions concentrées. En effet, il a été nécessaire d'augmenter la concentration de gouttes dans l'émulsion afin qu'il y ait suffisamment de nanoparticules de CuABP dans le système pour que les échantillons du contraste 1 soient mesurables ( $[\text{NaAOT}]=1\text{ M}$ , 10 fois concentré ;  $[\text{NaAOT}]=3\text{ M}$ , 30 fois concentré). Dans les conditions de contraste 2, nous constatons que les courbes de SANS relatives aux microémulsions concentrées présentent un pic. Ce pic est dû au fait que les gouttes d'eau ont de moins en moins de liberté de mouvement dans la microémulsion et qu'une distance d'équilibre entre deux centres de gouttes s'établit. Dans le cas du système 30 fois concentré, en présence de CuABP, cette distance est de l'ordre de  $5.4\text{ nm}$ . Nous pouvons considérer que cette distance est proche de la valeur du diamètre des gouttes, ce qui induit un rayon de  $2.7\text{ nm}$ .

La Figure 124 présente les courbes SANS relatives aux microémulsions concentrées dans les conditions de contraste favorisant l'extinction de la diffusion des gouttes d'eau (contraste 1). La série de données en noir est relative à la microémulsion ne contenant pas de nanoparticules de CuABP dans les gouttes d'eau. Cette courbe est quasiment plate car tous les composants de la microémulsion (phase aqueuse, AOT, phase organique) présentent la même densité de longueur de diffusion neutronique. Il n'y a donc pas de contraste entre les gouttes d'eau, l'isooctane et le tensioactif. Nous constatons toutefois qu'un pic résiduel est présent aux mêmes

valeurs de vecteur d'onde que celui qui est observé, beaucoup plus intensément, pour le contraste 2 sur la Figure 124. Ceci est dû au fait qu'expérimentalement, l'annulation du contraste n'est jamais vraiment atteinte. C'est davantage un contraste minimum qui est obtenu.

Figure 124 : Conditions de contraste 1. Courbes SANS relatives aux microémulsions concentrées avec et sans CuABP.



La série de données en rouge est relative à la même microémulsion qu'en noir, mais en présence de nanoparticules de CuABP dans les gouttes d'eau. Les différences sont donc exclusivement dues à la diffusion de ces nanoparticules. Le signal est relativement faible, ce qui justifie le fait d'avoir considéré dans ce cas des microémulsions 30 fois plus concentrées que celles considérées jusqu'à maintenant. L'idée de ces mesures est de caractériser la taille des nanoparticules de CuABP dans la microémulsion et la technique de SANS via l'extinction de contraste est la seule technique permettant d'y parvenir. L'approximation de Guinier donne un rayon d'objets de 3.8 nm. Ce résultat reste approximatif en raison de la faible statistique de chaque point de la série de donnée. Ceci est dû au fait que la concentration en CuABP est toujours un peu trop basse même en se plaçant dans des conditions 30 fois plus concentrées qu'habituellement.

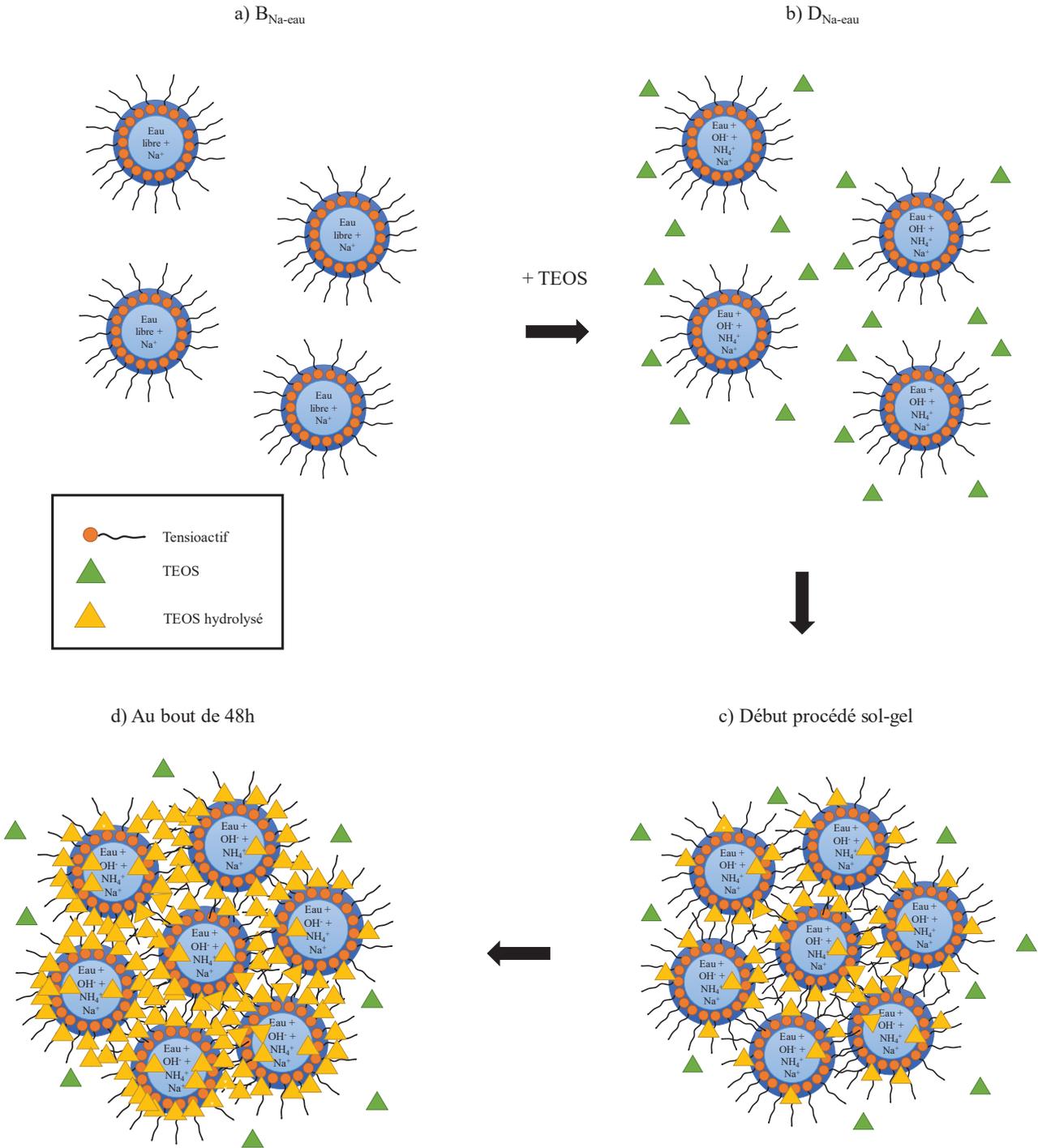
La taille des particules de CuABP est donc du même ordre de grandeur que les gouttes d'eau dont le rayon est déterminé à 2.7 nm selon la Figure 123 (droite).

### II.3. Proposition de mécanismes...

Dans cette partie, des mécanismes de formation des nanoparticules qui nous semblent plausibles seront proposés.

La Figure 125 présente un mécanisme possible de formation des nanoparticules de silice à partir de la microémulsion à base de Na(AOT) seul.

Figure 125 : Schéma d'un mécanisme possible pour la synthèse de nanoparticules de silice avec le système simplifié à base de Na(AOT) (D Na-eau).

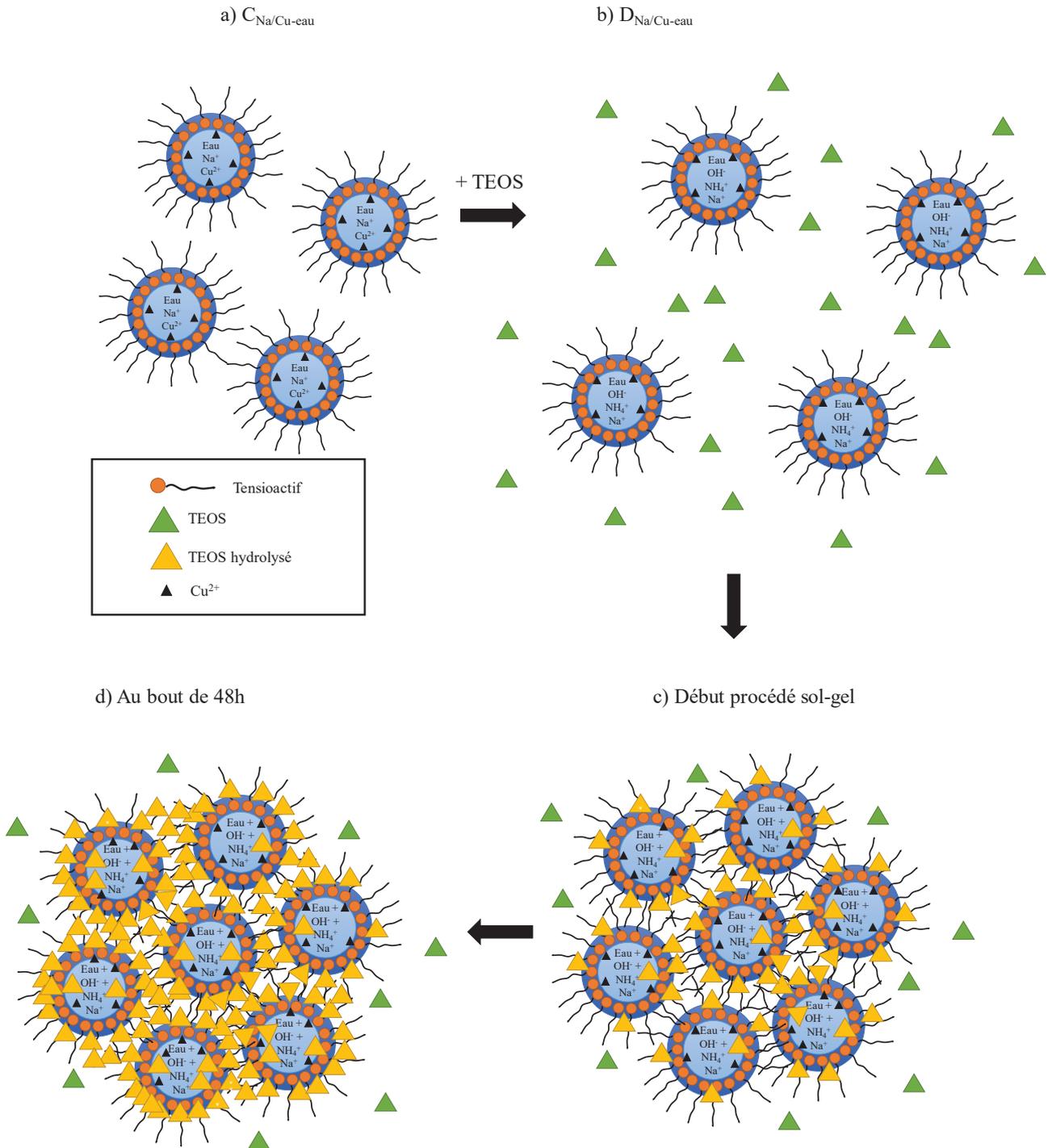


La microémulsion contient des gouttes d'eau stabilisées par le tensioactif mesurant de 0.5 à 2 nm de rayon suivant le w. Ces gouttes d'eau contiennent des ions Na<sup>+</sup> provenant du tensioactif mais aussi des OH<sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> provenant de l'ammoniaque nécessaire à la catalyse de la réaction sol-gel (Figure 125 b) DNa-eau). Le TEOS ajouté se place dans la phase huile et s'hydrolyse au contact des gouttes. D'après les résultats SAXS, nous pensons que la silice s'hydrolyse et polycondense dans et entre les gouttes formant des agrégats (Figure 125 c et d) de l'ordre de 4 à 12 nm de rayon. Finalement, des nanoparticules de silice mesurant entre 6 et 18 nm de

rayon et qui englobent aussi des molécules de tensioactifs sont formées. Ce mécanisme permet de conserver les gouttes d'eau intactes durant le procédé sol-gel et de former des nanoparticules de grandes tailles correspondant à ce qui a été observé en microscopie.

Nous avons également réfléchi à un mécanisme possible lors de l'ajout du tensioactif modifié  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  et qui est présenté à la Figure 126. La seule différence par rapport au système simplifié présenté ci-dessus, est l'ajout d'ions cuivre dans des gouttes d'eau mesurant entre 0.8 et 2 nm de rayon suivant le  $w$ . Le TEOS s'hydrolyse au contact des gouttes et provoque une certaine agrégation des gouttes. Il est possible qu'au fur et à mesure que le TEOS s'hydrolyse et polycondense, le cuivre soit chassé au centre des gouttes avec des probables reste d'eau. En effet sur certaines images HRTEM, des zones plus claires sont observées à côté des points très brillants reliés au cuivre. Les nanoparticules finales contiennent de la silice, du cuivre mais aussi des restes de tensioactifs qui donnent probablement l'aspect granuleux observé en microscopie. Les nanoparticules mesurent entre 3.8 et 18 nm de rayon, ce qui est du même ordre de grandeur qu'en absence de Cu (système simplifié à base de  $\text{Na}(\text{AOT})$ ).

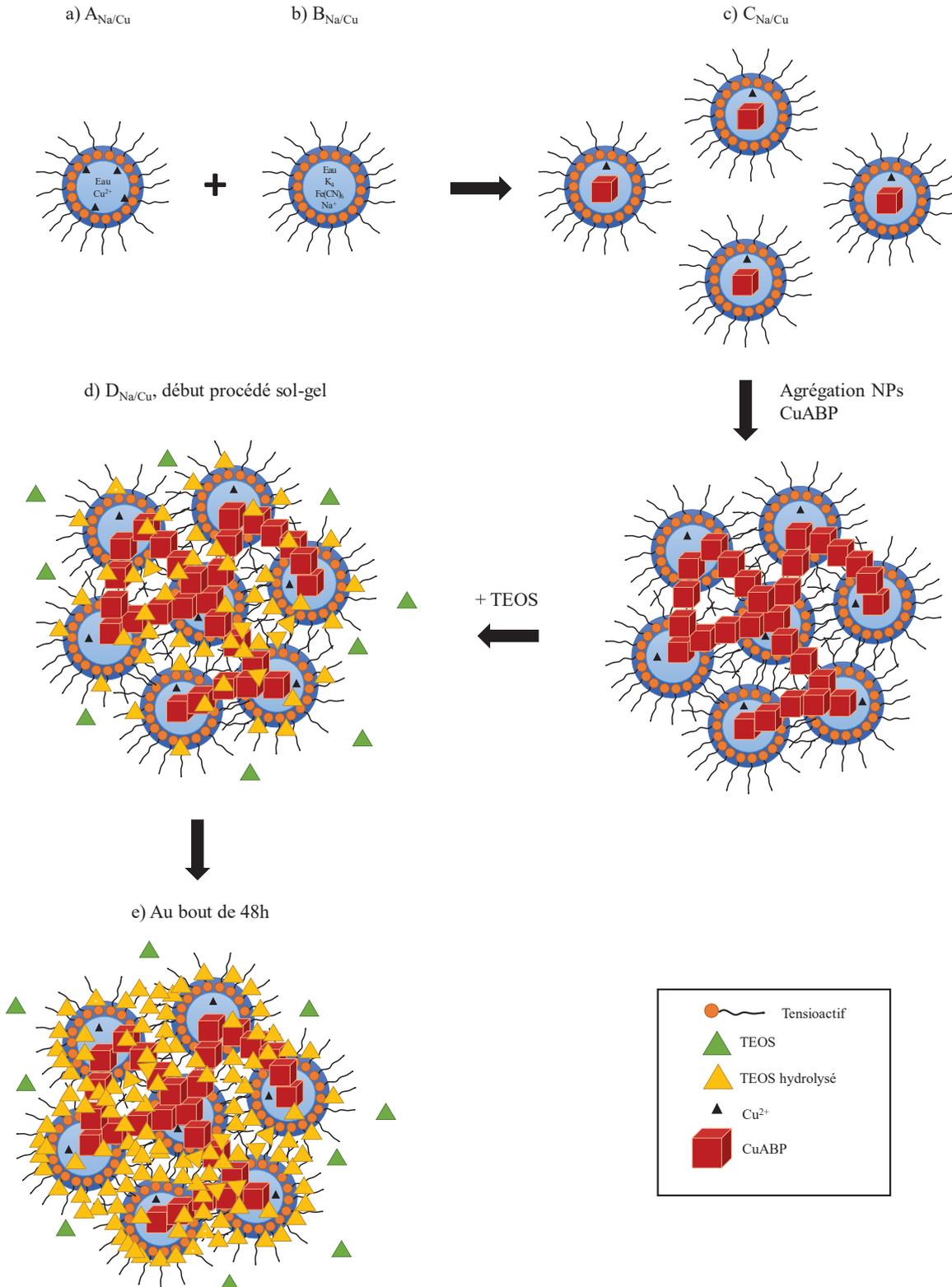
Figure 126 : Schéma d'un mécanisme possible pour la synthèse de nanoparticules de silice avec le système à base de Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub> (D Na/Cu-eau).



Puis nous nous sommes intéressés au dernier système qui contient les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre. Ce système est plus complexe parce que dès le départ d'après les résultats SAXS, les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre semblent s'agréger dans des gouttes d'eau de 0.8 à 2 nm. Il est difficile de savoir exactement quels sont les mécanismes d'agrégation mais il est possible que le contenu des gouttes s'échange grâce au mouvement brownien et qu'un agrégat de NPs CuABP se forme dans une goutte suivant par exemple le schéma de la Figure 127. Les cristaux CuABP, s'ils ne sont pas limités, ont tendance à croître pour former

des NPs de grande taille. Ainsi une certaine agrégation, contrecarrée par les gouttes et le tensioactif  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ , est observée. Les ions cuivre sont également présents dans les gouttes car ils sont ajoutés en excès dans la synthèse.

Figure 127 : Schéma d'un mécanisme possible pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{CuABP-SiO}_2$  avec le système à base de  $\text{Na}(\text{AOT})/\text{Cu}(\text{AOT})_2$  (D Na/Cu)



Puis le réseau de silice se forme de la même manière que dans les deux cas précédents englobant les NPs CuABP et les ions cuivre. En effet, le TEOS s'hydrolyse au contact des gouttes et provoque une certaine agrégation de ces dernières pour obtenir des nanoparticules de 5.4 à 10 nm de rayon.

Il est également probable que les nanoparticules formées par l'agrégation des gouttes s'agglomèrent également entre elles conduisant aux tailles d'agrégats ( $\xi$ ) déterminés au SAXS et observés en microscopie électronique.



## CONCLUSION

Les microémulsions à base de Na(AOT), utilisées pour la synthèse des nanoparticules cœur-coquille (cœur CuABP et coquille de silice), ont été étudiées grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles. Ces analyses ont permis de déterminer des tailles de gouttes de l'ordre de 0.5 à 2.5 nm suivant le  $w$  (teneur en eau) et les différentes étapes de la synthèse. Ces résultats, proches de ce qui a été trouvé dans la littérature, présentent cependant quelques différences pour la variation du rayon des gouttes en fonction du  $w$ . Lorsque le tensioactif  $\text{Cu(AOT)}_2$  est ajouté au système, des tailles de gouttes plus petites que pour le système simplifié à base de Na(AOT) seul sont observées. En présence de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, la microémulsion est également modifiée avec l'apparition d'un facteur de structure relié à de l'agrégation d'objets sans que les tailles des gouttes ne soient modifiées. Ainsi, il semblerait que les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre s'agrègent formant des nanoparticules plus grosses que les gouttes. Au cours de la croissance de la silice, par l'ajout de TEOS au sein de ces microémulsions, les spectres SAXS sont fortement modifiés avec l'apparition d'un nouveau facteur de forme sphérique attribué à la formation des nanoparticules de silice. Les tailles de nanoparticules déterminées par SAXS sont de l'ordre de 5 à 18 nm de rayon selon les types de synthèses. Il est intéressant de noter que les tailles déterminées par SAXS (pour les particules agrégées) et par la microscopie électronique sont du même ordre de grandeur.

Un mécanisme de formation des nanoparticules de silice seules et des nanoparticules cœur-coquille a été proposé en faisant intervenir une certaine agglomération des gouttes. En effet la silice s'hydrolyserait et polycondenserait au contact des gouttes formant un réseau entre plusieurs gouttes conduisant donc à une agrégation de ces dernières. Ce résultat explique aussi pourquoi des tailles de nanoparticules plus grosses que les gouttes initialement présentes dans le système sont observées.

L'étude des nanoparticules synthétisées via la spectroscopie infrarouge et la DRX ont montré que des nanoparticules contenant de la silice et du ferrocyanure de cuivre étaient présentes. En effet, les pics de diffraction de la structure cubique faces centrées du ferrocyanure de cuivre et la vibration d'élongation de la liaison CN en infrarouge sont bien présents. La silice est surtout détectable en spectroscopie infrarouge avec la bande d'élongation caractéristique autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne l'étude de la morphologie des nanoparticules formées cela a été plus difficile à déterminer grâce à la microscopie électronique. En effet, les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont sensibles au faisceau d'électrons et sont donc détruites. De plus le contraste électronique existant entre la silice et le ferrocyanure de cuivre est quasi nul rendant difficile les observations. Ainsi pour ajouter du contraste, l'adsorption du Cs dans les nanoparticules déjà formées a été nécessaire pour avoir accès à la structure fine des particules. Il est apparu que les nanoparticules du système simplifié à base de Na(AOT) seul étaient constituées uniquement de silice. Le système contenant le mélange des deux tensioactifs Na(AOT) et  $\text{Cu(AOT)}_2$  a permis la synthèse de nanoparticules sphériques de silice avec à l'intérieur des zones riches en cuivre. Ces nanoparticules sont donc de type cœur-coquille, un cœur de cuivre avec une coquille de silice. La

dernière synthèse, faisant intervenir les NPs CuABP et le mélange des deux tensioactifs, a conduit à la formation de nanoparticules sphériques de type cœur-coquille (cœur CuABP et coquille de silice). Dans ces conditions, il semblerait que nous soyons bien parvenus à synthétiser les nanoparticules cœur-coquille définies dans l'objectif de la thèse. Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de l'adsorption du Cs par ces nanoparticules cœur-coquille avec un début de réflexion sur la synthèse des monolithes de silice.

# Bibliographie

1. Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S., Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (10), 1793-1796.
2. Vaucher, S.; Fielden, J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S., Molecule-Based Magnetic Nanoparticles: Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate, Cobalt Pentacyanonitrosylferrate, and Chromium Hexacyanochromate Coordination Polymers in Water-in-Oil Microemulsions. *Nano Letters* **2001**, *2* (3), 225-229.
3. Nazário, L. M. M.; Hatton, T. A.; Crespo, J. P. S. G., Nonionic Cosurfactants in AOT Reversed Micelles: Effect on Percolation, Size, and Solubilization Site. *Langmuir* **1996**, *12* (26), 6326-6335.
4. Kotlarchyk, M.; Huang, J. S.; Chen, S. H., Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89* (20), 4382-4386.
5. Pileni, M. P., *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*. 1989.
6. Perez-Casas, S.; Castillo, R.; Costas, M., Effect of Alcohols in AOT Reverse Micelles. A Heat Capacity and Light Scattering Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (36), 7043-7054.
7. Fadnavis, N. W.; Luisi, P. L., Immobilized Enzymes in Reverse Micelles: Studies with Gel-entrapped Trypsin and alpha-Chymotrypsin in AOT Reverse Micelles. *Biotechnology and Bioengineering* **1989**, *33*, 1277-1282.
8. Tamamushi, B.; Watanabe, N., The formation of molecular aggregation structures in ternary system: Aerosol OT/water/iso-octane. *Colloid and Polymer Science* **1980**, *258* (2), 174-178.
9. Pileni, M.-P.; Zemb, T.; Petit, C., Solubilization by reverse micelles: Solute localization and structure perturbation. *Chemical Physics Letters* **1985**, *118* (4), 414-420.
10. Hirai, M.; Kawai-Hirai, R.; Sanada, M.; Iwase, H.; Mitsuya, S., Characteristics of AOT Microemulsion Structure Depending on Apolar Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (44), 9658-9662.
11. (a) Arleth, L.; Pedersen, J. S., Droplet polydispersity and shape fluctuations in AOT [bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt] microemulsions studied by contrast variation small-angle neutron scattering. *Physical Review E* **2001**, *63* (6), 061406; (b) Pedersen, J. S., Analysis of Small-Angle Scattering Data from Micelles and Microemulsions: Free-Form Approaches and Model Fitting. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4* (3), 190.
12. Chatenay, D.; Urbach, W.; Cazabat, A. M.; Langevin, D., Onset of Droplet Aggregation from Self-Diffusion Measurements in Microemulsions. *Physical Review Letters* **1985**, *54* (20), 2253-2256.
13. Abel, S. Micelles inverses d'AOT et de C12E4: Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 2007.
14. Pileni, M. P., Mesostructured fluids in oil-rich regions: structural and templating approaches. *Langmuir* **2001**, *17*.
15. Aguiar, H.; Serra, J.; González, P.; León, B., Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (8), 475-480.
16. Alessi, A.; Agnello, S.; Buscarino, G.; Gelardi, F. M., Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *362*, 20-24.
17. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Applications au césium. Université Montpellier 2, Montpellier, 2013.



# Chapitre 4 : Applications



## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 4 : APPLICATIONS</b>	<b>233</b>
<b>I. ETUDE DE LA SORPTION DU CESIUM PAR DES NANOPARTICULES CŒUR-COQUILLE SYNTHETISEES A PARTIR D'UNE MICROEMULSION A BASE D'AOT</b>	<b>237</b>
<b>I.1. Cinétique de sorption</b>	<b>237</b>
I.1.1. Rappel sur la capacité de sorption	237
I.1.2. Partie expérimentale	237
I.1.3. Résultats	238
I.1.3.1. Morphologie des nanoparticules	242
<b>I.2. Capacité maximale de sorption des deux précédents échantillons (DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-eau-22-h=4.3)</b>	<b>243</b>
<b>I.3. Isotherme de sorption</b>	<b>244</b>
<b>II. MONOLITHES ET POURSUITE DES TRAVAUX</b>	<b>248</b>
<b>II.1. Utilisation de la microémulsion inverse à base d'AOT</b>	<b>248</b>
II.1.1. Rappels de synthèse	248
II.1.2. Etude de l'évolution des microémulsions lors du procédé sol-gel	250
II.1.3. Monolithes	253
<b>II.2. Perspectives d'études</b>	<b>255</b>
II.2.1. Emulsion directe	256
II.2.2. Emulsion de Pickering	256
<b>CONCLUSION</b>	<b>257</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>259</b>



Les travaux de cette thèse ont permis de mettre au point la synthèse de nanoparticules constituées d'un cœur de ferrocyanure de cuivre et d'une coquille de silice grâce à une microémulsion inverse à base du mélange de tensioactifs Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub>. L'ensemble des résultats de synthèse et les mécanismes associés sont présentés dans le Chapitre 3. A présent que les nanoparticules « cœur-coquille » ont été formées, il serait intéressant d'étudier les différentes applications possibles telles que la sorption du césium et la synthèse de monolithes en vue de la décontamination d'effluents aqueux contaminés en Cs.

## I. ETUDE DE LA SORPTION DU CESIUM PAR DES NANOPARTICULES CŒUR-COQUILLE SYNTHÉTISÉES À PARTIR D'UNE MICROEMULSION À BASE D'AOT

Cette première partie est dédiée à l'étude de la sorption du césium par les nanoparticules cœur-coquille à l'aide de cinétique et d'isotherme de sorption.

### I.1. Cinétique de sorption

Afin d'étudier l'efficacité des nanoparticules de type cœur-coquille vis-à-vis de la décontamination d'effluents aqueux contaminés avec du Cs radioactif, des tests de sorption du Cs ont été effectués.

#### I.1.1. Rappel sur la capacité de sorption

La quantité de césium adsorbée, ou capacité de sorption <sup>1,2</sup>, est déterminée par la différence entre la concentration en Cs après contact et celle avant contact. Cette valeur est alors multipliée par le volume de solution et divisée par la masse d'échantillon pour pouvoir tracer les isothermes et les cinétiques de sorption, soit  $Q$  (mmol/g) en fonction de la concentration en solution après un contact de 24h ou 48h [Cs] (mmol/L) comme indiqué à l'équation (4.1).

$$Q \text{ (mmol/g)} = ([Cs]_{\text{initial}} - [Cs]_{\text{après contact}}) \times \frac{V_{\text{solution}}}{m_{\text{échantillon}}} \quad (\text{eq. 4.1})$$

#### I.1.2. Partie expérimentale

Les tests de sorption ont été réalisés avec 5 mg de nanoparticules (cœur de silice et APB, voir ci-après les différentes nanoparticules utilisées), et 10 mL d'une solution aqueuse d'eau déminéralisée contenant les ions Cs<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>, apportés par CsNO<sub>3</sub> et NaNO<sub>3</sub>, avec une concentration en césium : [Cs]=0.077 mmol/L, et une concentration en sodium : [Na]=0.751 mmol/L.

Les nanoparticules sont mises en contact avec la solution aqueuse pendant une durée totale de 48 heures sous agitation. Au bout de ce temps, les solutions sont centrifugées afin que les nanoparticules sédimentent pour seulement analyser les surnageants par chromatographie ionique. Ainsi les concentrations en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, et Cs<sup>+</sup> sont dosées par chromatographie ionique dans la solution

initiale ou solution mère et dans la solution mise en contact avec les nanoparticules, après une durée de contact de 24 heures et une durée de contact de 48 heures.

Différents types de nanoparticules ont pu être testés, à savoir :

- des nanoparticules cœur-coquille synthétisées à partir d'une microémulsion inverse à base d'AOT comprenant un cœur à base de ferrocyanure de cuivre et une coquille en silice. Il est important de préciser que les nanoparticules cœur-coquille utilisées ici n'ont pas pu être récupérées au bout de 48h de la réaction sol-gel car le protocole de déstabilisation des microémulsions n'était pas encore au point. Ainsi le procédé sol-gel pour former ces nanoparticules a duré plus longtemps que 48h. Ainsi une coquille de silice plus épaisse s'est sans doute formée. Ces nanoparticules ont quand même été utilisées pour les tests et sont désignées par DNa/Cu-22-h=4.3. Les nanoparticules mises en contact pendant 24 heures avec la solution contenant du Cs et du Na sont désignées par DNa/Cu-22-h=4.3-24h, et les nanoparticules mises en contact pendant 48 heures sont désignées par DNa/Cu-22-h=4.3-48h.
- des nanoparticules « cœur » en cuivre et coquille de silice SiO<sub>2</sub> ont été utilisées comme référence. Ces particules ne possèdent donc pas d'ABP sélectif du Cs. Les nanoparticules mises en contact pendant 24 heures sont désignées par DNa/Cu-eau-22-h=4.3-24h, et les nanoparticules mises en contact pendant 48 heures sont désignées par DNa/Cu-eau-22-h=4.3-48h.

### I.1.3. Résultats

Les résultats des analyses des ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, et Cs<sup>+</sup> sur les échantillons cités au paragraphe précédent sont regroupés dans le Tableau 31 ci-dessous.

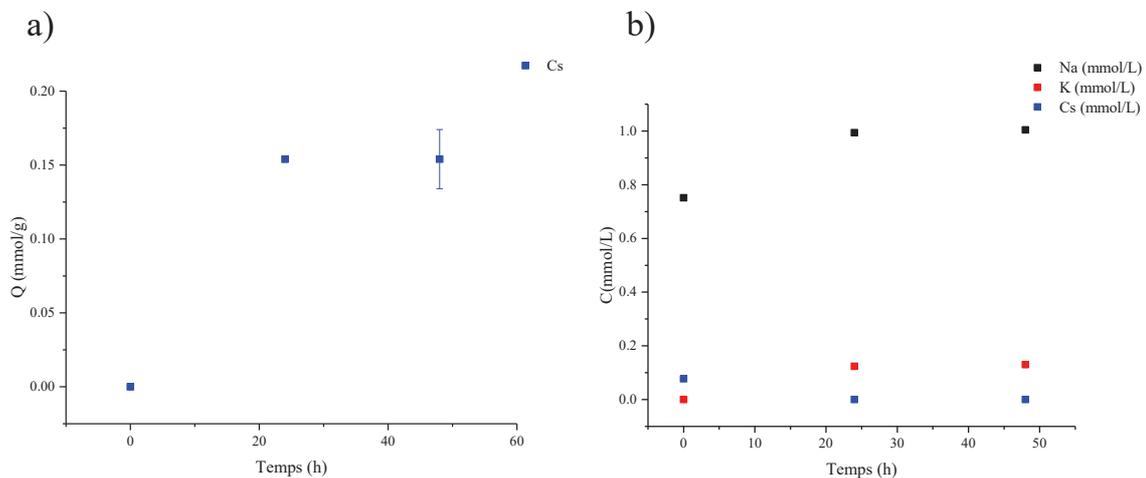
Ces résultats montrent que les nanoparticules cœur-coquille à base de ferrocyanure de cuivre captent totalement le Cs contenu dans la solution de départ en l'échangeant avec le potassium déjà présent dans la structure et ce dès 24h de mise en contact. La cinétique de sorption est plutôt rapide comme le montre la Figure 128. Nous pouvons alors calculer la capacité d'extraction, noté Q, qui correspond à la masse de Cs adsorbée (en mg) par g de nanoparticules cœur-coquille, à partir de la concentration en Cs restant en solution (mmol/L), de la concentration initiale et du rapport volume de solution sur masse de particules utilisés. Nous obtenons alors pour l'échantillon DNa/Cu-eau-22-h=4.3, une valeur de Q = 20.54 mg/g de nanoparticules.

Tableau 31 : Dosages des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$  par chromatographie ionique au cours de la mise en contact des nanoparticules avec une solution contenant les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$ .

Echantillons	Na (mmol/L)	K (mmol/L)	Cs (mmol/L)
Solution mère	$0,751 \pm 0,001$	$< 2,558 \cdot 10^{-5}$	$0,077 \pm 0,001$
DNa/Cu-22-h=4.3-24h	$0,994 \pm 0,003$	$0,124 \pm 0,001$	$< 0,752 \cdot 10^{-5}$
DNa/Cu-22-h=4.3-48h	$1,004 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,001$	$< 0,752 \cdot 10^{-5}$
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-24h	$0,778 \pm 0,001$	$< 2,558 \cdot 10^{-5}$	$0,075 \pm 0,001$
DNa/Cu-eau-22-h=4.3-48h	$0,777 \pm 0,003$	$< 2,558 \cdot 10^{-5}$	$0,076 \pm 0,001$

Notons également dans le Tableau 31, l'augmentation de la quantité de sodium dans la solution en contact avec les nanoparticules par rapport à la solution mère. Ce sodium provient probablement de l'AOT non modifié pris au piège dans les nanoparticules et qui part en solution en présence d'eau. Ainsi plusieurs phénomènes interviennent, le départ en solution du sodium par lixiviation mais aussi celui du potassium par échange ionique avec le césium. Ces échanges ne seraient pas possibles sans une structure poreuse, ce qui permet d'affirmer que la coquille des nanoparticules de type cœur-coquille sont poreuses.

Figure 128 : a) Cinétique de sorption du césium par l'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3 et b) Evolution des concentrations en solution (mmol/L) des éléments Na, K et Cs au cours du temps.



Afin de vérifier si les sorptions étaient bien dues aux ferrocyanures de métal de transition, des tests de sorption ont été réalisés sur l'échantillon DNa/Cu-eau-22-h=4.3 qui correspond à de la silice seule avec du cuivre, préparée dans les mêmes conditions. Dans ce cas précis, après 24h et 48h de mise en contact avec la solution contenant du Cs, aucune diminution de la quantité de Cs n'est constatée, preuve que la silice n'absorbe pas l'élément d'intérêt. Les différences entre les deux mesures faites à 24h et 48h peuvent être dues à la méthode ou à la faible, mais néanmoins existante, évaporation de la

solution. Ces tests ont permis de mettre en évidence l'efficacité du matériau vis-à-vis de la décontamination du Cs.

Afin d'affiner la composition des nanoparticules cœur-coquille, des analyses MEB-EDX ont été mises en œuvre. Les spectres EDX, présentés à la Figure 129-a) et -b), mettent en avant la présence des éléments constitutifs des particules, Cu, Fe, K, C, N, Si et O dans des proportions attendues pour ce type de NPs de ferrocyanures de cuivre (voir Tableau 32). Le sodium n'a pas été mesuré car le pic se confond avec celui du premier pic du cuivre ( $E=1$  keV). A partir de ces résultats et en considérant qu'aucun  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  est présent dans la structure du CuABP, la formule du ferrocyanure de cuivre synthétisé a pu être estimée à  $\text{K}_{1.6}\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Cela correspond à un ratio (80/20) de  $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$  et de  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Ces mesures ont également permis d'estimer les proportions de ferrocyanures de métal de transition et de silice dans notre matériau tout en gardant à l'esprit que ces valeurs peuvent être faussées par des effets de matrice intrinsèques au matériau, et que les analyses MEB/EDX sont plus qualitatives que quantitatives. Ainsi, les nanoparticules DNa/Cu-eau-22-h=4.3 seraient constituées de 12 % de CuABP et de 88 % de silice (Tableau 33). De plus, les nanoparticules cœur-coquille ont également pu être analysées avant et après la sorption du Cs. L'élément Cs n'a pas pu être détecté avant sorption mais l'analyse des particules après sorption a montré la présence de Cs à hauteur de 3.5 % massique. Ainsi, les nanoparticules de type cœur coquille présentées dans ce document sont capables d'adsorber au moins  $Q_{\text{EDX}} = 35$  mg de Cs/g de NPs. Soulignons le fait qu'un écart assez important est obtenu entre la mesure faite par chromatographie ionique et celle par analyse EDX.

Ces différences peuvent être expliquées par la technique elle-même qui est dépendante des étalons choisis, des effets de matrice, et que les analyses MEB/EDX sont semi-quantitatives. Ainsi, nous pouvons raisonnablement penser que les valeurs acquises par chromatographie sont plus fiables que celles issues de l'analyse EDX. Finalement, le matériau présenté ici est capable d'adsorber environ 20 mg de Cs par g de matériau.

**Tableau 32 : Pourcentage atomique des différents éléments pour l'ensemble des échantillons.**

Elément	DNa/Cu-eau- 22-h=4.3	DNa/Cu-eau- 22-h=4.3 + Cs
	Atom. [%]	Atom. [%]
Si	40.6	38.2
K	1.6	0.4
Fe	1	1
Cu	1.2	1.1
Cs	0	0.7

Figure 129 : Spectres EDX des nanoparticules  $K_2CuFe(CN)_6@SiO_2$  avant (a) et après (b) sorption du Cs.

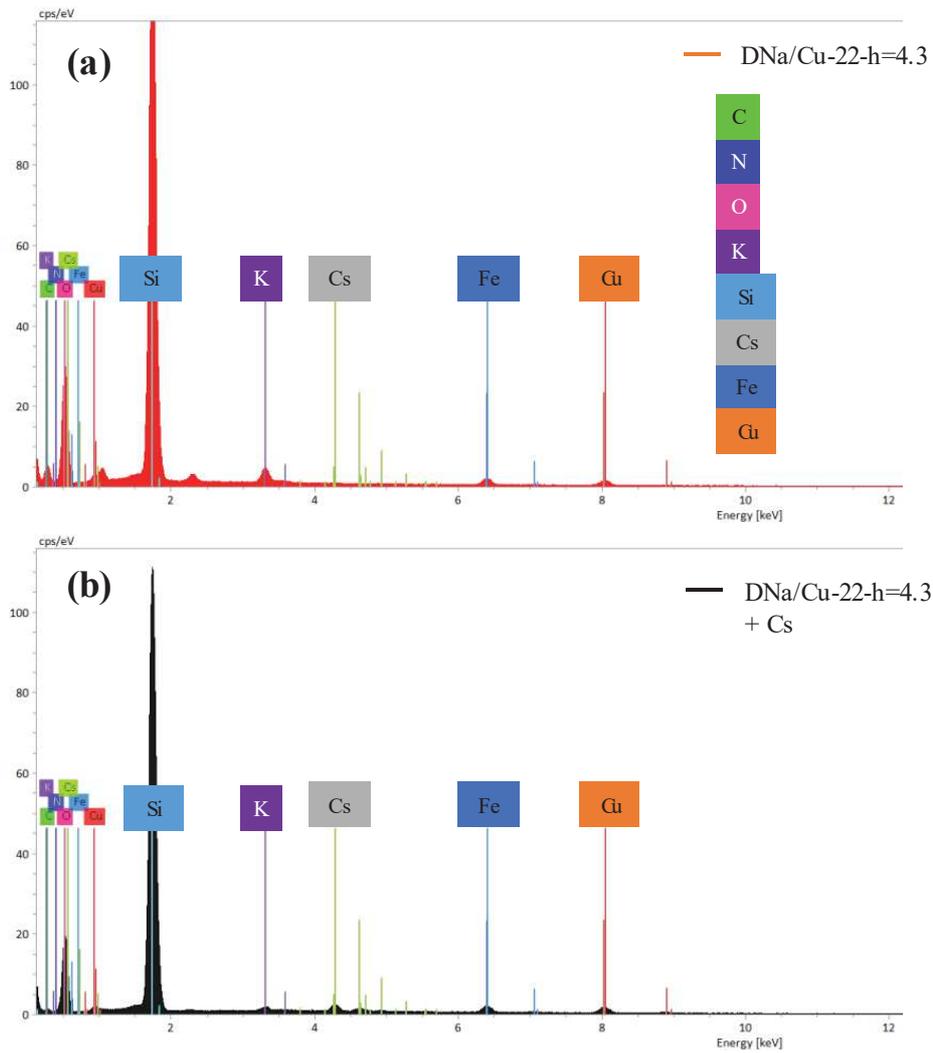


Tableau 33 : Pourcentage massique des différents éléments (CuABP,  $SiO_2$  et Cs) pour l'ensemble des échantillons.

	DNa/Cu-eau-22-h=4.3	DNa/Cu-eau-22-h=4.3 + Cs
	Mass. [%]	Mass. [%]
CuHCF	12.6	11.1
$SiO_2$	87.4	85.4
Cs	n.a.	3.5

Cette valeur de sorption à elle seule ne suffit pas et elle est à comparer avec la littérature déjà existante sur le sujet. A titre d'exemple, Delchet et al.<sup>3</sup> ont montré que des silices mésoporeuses (Silica-Py) ou des billes de verre poreux (Glass-Py) post-fonctionnalisées par des ferrocyanures de cobalt présentaient des capacités de sorption respectives de 17 mg/g (CoABP@Silica-Py) et 5 mg/g (CoABP@Glass-Py) par g de composites et sans ion compétiteur. Par ailleurs Cause et al.<sup>4</sup> en

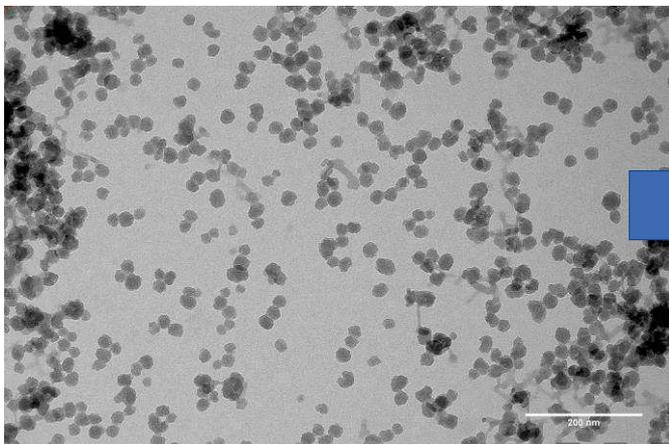
synthétisant des monolithes de silice fonctionnalisés avec un fort taux de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, ont trouvé des capacités de sorption du césium allant jusqu'à 10.6 mg/g. Ces éléments permettent de juger de l'efficacité de sorption du matériau synthétisé et nous incitent à penser que ce dernier est fortement prometteur. En conclusion ces analyses mettent en avant une synthèse innovante de nanoparticules cœur-coquille efficaces pour la décontamination du césium.

#### 1.1.3.1. Morphologie des nanoparticules

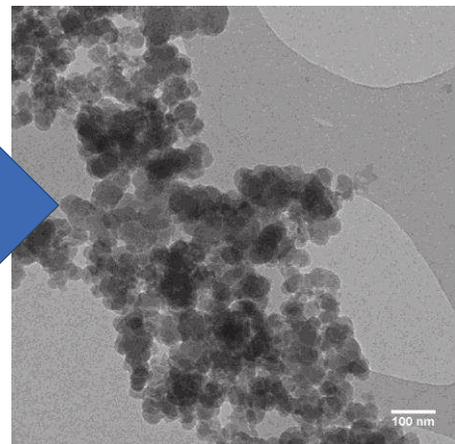
La Figure 130 présente les nanoparticules cœur-coquille DNa/Cu-22-h=4.3 utilisées lors de l'étude des cinétiques de sorption. Après la mise en contact avec le césium, les nanoparticules sont plus agrégées mais elles présentent les mêmes morphologies que sans césium.

**Figure 130 : Images TEM de l'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3 avant et après contact avec une solution de césium ( $[Cs]=0.077$  mmol/L).**

a) DNa/Cu-22-h=4.3



b) DNa/Cu-22-h=4.3 + Cs

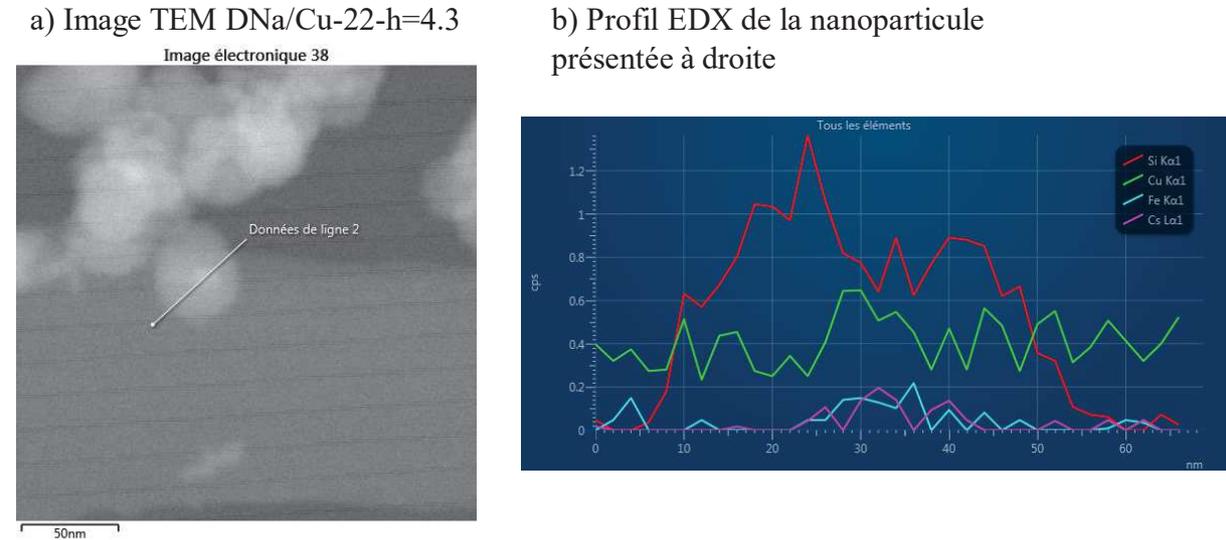


Le premier cliché, Figure 130-a), a été réalisé à partir de la microémulsion inverse ce qui favorise la dispersion des nanoparticules alors que le deuxième, Figure 130-b), est préparé à partir d'une suspension de nanoparticules dans l'eau. Ainsi le phénomène d'agrégation de nanoparticules n'est pas étonnant connaissant les difficultés rencontrées pour redisperser les nanoparticules cœur-coquille dans l'eau.

Des analyses plus poussées, notamment grâce à l'analyse EDX ont pu être menées et sont présentées à la Figure 131. Il s'agit d'une image TEM à partir de laquelle un profil de composition a été réalisé sur une nanoparticule isolée. La Figure 131-a) met en évidence une particule d'environ 50 nm avec un point légèrement plus brillant au centre mesurant environ une quinzaine de nm. Le profil EDX à la Figure 131-b) montre la présence de silice (trait rouge) dès le début de l'analyse puis au bout d'une vingtaine de nm les éléments suivants apparaissent : le cuivre (trait vert), le fer (trait bleu) et le césium (trait rose). Ces éléments sont présents sur environ 10 nm puis disparaissent au profit de la silice. La ligne de base du cuivre (trait vert) est plus importante que les autres à cause d'un problème de correction. Ces résultats permettent de mettre en exergue la présence de Cs au niveau d'une

nanoparticule de ferrocyanure de cuivre, située au centre du matériau cœur-coquille. Cela confirme aussi le fait que le Cs ne reste pas « bloqué » dans la porosité de la silice. En conclusion, ces résultats permettent d'affirmer la présence de nanoparticules CuABP-SiO<sub>2</sub> capables d'adsorber du césium.

Figure 131 : a) Image TEM et b) profil EDX d'une nanoparticule DNa/Cu-22-h=4.3.

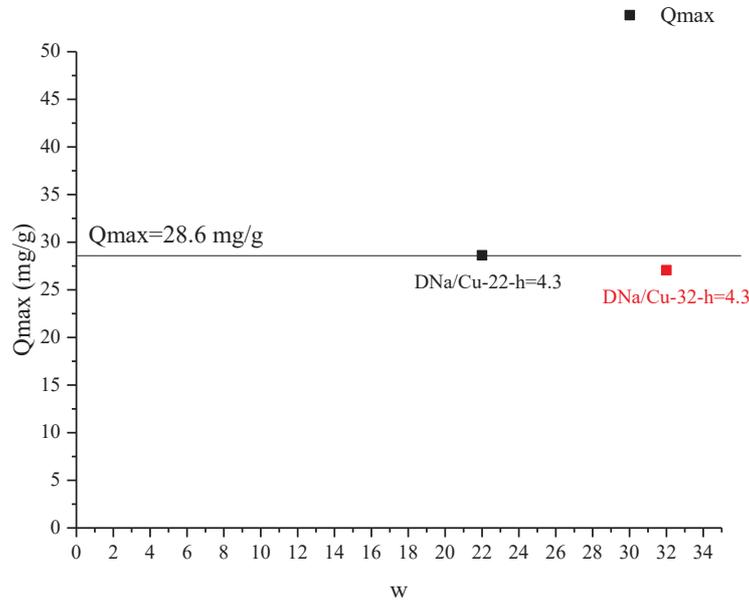


## I.2. Capacité maximale de sorption des deux précédents échantillons (DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-eau-22-h=4.3)

Les tests réalisés dans la partie I.1. ont permis de déterminer que les nanoparticules cœur-coquille pouvaient adsorber assez rapidement des ions césium. Cependant ces premiers tests préliminaires n'ont pas permis de déterminer la capacité maximale de sorption du matériau, car les essais sont réalisés à une concentration initiale en Cs fixe relativement faible et que l'ensemble du Cs est capté. Ainsi, des essais supplémentaires ont été réalisés afin de déterminer la capacité maximale de sorption pour les nanoparticules DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-32-h=4.3 avec la même solution que précédemment à savoir une concentration en césium : [Cs]=0,077 mmol/L, et une concentration en sodium : [Na]=0,751 mmol/L pendant 24h. Si le matériau capte la totalité du césium disponible, un autre cycle de sorption de 24h est réalisé avec une solution fraîche en Cs et Na identique à celle du premier cycle.

Pour les deux échantillons, DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-32-h=4.3, les résultats sont présentés à la Figure 132. Les capacités, Q<sub>max</sub>, sont peu différentes avec deux w différents, soit Q<sub>max</sub>=28.6 mg/g pour DNa/Cu-22-h=4.3 et Q<sub>max</sub>=27.1 mg/g pour DNa/Cu-32-h=4.3 pour une concentration initiale en césium de 0.077 mmol/L. Cette capacité semble légèrement décroître quand le w augmente ce qui peut être dû au fait que les nanoparticules d'ABP ont une structure un peu différente avec w=32 d'où une capacité de sorption également différente.

Figure 132 : Graphique représentant la capacité maximale de sorption du Cs en fonction du w pour les échantillons DNa/Cu-22-h=4.3 et DNa/Cu-32-h=4.3.



Pour conclure, les nanoparticules cœur-coquille synthétisées dans le Chapitre 3 permettent d'adsorber du Cs quel que soit le w. Les valeurs de capacités de sorption maximales sont quasiment identiques suivant le w avec une valeur moyenne de  $Q_{\max}=27.9$  mg/g.

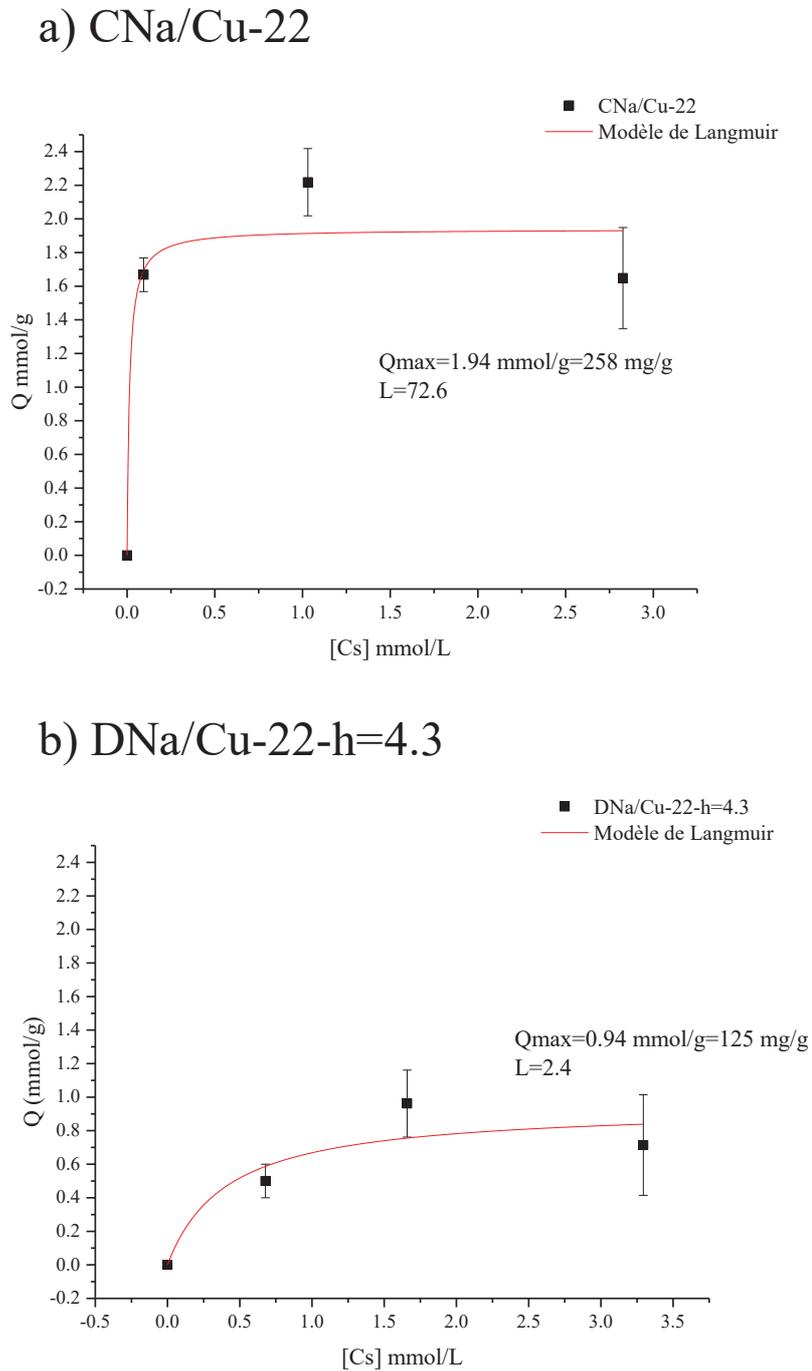
### I.3. Isotherme de sorption

Ce paragraphe est centré sur l'étude des isothermes de sorption réalisées sur deux types de nanoparticules :

- CNa/Cu-22, des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules, sans coquille de silice réalisées à partir d'une microémulsion inverse à base d'AOT
- DNa/Cu-22-h=4.32, des nanoparticules cœur de ferrocyanure de cuivre et coquille de silice réalisées dans une microémulsion inverse à base d'AOT. La réaction sol-gel a duré exactement 48h.

Pour réaliser ces expériences, une masse de 5 mg de nanoparticules est mis en contact avec 10 mL d'une solution de nitrate de césium et de nitrate de sodium pendant 24h. Afin de réaliser une isotherme, plusieurs concentrations en Cs et en Na ont été testées : [Cs]=0.93 ; 2.14 et 3.65 mM et [Na]=9.60 ; 19.71 et 32.07 mM. Ainsi pour chaque échantillon, trois essais ont été réalisés et les concentrations en Cs restant en solution sont mesurées par chromatographie ionique. Les isothermes ainsi tracées sont présentées à la Figure 133.

Figure 133 : Isothermes de sorption du césium de deux types de nanoparticules, NPs CuABP seules (a) CNa/Cu-22 et NPs CuABP@SiO<sub>2</sub> (b) DNa/Cu-22-h=4.3.



Les courbes expérimentales ont été simulées grâce au modèle de Langmuir <sup>5</sup>, défini comme suit :

$$Q = \frac{Q_{max} \cdot L \cdot [Cs]}{1 + L \cdot [Cs]} \quad (\text{eq. 4.2})$$

Avec  $Q$ , la capacité de sorption (mmol/g ou mg/g) ;  $Q_{max}$ , la capacité de sorption maximale du matériau (mmol/g ou mg/g), correspondant au plateau de l'isotherme ;  $L$ , le facteur de Langmuir qui

peut être relié à la sélectivité du matériau vis à vis du Cs, et [Cs], la concentration en solution du césium après contact (mmol/L). Les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules montrent une capacité de sorption maximale du césium  $Q_{\max}=258$  mg/g alors que les nanoparticules cœur-coquilles ont une capacité maximale de sorption du césium  $Q_{\max}=125$  mg/g. Cette décroissance de la capacité de sorption en présence des nanoparticules cœur-coquille, CuABP@SiO<sub>2</sub>, n'est pas étonnante sachant que la silice n'adsorbe pas (dans ces conditions) le césium.

Ainsi, en se basant sur les valeurs de capacités de sorption et si nous considérons que les NPs CuABP seules captent au maximum 258 mg/g alors les nanoparticules cœur-coquille sont constituées d'environ 50% de NPs CuABP et de 50% de silice. Ainsi par rapport aux nanoparticules utilisées dans la cinétique de sorption (I.1.), les nanoparticules cœur-coquille étudiées ici ont probablement moins de silice. Ce résultat est en accord avec la synthèse car dans la première partie les nanoparticules n'ont pas pu être récupérées au bout de 48h alors que celles de cette partie ont bien été obtenues au bout de 48h de la réaction sol-gel.

En ce qui concerne la sélectivité du matériau vis-à-vis du césium, les nanoparticules cœur-coquille sont moins sélectives que les nanoparticules de CuABP seules. Encore une fois, la présence de silice, qui n'est pas un bon absorbeur du césium, peut conduire à la décroissance de la sélectivité du matériau vis-à-vis du césium. Il est également possible que le césium s'échange avec le sodium présent dans les résidus d'AOT.

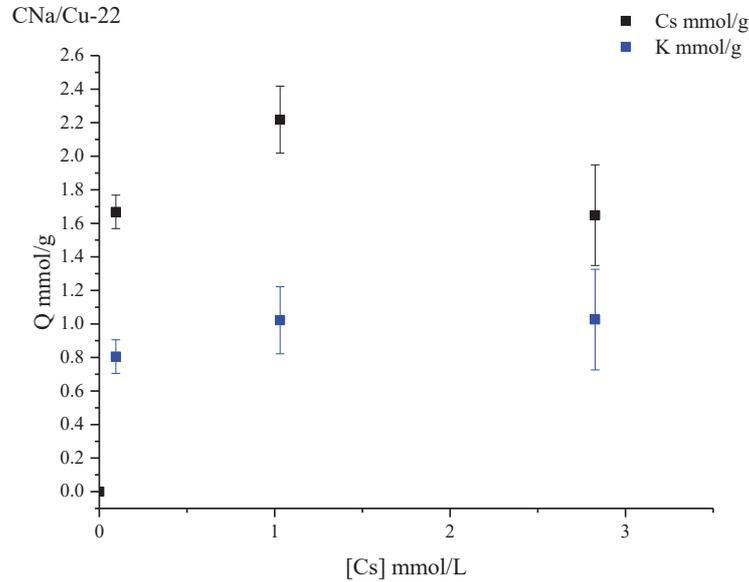
Outre le césium, il est également intéressant d'étudier le comportement du matériau vis-à-vis du potassium. Le comportement du sodium n'est pas développé ici car les résultats n'étaient pas cohérents et méritaient de nouveaux tests pour confirmer les tendances. Les résultats sont explicités à la Figure 134. Comme précédemment, le matériau rejette du potassium lors de l'échange avec le Cs que ce soit dans le cas de CNa/Cu-22 ou dans celui de DNa/Cu-22-h=4.3. De plus, la concentration en césium adsorbé est largement supérieure à celle concernant le potassium rejeté, que ce soit pour CNa/Cu-22 (Figure 134-a) et DNa/Cu-22-h=4.3 (Figure 134-b). Dans le cas de CNa/Cu-22, il est possible que du césium s'échange aussi avec le sodium présent dans les molécules d'AOT. En ce qui concerne l'échantillon DNa/Cu-22-h=4.3, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les résultats :

- Des ions césium s'adsorbent dans la porosité de la silice.
- Des ions césium s'échangent avec des ions sodium provenant de résidus du tensioactif AOT.

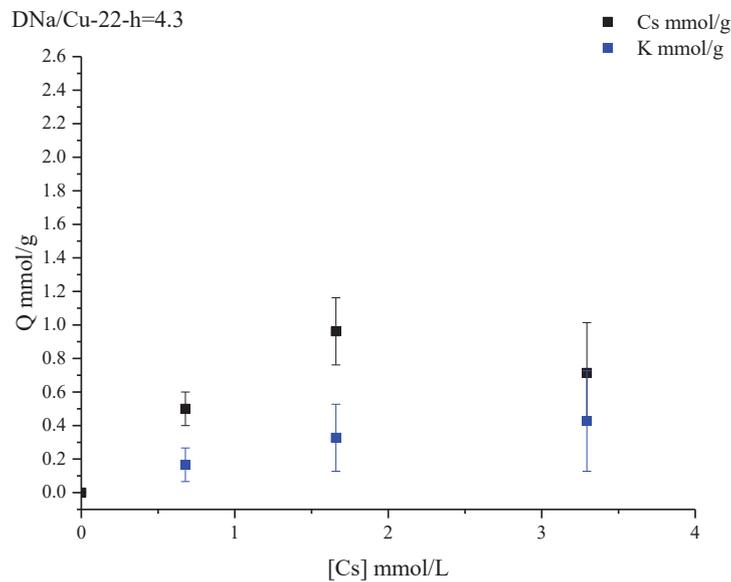
Ainsi d'après les résultats présentés ci-dessus, ces matériaux peuvent adsorber du césium. Plusieurs mécanismes sont envisagés : échange avec le potassium ou peut être avec le sodium, ou bien adsorption dans la porosité de la silice. Cependant, ces mécanismes restent mal compris et de nouveaux tests seraient nécessaires pour établir les tendances.

Figure 134 : Graphique représentant les quantités en mmol d'ions captés et rejetés par g de matériau en fonction de la concentration en solution de césium.

### a) CNa/Cu-22



### b) DNa/Cu-22-h=4.3



A titre de comparaison, les travaux existants sur la sorption du Cs par des particules de ferrocyanure de cuivre fait état d'une capacité maximale de 2.8 mmol/g<sup>6</sup>. Des tests réalisés lors de la thèse de C. Delchet<sup>1</sup> présentent une capacité maximale de 1.47 mmol/g avec  $L=6$  pour un matériau CuABP massif. Pour rappel, les nanoparticules cœur-coquille ont une capacité maximale de sorption de 0.94 mmol/g avec  $L=2.4$  ce qui est relativement proche des valeurs du matériau massif. Ces résultats sont

prometteurs sachant que, par la suite, des monolithes de silice fonctionnalisés avec ce type nanoparticules cœur-coquille sont envisagés.

## II. MONOLITHES ET POURSUITE DES TRAVAUX

La finalité de cette thèse était la synthèse de nanoparticules cœur-coquille pour mieux disperser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans des monolithes de silice afin d'en améliorer les capacités de sorption. Par manque de temps, la synthèse de monolithes de silice macroporeux avec des nanoparticules cœur-coquille n'a pas pu être menée à terme. Cependant dans cette courte partie sont présentées une première voie de synthèse qui a été testé puis celles qui sont envisagées.

### II.1. Utilisation de la microémulsion inverse à base d'AOT

Dans un premier temps, la microémulsion inverse à base d'AOT a été conservée pour directement former les monolithes de silice avec les nanoparticules cœur-coquille.

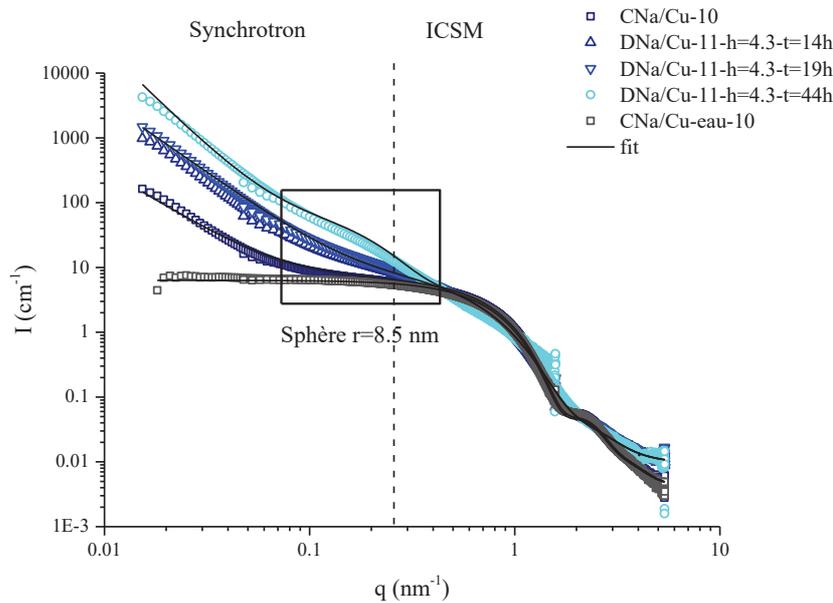
#### II.1.1. Rappels de synthèse

Au départ, cette synthèse a été réalisée pour augmenter la concentration en ferrocyanure de cuivre dans le système sans provoquer de démixtion. Ainsi deux tests nommées  $[NaAOT]=1M$  et  $[NaAOT]=3M$  ont été faits, un qui multiplie les concentrations en tensioactifs par 10 et l'autre par 30 par rapport à la synthèse développée dans le Chapitre 3 à base d'AOT (Tableau 34). A titre de rappel le Chapitre 3 met en avant la synthèse de nanoparticules cœur-coquille  $CuABP@SiO_2$  à l'aide d'une microémulsion inverse à base de  $Na(AOT)$  et de  $Cu(AOT)_2$ . Pour faciliter la lecture un spectre SAXS, issu du Chapitre 3, est présenté à la Figure 135.

Il est important de noter que ce spectre présente des résultats aux petits  $q$  (rayonnement synchrotron) mais que ces mesures n'ont pas été possibles pour l'étude de la synthèse des monolithes présentée ici.

Ainsi lors de la synthèse des nanoparticules cœur-coquille, les microémulsions ne sont pas modifiées, c'est-à-dire la taille des gouttes est inchangée comme le montre la Figure 135 pour  $q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$ . Cependant une nouvelle « bosse » apparaît autour de  $q=0.2 \text{ nm}^{-1}$  pour  $w=11$  qui est à relier avec la formation de particules solides sphériques mesurant  $r=8.5 \text{ nm}$ . L'existence de ces particules a d'ailleurs été vérifiée grâce à la microscopie électronique. L'ensemble de ces éléments pourront être comparé à ceux obtenus pour la synthèse de monolithes.

Figure 135 : Spectres SAXS, issus du Chapitre 3, représentant l'évolution de la microémulsion DNa/Cu-11-h=4.3 au cours du temps.



Le détail des synthèses des monolithes est d'ailleurs présenté dans l'Annexe A, Partie I.3.. En bref par rapport à la synthèse développée dans le Chapitre 3, des concentrations plus élevées en Na(AOT) et en Cu(AOT)<sub>2</sub> ont été employées avec : [Na(AOT)]=1 et 3 M et [Cu(AOT)<sub>2</sub>]=0.44 M et 1.32 M (voir Tableau 34). La concentration en K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> reste la même, soit [K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]=0.05 M mais les volumes ajoutés sont plus importants ce qui conduit à des systèmes plus concentrés (w=11 avec w=[eau]/[tensioactif]). Puis la synthèse se déroule de la même manière en mélangeant deux microémulsions inverses, une qui contient Na(AOT) et K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et l'autre Cu(AOT)<sub>2</sub> et de l'eau. Le mélange des deux conduit à la formation d'un gel fortement coloré, de couleur violet foncé caractéristique des ferrocyanures de cuivre. Puis le procédé sol-gel est réalisé en milieu basique (NH<sub>4</sub>OH, dilué 100 fois) avec le précurseur de silice TEOS ajouté selon h=4.3 (h=[eau]/[TEOS]).

Tableau 34 : Concentrations en tensioactifs des deux monolithes testés ([NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M).

	[NaAOT]=1M	[NaAOT]=3M
<b>w</b>	11	11
<b>[Na(AOT)] mol/L</b>	1	3
<b>[Cu(AOT)<sub>2</sub>C] mol/L</b>	0.44	1.32
<b>h</b>	4.3	4.3

Lors du procédé sol-gel, nous avons eu la surprise de découvrir que cela formait un gel de plus en plus visqueux avec le temps. Les microémulsions et les gels formés ont pu être étudiés grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles. Au bout de 48h de réaction, le gel de chaque réaction ([NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M) est divisé en deux et versé dans des tubes de chromatographie afin de former des monolithes. Un tube de chaque test ([NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M) est alors placé à l'étuve à 80°C

pendant une semaine puis les monolithes récupérés sont lavés au THF dans un Soxhlet. Les monolithes obtenus s'appellent alors [NaAOT]=1 M-soxhlet et [NaAOT]=3 M-soxhlet. Les deux autres échantillons issus des deux tests ([NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M) sont placés au four pour un chauffage plus « modéré » en utilisant une rampe de chauffage de 2.5°C/h puis un pallier de 48h à 80°C. Le refroidissement des monolithes se fait également de manière lente grâce au refroidissement naturel du four. Les échantillons sont alors appelés [NaAOT]=1 M-four et [NaAOT]=3 M-four.

### II.1.2. Etude de l'évolution des microémulsions lors du procédé sol-gel

Un suivi cinétique des microémulsions [NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M, lors du procédé sol-gel, a été réalisé grâce à la diffusion des rayons-X aux petits angles. Les résultats des deux échantillons sont présentés à la Figure 136. Dans les deux cas et au début de la réaction, une oscillation est observée pour  $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ , qui peut être approximée grâce à un Guinier <sup>7</sup> pour un objet sphérique (trait pointillé rouge) :

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (\text{eq. 4.3})$$

Cette oscillation correspond probablement aux gouttes présentes dans la microémulsion avec  $R_g=1.9 \text{ nm}$  pour [NaAOT]=1 M et  $R_g=2.2 \text{ nm}$  pour [NaAOT]=3 M. Grâce à la formule simple suivante, le rayon « réel » des gouttes peut être estimé (voir Tableau 35) :

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (\text{eq. 4.4})$$

qui exprime le rayon « réel » des gouttes en fonction du rayon de gyration  $R_g$ , ..

**Tableau 35 : Valeurs de  $R_g$  (rayon de gyration) et  $R$  (rayon « réel ») en nm pour les émulsions [NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M.**

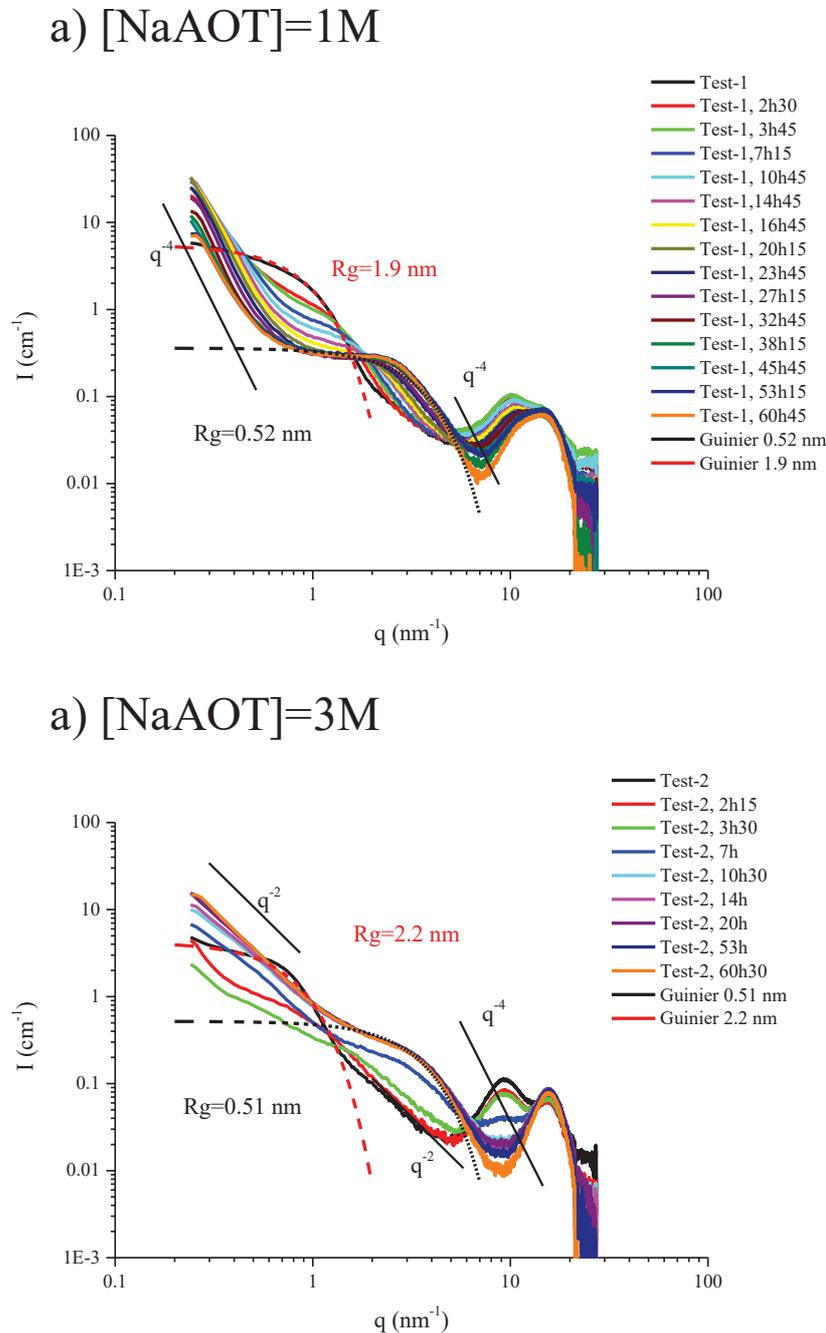
	[NaAOT]=1M	[NaAOT]=3M
<b>R<sub>g</sub> (nm)</b>	1.9	2.2
<b>R (nm)</b>	2.5	2.8

Ainsi le système plus concentré en tensioactif permet de former des tailles de micelles légèrement plus importantes que le système moins concentré (voir Chapitre 3).

Au cours de la réaction sol-gel (voir Figure 136), il est intéressant de remarquer que le spectre initial (trait noir plein) est totalement modifié et ce autant pour [NaAOT]=1 M que [NaAOT]=3 M. Pour les deux échantillons, l'oscillation déterminée grâce à un Guinier (trait pointillé rouge) disparaît au cours de la réaction sol-gel pour faire place à l'émergence d'une nouvelle oscillation autour de :  $1 < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 10$ . Ainsi les nouvelles tailles estimées grâce à la méthode Guinier (trait pointillé noir), sont beaucoup plus petites que celles estimées au départ de la réaction. En effet, les tailles sont de

l'ordre de 0.52 et 0.51 nm pour les échantillons  $[\text{NaAOT}]=1 \text{ M}$  et  $[\text{NaAOT}]=3 \text{ M}$  respectivement au lieu de 1.9 et 2.2 nm.

Figure 136 : Spectres SAXS des microémulsions a)  $[\text{NaAOT}]=1 \text{ M}$  et b)  $[\text{NaAOT}]=3 \text{ M}$ .



Finalement, il apparait ici que la microémulsion est totalement modifiée lors du procédé sol-gel. Le signal relatif aux gouttes disparaît complètement au profit de l'émergence de nouveaux objets qui peuvent être des particules ou des pores sphériques de très petites tailles probablement à relier avec la formation d'un réseau de silice. De plus, dans la zone de  $q$ ,  $4 < q(\text{nm}^{-1}) < 10$ , les courbes suivent un régime de Porod<sup>8</sup> en  $q^{-4}$  à relier avec une interface « lisse » peut-être entre les pores remplis de solvant

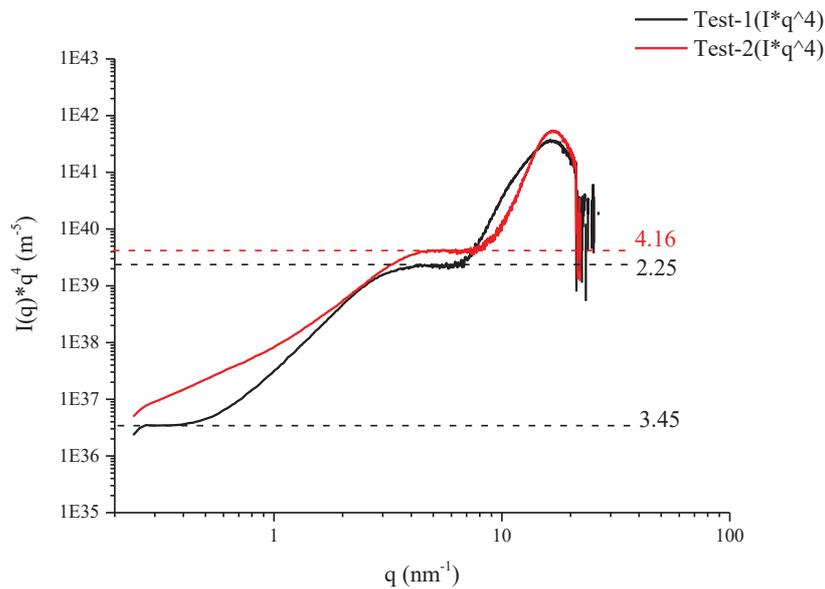
et la silice. Cette tendance se retrouve autant dans les échantillons [NaAOT]=1 M que [NaAOT]=3 M. Aux faibles vecteurs d'onde, une décroissance en  $q^{-4}$  est observée dans le cas de [NaAOT]=1 M (Figure 136-a) et en  $q^{-2}$  dans le cas de [NaAOT]=3 M (Figure 136-b). Ainsi, l'échantillon [NaAOT]=1 M présente des interfaces franches et lisses pour des objets de dimensions plus importantes comprises entre 10 et 30 nm. Dans le cas de l'échantillon [NaAOT]=3 M, une décroissance en  $q^{-2}$  est plutôt observée ce qui indique une structure ramifiée voire linéaire. Ce résultat pourrait être en accord avec la silice en train de polycondenser et de former un réseau ramifié.

Il est possible de déterminer la surface spécifique grâce aux profils SAXS en utilisant la relation suivante dans la zone du régime de Porod <sup>9</sup> aux grands angles :

$$\Sigma = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)}{2\pi(\Delta\rho)^2} \quad (\text{eq. 4.5})$$

Cette relation fait intervenir  $\Sigma$ , la quantité d'interface en  $m^{-1}$  ;  $(\Delta\rho)$  le contraste électronique entre la silice et l'isooctane ainsi que la limite lorsque  $q$  tend vers l'infini de  $I(q).q^4$ . Ce dernier terme est déterminé en traçant  $I(q).q^4$  en fonction de  $q$  comme le montre la Figure 137.

Figure 137 : Représentation de Porod en  $I.q^4$  de l'intensité diffusée des échantillons [NaAOT]=1 M (Test-1 sur la figure)et [NaAOT]=3 M (Test-2 sur la figure) en SAXS.



Dans ce cas précis, nous avons déterminé que la limite de  $I(q).q^4$  quand  $q \rightarrow \infty$  était égale à  $2.25 \cdot 10^{39} m^{-5}$  et  $4.16 \cdot 10^{39} m^{-5}$  pour [NaAOT]=1 M et [NaAOT]=3 M respectivement. Cette valeur a conduit à la détermination de la quantité de surface ( $m^{-1}$ ) et à la surface spécifique en faisant l'hypothèse que nous avions une silice dense dont la masse volumique était égale à  $\rho=2.2 \text{ g/cm}^3$  et un contraste électronique entre la silice et l'isooctane  $(\Delta\rho)=1.23 \cdot 10^{11} \text{ e-/cm}^2$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 36 ci-dessous :

Tableau 36 : Valeurs de la quantité de surface ( $\Sigma$ ) et de la surface spécifique pour les deux échantillons  $[\text{NaAOT}]=1\text{M}$  et  $[\text{NaAOT}]=3\text{M}$  déterminées par SAXS.

	$[\text{NaAOT}]=1\text{M}$	$[\text{NaAOT}]=3\text{M}$
$\Sigma \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$2.37.10^8$	$4.38.10^8$
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	108	199

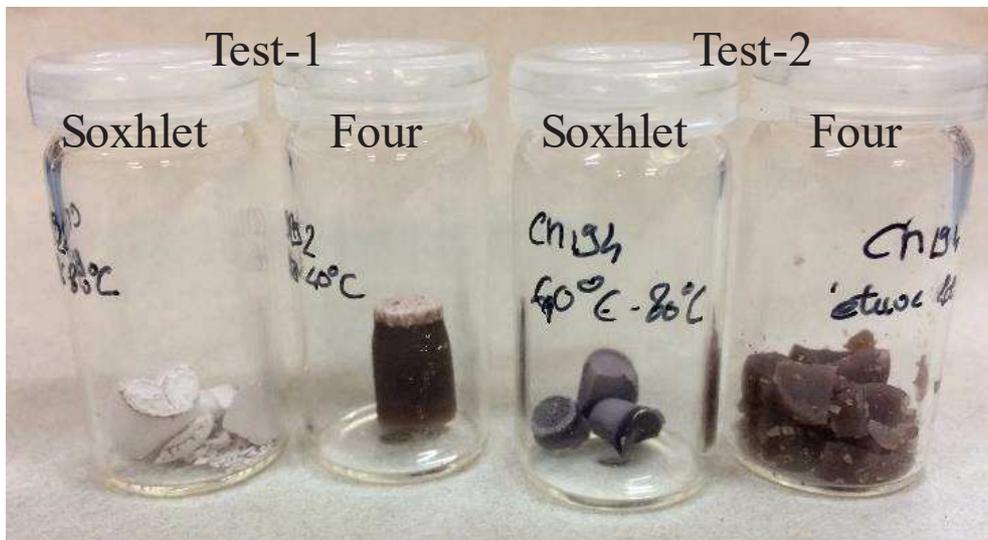
Les surfaces spécifiques obtenues pour les deux échantillons ne sont pas négligeables et ces valeurs pourront être comparées à celles obtenues par adsorption d'azote (BET) présentées au Tableau 37.

Pour conclure, l'étude par SAXS des microémulsions a permis de déterminer que l'organisation de cette microémulsion était complètement détruite lors du procédé sol-gel ce qui n'avait pas été observé dans le cadre des microémulsions modèles (Chapitre 3). Après traitement des courbes SAXS et l'émergence du régime de Porod, nous avons pu déterminer la présence de porosité au sein de la silice. Grâce aux calculs liés au régime de Porod, les surfaces spécifiques développées par les deux matériaux ont pu être estimées autour de 100 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . L'échantillon  $[\text{NaAOT}]=3\text{ M}$ , correspondant à une concentration en tensioactifs plus importante que  $[\text{NaAOT}]=1\text{ M}$ , conduit à former un matériau dont la porosité est plus élevée.

### II.1.3. Monolithes

Une photographie des monolithes est présentée à la Figure 138.

Figure 138 : Photographie des monolithes 1 et 2 selon différentes méthodes de lavage et séchage.



Les échantillons qui ont subi un lavage/séchage par Soxhlet sont plus « clairs » que leurs homologues séchés au four. L'étape du lavage au Soxhlet provoque sans doute le départ d'une certaine quantité de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre en solution ce qui conduit à une décoloration. De plus, les monolithes ont tendance à se fractionner lors des étapes de lavage/séchage ce qui signifie qu'ils restent fragiles et que ces méthodes ne sont peut-être pas adaptées et trop « violentes ».

Les analyses d'adsorption de gaz par la méthode BET (voir Annexe A) ont permis de vérifier si le lavage des monolithes était suffisant et si le matériau était poreux. Les résultats, présentés au Tableau 37, permettent de mettre en avant que les monolithes développent une surface spécifique non négligeable lorsque le lavage est effectué grâce au soxhlet. Ainsi cette technique permet de libérer la porosité, ce qui n'est pas le cas lors d'un séchage au four et semble donc être la plus indiquée dans ce cas.

**Tableau 37 : Surfaces spécifiques des monolithes obtenues avec la méthode BET.**

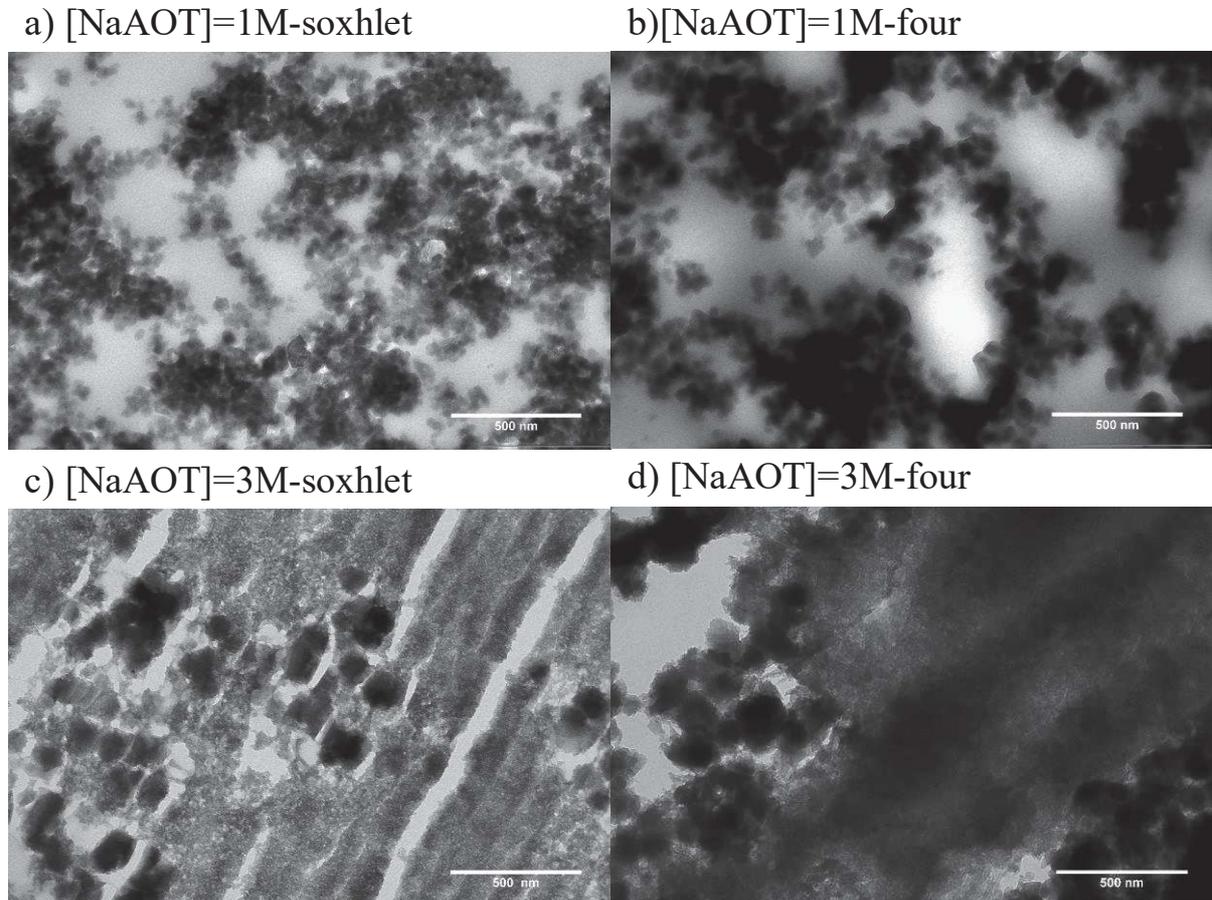
	[NaAOT]=1 M - soxhlet	[NaAOT]=1 M - four	[NaAOT]=3 M - soxhlet	[NaAOT]=3 M - four
<b>Surfaces spécifiques (m<sup>2</sup> /g)</b>	334.6	4.2	772.6	7.0

Les surfaces spécifiques développées dans les échantillons [NaAOT]=1 M -soxhlet et [NaAOT]=3 M -soxhlet sont plutôt intéressantes sachant que l'ordre de grandeur de la surface spécifique de la silice mésoporeuse (SBA-15) est de l'ordre de 600 m<sup>2</sup>/g à 1500 m<sup>2</sup>/g <sup>10, 11 et 12</sup>. La surface spécifique la plus élevée est celle obtenue pour l'échantillon [NaAOT]=3 M-soxhlet donc avec la concentration la plus élevée en tensioactif ([Na(AOT)]=3 M). Ainsi à cette concentration, le nombre de micelles est très important et la porosité développée dans le matériau est assez élevée pour donner une surface spécifique conséquente. A présent si les surfaces spécifiques obtenues par adsorption de gaz sont comparées à celles obtenues par SAXS, nous remarquons qu'elles sont différentes mais du même ordre de grandeur. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que la silice est supposée dense dans les calculs de la surface spécifique par SAXS alors que ce n'est probablement pas le cas.

A présent, la morphologie des monolithes va être étudiée grâce aux lames FIB observées au microscope électronique en transmission (Figure 139). Les quatre images présentent le même type de morphologie : des amas de particules sombres correspondant au ferrocyanure de cuivre dans une matrice un peu plus claire probablement constituée de silice. Les tailles des nanoparticules de CuABP sont variables selon la concentration en Na(AOT). Pour le système le moins concentré, Figure 139-a) et b), les particules mesurent environ une cinquantaine de nm de côté alors que dans le système le plus concentré Figure 139-c) et d), les particules mesurent environ 150 nm de côté. Ainsi en augmentant la concentration en surfactant, la taille des particules augmente également. De plus les images de la Figure 139-c) et d) du système le plus concentré, présentent une silice qui semble être plus structurée et granuleuse que dans le système moins concentré. Ce résultat semble être en adéquation avec les données de surface spécifique données au Tableau 37. Par contre, aucune porosité clairement formée et organisée n'est observée. A présent si les méthodes de lavage/séchage par soxhlet ou au four sont comparées, les images montrent clairement que les monolithes issus de la méthode par séchage au four ne sont pas totalement débarrassés des organiques car un léger voile est observé sur les photos. En

effet, dans les échantillons non lavés par soxhlet, les zones correspondant à la silice sont plus sombres car plus opaques au faisceau d'électrons à cause de la présence d'organiques.

Figure 139 : Images TEM de lames FIB des différents monolithes présentés dans cette partie.



En conclusion, les monolithes synthétisés dans cette partie sont poreux comme le montrent les images TEM et les résultats obtenus en SAXS et adsorption des gaz. Il s'agit probablement de microporosité mais cela demande des analyses supplémentaires. Les monolithes présentent un mélange intime entre des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre de grandes tailles, de 50 à 150 nm suivant les tests, et de silice. Le problème majeur de ces matériaux est leur faiblesse mécanique. En effet, ils se fracturent très facilement sous l'effet de contraintes extérieures (démoulage, lavage, séchage...). A la suite de cette ébauche de synthèse de monolithes, il serait intéressant de voir s'il serait possible d'adsorber du césium en vue de la décontamination d'effluents aqueux.

## II.2. Perspectives d'études

Les deux paragraphes qui suivent sont des perspectives de voies de synthèse de monolithes à partir des nanoparticules cœur-coquille préparées comme dans le Chapitre 3. Ces méthodes de synthèse n'ont pas pu être testées par manque de temps mais mériteraient d'être étudiées par la suite.

### II.2.1. Emulsion directe

Dans cette sous-partie, l'idée est d'employer la méthode de synthèse développée par J. Causse <sup>4</sup> qui fait intervenir une émulsion à phase interne élevée donc en présence d'une grande quantité d'eau. Les nanoparticules cœur-coquille devront être dispersées dans de l'eau ce qui formera la phase aqueuse de l'émulsion. La question de la meilleure dispersion des nanoparticules cœur-coquille dans l'eau va sans doute être le point délicat de cette synthèse. La préparation de l'émulsion se fait grâce au tensioactif Pluronic 123 et au dodécane. La silice est réalisée à partir du précurseur de silice TEOS dans des conditions de sol-gel acide (HCl, pH=2) en présence de NaF (8 g/L) afin d'initier la polycondensation de la silice. Nous espérons, grâce à cette synthèse, réaliser des monolithes de silice macroporeux fonctionnalisés avec des nanoparticules cœur-coquille.

### II.2.2. Emulsion de Pickering <sup>13</sup>

Dans ce cas, aucun tensioactif n'est utilisé et la stabilité est assurée par la présence de particules solides fortement liées à l'interface. Ainsi si les nanoparticules cœur-coquille ont une tension interfaciale non nulle et si elles sont partiellement hydrophobes, il est possible qu'elles permettent de stabiliser des émulsions. Cette voie de synthèse demandera des études approfondies mais elle peut être une bonne alternative aux émulsions classiques. Puis le procédé sol-gel se déroulera de manière classique, avec le précurseur de silice TEOS dans des conditions acides ou basiques.

## CONCLUSION

Ce chapitre, dédié aux possibles applications des nanoparticules cœur-coquille CuABP@SiO<sub>2</sub>, a mis en évidence qu'un tel matériau était efficace pour adsorber le césium. L'approximation de l'isotherme de sorption par le modèle de Langmuir a permis de déterminer la capacité maximale de sorption des nanoparticules cœur-coquille avec Q<sub>max</sub>=125 mg/g. Cette valeur est plutôt prometteuse sachant que la capacité d'adsorption maximale de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules est Q<sub>max</sub>=258 mg/g. Ces valeurs sont en bonne adéquation avec la littérature.

La deuxième partie de ces applications est la mise en forme des nanoparticules cœur-coquille dans un monolithe de silice poreux et d'étudier si cela apporte un gain à la capacité de sorption du césium. Par manque de temps, nous n'avons pas pu aller au bout de cette étude mais un monolithe a tout de même été réalisé en utilisant la même synthèse que celle des nanoparticules cœur-coquille. Les matériaux obtenus sont poreux et contiennent un mélange de silice et de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre mais ils sont fragiles du point de vue mécanique. Les tests de sorption du césium n'ont pas pu être réalisés à ce jour. Pour la poursuite de ces travaux, d'autres voies de synthèse de monolithes sont envisagées. Par exemple, nous pourrions utiliser le procédé de synthèse de monolithes développé par J. Causse pour former des monolithes mésoporeux fonctionnalisés avec des nanoparticules cœur-coquille. L'autre possibilité est l'emploi d'une émulsion de Pickering stabilisée directement par les nanoparticules cœur-coquille sans ajout de tensioactif. Cette synthèse présente l'avantage de ne pas utiliser de tensioactifs qui sont souvent difficiles à éliminer mais la mise au point du protocole de synthèse risque d'être longue.

La synthèse des monolithes de silice poreux fonctionnalisés avec les nanoparticules cœur-coquille CuABP@SiO<sub>2</sub> est prometteuse et mériterait d'être approfondie dans de futures études.



# Bibliographie

1. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Applications au césium. Université Montpellier 2, Montpellier, 2013.
2. Michel, C. Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs. Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2015.
3. Delchet, C.; Tokarev, A.; Dumail, X.; Toquer, G.; Barre, Y.; Guari, Y.; Guerin, C.; Larionova, J.; Grandjean, A., Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *Rsc Advances* **2012**, 2 (13), 5707-5716.
4. Causse, J.; Tokarev, A.; Ravaux, J.; Moloney, M.; Barre, Y.; Grandjean, A., Facile one-pot synthesis of copper hexacyanoferrate nanoparticle functionalised silica monoliths for the selective entrapment of <sup>137</sup>Cs. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (25), 9461-9464.
5. Sommer-Marquez, A.; Mansas, C.; Talha, N.; Rey, C.; Causse, J., Reinforced silica monoliths functionalised with metal hexacyanoferrates for cesium decontamination: a combination of a one-pot procedure and skeleton calcination. *Rsc Advances* **2016**, 6 (77), 73475-73484.
6. Jain, A. K.; Singh, R. P.; Bala, C., Ion-exchange behaviour of copper ferricyanide. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **1982**, 75 (1), 85-95.
7. Guinier, A.; Fournet, G., *Small-Angle Scattering of X-Rays*. 1955.
8. Kohlbrecher, J. *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*, 2011.
9. Lindner, P.; Zemb, T., *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier: 2002.
10. Zhao, D.; Yang, P.; I. Margolese, D.; D. Stucky, G., Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. *Chemical Communications* **1998**, (22), 2499-2500.
11. Buchel, G.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L.; Rouquerol, J., In situ surfactant removal from MCM-type mesostructures by ozone treatment. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11 (2), 589-593.
12. Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (8), 2448-2459.
13. Yang, Y.; Fang, Z.; Chen, X.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yuan, W., An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Frontiers in Pharmacology* **2017**, 8 (287).



## Conclusion



Ce travail de thèse a porté majoritairement sur la synthèse de nanoparticules cœur-coquille, un cœur de ferrocyanure de cuivre et une coquille de silice poreuse, en vue de la décontamination du césium radioactif dans les effluents aqueux. Ces nanoparticules permettraient d'améliorer les capacités de sorption d'un monolithe de silice macroporeux déjà existant en prévenant l'agrégation des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre présentes.

Ainsi, pour la synthèse des nanoparticules cœur-coquille, la voie par microémulsion inverse a été choisie en testant deux tensioactifs, un non-ionique, le Triton X-100 et un autre anionique, l'AOT. Afin de synthétiser les nanoparticules directement dans les gouttes de la microémulsion inverse, le mélange de deux microémulsions contenant chacune un des réactifs de la synthèse des ferrocyanures de cuivre a été utilisé. Ainsi, pour la synthèse à base de Triton X-100 :  $K_4Fe(CN)_6$  et  $Cu(NO_3)_2$  ont été mélangés et pour la synthèse avec de l'AOT :  $K_4Fe(CN)_6$  et  $Cu(AOT)_2$  ont été ajoutés. Puis la croissance de la silice est réalisée grâce au procédé sol-gel en milieu basique en présence du précurseur de silice, le TEOS.

La première voie de synthèse à base du tensioactif Triton X-100 a permis de mettre en évidence une séparation de phase entre la silice et les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Ce résultat n'était pas clairement identifiable lors de l'étude des microémulsions inverses grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles et à la méthode de simulation de Teubner et Strey. Cette méthode a permis de déterminer le rayon des gouttes d'eau qui est compris entre 0.5 à 3 nm selon le paramètre  $w$ , ainsi que la distance séparant deux gouttes qui varie entre 5 et 11 nm selon le  $w$ . A titre de précision, le paramètre  $w$  correspond au ratio molaire entre l'eau et le tensioactif soit la quantité d'eau dans le système. La microscopie électronique, quant à elle, a révélé la présence de deux types d'objets :

- des billes de silice parfaitement sphériques et homogènes en taille avec des rayons de l'ordre de 20 à 65 nm selon les paramètres de synthèse
- des particules cubiques de ferrocyanure de cuivre de 100 à 300 nm de côté selon les synthèses.

Ainsi il apparaît qu'une telle microémulsion inverse ne permet pas de stabiliser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à l'intérieur des gouttes à cause des grandes tailles et des formes observées. De plus, l'hydrolyse-condensation de la silice se réalise au contact des gouttes d'eau donc si les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre étaient dans les gouttes, deux types d'objets ne seraient pas présents. Ainsi, afin de créer un lien entre les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et la silice, un ligand de type aminosilicaté (APTES) est introduit. Cette molécule est intéressante car elle présente une amine qui peut se « lier » au ferrocyanure de cuivre et une partie silane qui permettra l'accroche de la coquille de silice. Cette synthèse a donné des résultats satisfaisants car un dépôt d'une fine couche de silice ( $\approx 7$  nm) a été observé autour des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre de grandes tailles (300 x 150 nm). Cependant, ces objets coexistent avec des nanoparticules sphériques de silice

de 6 nm de rayon, preuve que l'ajout d'APTES à la microémulsion n'est pas suffisante pour stabiliser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre à l'intérieur des gouttes.

Toujours dans le souci de créer un lien entre la silice et le ferrocyanure de cuivre, une autre voie a été envisagée. Il est apparu que le dépôt de silice sur des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre n'était pas favorisé par l'attraction électrostatique car ces deux matériaux sont tous deux chargés négativement en milieu basique. Ainsi un polyélectrolyte à base d'ammonium (PDDA) a été utilisé pour recouvrir les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre afin d'en modifier la charge, de négative à positive. Cette étape est réellement efficace mais il n'a pas été possible par la suite de faire croître de la silice autour de ces nanoparticules. Il est possible que l'ajout d'ammoniaque modifie l'environnement des nanoparticules ce qui a pour conséquence de changer encore une fois la charge des nanoparticules, de positive à négative. Cette synthèse n'a pas permis de former des nanoparticules cœur-coquille cependant le PDDA joue un rôle structurant sur les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. En effet, les nanoparticules synthétisées en présence de PDDA sont cubiques et homogènes en taille de l'ordre de 70 nm.

Un dernier type de synthèse à base de Triton X-100 a été testé pour améliorer la stabilité des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre au sein de la microémulsion à base de Triton X-100. Un tensioactif aminé (Ethomeen) a été ajouté au tensioactif Triton X-100 afin de stabiliser directement les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans les gouttes. Encore un fois, la fonction amine de l'Ethomeen est utilisée pour créer un lien avec les nanoparticules de ferrocyanures de cuivre. Après caractérisations et observations au microscope électronique, il est apparu que cet ajout n'améliorait pas la stabilité des ferrocyanures de cuivre au sein de la microémulsion car des billes de silice (50 à 100 nm de rayon) ont été observées à côté de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre (200 nm de côté).

Après ces différentes tentatives de synthèses et avec la conviction que le problème venait de la microémulsion elle-même, un autre tensioactif a été testé. Après quelques recherches, il est apparu que le tensioactif AOT (dioctyl sulfosuccinate de sodium) avait déjà été employé dans la synthèse de nanoparticules d'analogue du bleu de Prusse, famille dont fait partie le ferrocyanure de cuivre. Cette synthèse a donc été adaptée pour former des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre en modifiant le tensioactif AOT. En effet le sodium initialement présent est remplacé par du cuivre pour obtenir  $\text{Cu(AOT)}_2$  au lieu de  $\text{Na(AOT)}$ . Ici aussi, les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont formées par le mélange de deux microémulsions inverses contenant chacune un des réactifs, soit  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  et  $\text{Cu(AOT)}_2$  (Système C). La silice est synthétisée grâce au procédé sol-gel en milieu basique en présence de TEOS comme précurseur de silice.

De plus des systèmes servant de référence ont également été étudiés :

- Système A : une microémulsion à base de Na(AOT) seul pour former des particules de silice
- Système B : un mélange des tensioactifs (Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub>) pour former des particules de silice.

Les microémulsions inverses ont largement été étudiées grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles et grâce à un modèle cœur-coquille permettant de simuler les gouttes d'eau dans l'huile. Il est apparu que, quel que soit le système, les gouttes d'eau avait des rayons compris entre 0.5 et 2.5 nm selon le  $w$  ( $w=n(\text{eau})/n(\text{AOT})$ ). Ces valeurs restent proches de ce qui a pu être trouvé dans la littérature. De plus, lors de la synthèse de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, la microémulsion est modifiée avec l'apparition d'un facteur de structure à relier avec de l'agrégation sans que les tailles des gouttes ne soient modifiées (Système C). Ce résultat n'est pas observé en absence de nanoparticules de CuABP (Système A et B). Ainsi il est possible que les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre s'agrègent entre plusieurs gouttes. Au cours de la croissance de la silice (Système A, B et C), les spectres SAXS sont fortement modifiés avec l'apparition d'un nouveau facteur de forme sphérique relié à la formation de nanoparticules de silice. Les tailles de ces nanoparticules déterminées par SAXS sont de l'ordre de 4 à 12 nm de rayon selon le  $w$ .

La microscopie électronique a permis d'aller plus loin dans la caractérisation de la morphologie des nanoparticules toutefois, il est important de noter que les tailles obtenues en SAXS et celles mesurées en microscopie sont du même ordre de grandeur avec pour le TEM des rayons compris entre 5 et 10 nm. La microscopie réalisée sur les nanoparticules de silice (Système B) a révélé la présence de zones plus brillantes correspondant à du cuivre. Ainsi le cuivre amené par le tensioactif modifié se retrouve emprisonné à l'intérieur des nanoparticules de silice. Puis lors de l'observation des particules de silice synthétisées en présence du tensioactif Na(AOT) seul (Système A), les zones plus brillantes n'apparaissent pas car la synthèse ne contient pas de cuivre. En ce qui concerne la synthèse de nanoparticules cœur-coquille (Système C), la microscopie a révélé la présence de zones plus brillantes mais en moins grand nombre que dans la synthèse de particules de silice. Ce qui signifie que le cuivre a probablement été consommé pour former les nanoparticules de CuABP. Il est important de préciser que le réactif à base de cuivre est ajouté en excès pour rapport au  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , c'est pourquoi des zones brillantes correspondant au cuivre sont observées. La structure cœur-coquille est difficile à observer en microscopie électronique car le contraste électronique existant entre la silice et le ferrocyanures de cuivre est très faible. Ainsi il est possible d'augmenter ce contraste en adsorbant du césium dans le ferrocyanure de cuivre. Grâce à cela, il a été possible d'observer les plans réticulaires relatifs au ferrocyanure de cuivre dans les nanoparticules. D'autres techniques, telles que la spectroscopie EELS, a également permis de confirmer l'existence de nanoparticules de ferrocyanure de cuivre dans les nanoparticules cœur-coquille. Ainsi, des nanoparticules contenant des ferrocyanures de cuivre (de 2 à 5 nm) englobées dans de la silice probablement poreuse avec des tailles totales de 5 à 10 nm de rayon

ont été observées. Les mécanismes de formation des nanoparticules cœur-coquille sont complexes et font probablement intervenir une agglomération des gouttes. En effet la silice s'hydrolyse et polycondense au contact des gouttes formant un réseau entre plusieurs gouttes conduisant à une agrégation de ces dernières. Ce résultat explique pourquoi les nanoparticules finales ont des tailles beaucoup plus importantes que celles des gouttes présentes initialement dans la microémulsion inverse.

La dernière partie du manuscrit est consacrée aux premiers tests de sorption du césium par les nanoparticules cœur-coquille synthétisées d'après le protocole mis en place durant cette thèse à base d'AOT (Système C). Les premiers résultats sont encourageants avec des capacités de sorption de l'ordre de  $Q_{max}=125$  mg de césium par g de matériau composite sachant que les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules ont une capacité de 258 mg/g. A présent, il serait intéressant d'aller plus loin dans l'étude de la sorption du césium avec de tels nanomatériaux en utilisant peut être du césium radioactif. Ce type de test permettrait également d'étudier le comportement de la coquille de silice poreuse en présence de césium radioactif.

De plus, il serait important d'incorporer ces nanoparticules cœur-coquille dans des monolithes de silice macroporeux. Grâce à l'augmentation de la concentration en tensioactif AOT, la thématique des monolithes de silice fonctionnalisés avec des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre a été abordé dans le Chapitre 5 mais cela reste une étude à approfondir. D'autres voies de synthèses ont été envisagées dont l'utilisation d'une émulsion directe qui s'inspirerait du protocole de synthèse de monolithes de silice macroporeux cité par J. Causse. Il serait également possible d'utiliser les nanoparticules cœur-coquille pour stabiliser directement les émulsions appelées émulsions de Pickering. Il serait peut être également intéressant de voir si ce type de nanoparticules pourrait être utile à d'autres applications que celle de la décontamination du césium, par exemple en imageries médicales ou bien dans le domaine des capteurs.

# **Annexe A : Synthèses et techniques de caractérisations**



## TABLE DES MATIERES

<b>ANNEXE A : SYNTHESSES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS</b>	<b>267</b>
<b>I. PROTOCOLES DE SYNTHESE</b>	<b>271</b>
<b>I.1. Microémulsions inverses à base de Triton X-100</b>	<b>271</b>
I.1.1. Préparation d'une suspension colloïdale de $K_4Fe(CN)_6$ à 2 mM	272
I.1.2. Protocole de synthèse de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre-silice in situ	272
I.1.3. Synthèse avec le ligand polydiallyldimethyl ammonium (PDDA)	273
I.1.3.1. Synthèse en solution	274
I.1.3.2. Synthèse en microémulsion inverse	275
I.1.3.3. Synthèse in situ en microémulsion inverse	275
I.1.4. Synthèse avec le ligand aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	276
I.1.4.1. Synthèse en solution	276
I.1.4.2. Synthèse in situ en microémulsion inverse	276
I.1.5. Synthèse à l'aide d'un mélange de tensioactifs (TX-100 et Ethomeen C/25)	277
<b>I.2. Microémulsions inverses à base d'AOT</b>	<b>278</b>
I.2.1. Synthèse de nanoparticules de silice	278
I.2.2. Préparation du réactif $Cu(AOT)_2$	279
I.2.3. Préparation de nanoparticules de silice grâce à la microémulsion à base de $Na(AOT)/Cu(AOT)_2$	280
I.2.4. Préparation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et silice avec la microémulsion inverse à base de $Na(AOT)$ et $Cu(AOT)_2$	281
<b>I.3. Synthèse de monolithes</b>	<b>282</b>
<b>II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS</b>	<b>283</b>
<b>II.1. Caractérisation des microémulsions grâce à des méthodes de diffusion</b>	<b>283</b>
II.1.1. Diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles (DXPA ou Small Angle X-ray Scattering SAXS et DNPA ou Small Angle Neutron Scattering SANS) 14	284
II.1.1.1. Principe	284
II.1.1.1.1. Instruments	285
II.1.1.1.2. Traitement des données	286
II.1.1.1.3. Calculs des spectres SAXS	287
II.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL ou Dynamic Light Scattering DLS)	291
II.1.2.1. Principe	291
II.1.2.2. Instrument et mesures	292
<b>II.2. Caractérisation des nanoparticules formées</b>	<b>293</b>
	269

II.2.1. Caractérisations chimiques et structurales	293
II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)	293
II.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	294
II.2.1.3. Mesure du potentiel zêta	295
II.2.1.4. Adsorption-désorption d'azote	296
I.1.1. Caractérisations morphologiques	296
II.2.2.1. Microscope Electronique Environnemental à Balayage – Microscope Electronique en Transmission en mode Balayage (MEBE-STEM)	297
II.2.2.2. Microscope Electronique en Transmission - Transmission Electron Microscopy (MET ou TEM) et Haute Résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM)	297
II.2.2.3. Microscopes utilisés	299
II.2.2.4. Préparation des échantillons	299
<b>II.3. Sorption du césium par des nanoparticules</b>	<b>301</b>
II.3.1. Cinétiques de sorption	301
II.3.1.1. Théorie	301
II.3.1.2. Conditions expérimentales	301
II.3.2. Isothermes de sorption	302
II.3.2.1. Théorie	302
II.3.2.2. Conditions expérimentales	303
II.3.3. Instrument	303
<b>III. RAPPELS SUR LA NUCLEATION CROISSANCE DES NANOPARTICULES</b>	<b>304</b>
<b>III.1. Nucléation</b>	<b>304</b>
III.1.1. Théorie classique nucléation homogène	305
<b>III.2. Croissance-mûrissement</b>	<b>307</b>
III.2.1. Croissance homogène contrôlée par la diffusion	307
III.2.2. Croissance homogène contrôlée par des processus de surface	308
<b>IV. CALCULS SUPPLEMENTAIRES</b>	<b>310</b>
<b>IV.1. Calcul de la quantité d'APTES</b>	<b>310</b>
<b>IV.2. Calcul du pH</b>	<b>311</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>313</b>

Ce chapitre regroupe des différents protocoles de synthèses employés dans cette thèse que ce soient à partir d'une microémulsion à base de Triton X-100 ou d'AOT ainsi que les techniques de caractérisations mises en œuvre.

## I. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

Cette première partie regroupe les protocoles de synthèse des nanoparticules CuABP, SiO<sub>2</sub> et CuABP@SiO<sub>2</sub> à partir d'une microémulsion inverse. La première sous-partie est consacrée aux synthèses réalisées à partir d'une microémulsion à base de Triton X-100 et la deuxième sous-partie à base d'AOT. Les composés utilisés dans ce manuscrit sans décrit dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Récapitulatif des composés utilisés dans le manuscrit.

Nom usuel	Nom	Formule
Ammoniaque	Solution d'hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH
AOT	Sel de sodium Bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NaO <sub>7</sub> S
APTES	(3-aminopropyl)triéthoxysilane	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si
Cyclohexane	Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
DMSO	Diméthyle sulfoxyde	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO
Ethanol	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Ethomeen C25	Polyoxyéthylène cocoalkylamines (15)	C <sub>42</sub> O <sub>30</sub> NH <sub>147</sub>
Ferrocyanure de potassium		K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
Hexanol	Hexan-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
Isooctane	2,2,4-triméthylpentane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Fluorure de sodium		NaF
Nitrate de césium		Cs(NO <sub>3</sub> )
Nitrate de cuivre		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Nitrate de sodium		Na(NO <sub>3</sub> )
PDDA 20 wt. % H <sub>2</sub> O	Poly diallyldiméthylammonium chloride	(C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NCl) <sub>n</sub>
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si
Triton X-100 (TX-100)	4-(1,1,3,3-Tetraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10.5</sub>

### I.1. Microémulsions inverses à base de Triton X-100

Nous nous sommes basés sur les travaux de Wang et al.<sup>1</sup> qui proposent la synthèse de nanoparticules de ZnO enrobées de silice à l'aide d'une microémulsion inverse à base de Triton X-100 formée de 1.77 g de Triton X-100, de 7.5 mL de cyclohexane, de 1.8 mL d'hexanol en tant que co-tensioactif et de 480 µL d'une suspension colloïdale de nanoparticules de ZnO stabilisées avec du PVP (polyvinylpyrrolidone) à 2 mM. Par ailleurs cette formulation de microémulsion inverse à partir de TX100 est retrouvée dans différentes publications<sup>1, 2 et 3</sup>. En revanche contrairement à ce qui a été fait dans le cadre de cette thèse, la synthèse des nanoparticules n'est pas réalisée in situ dans la

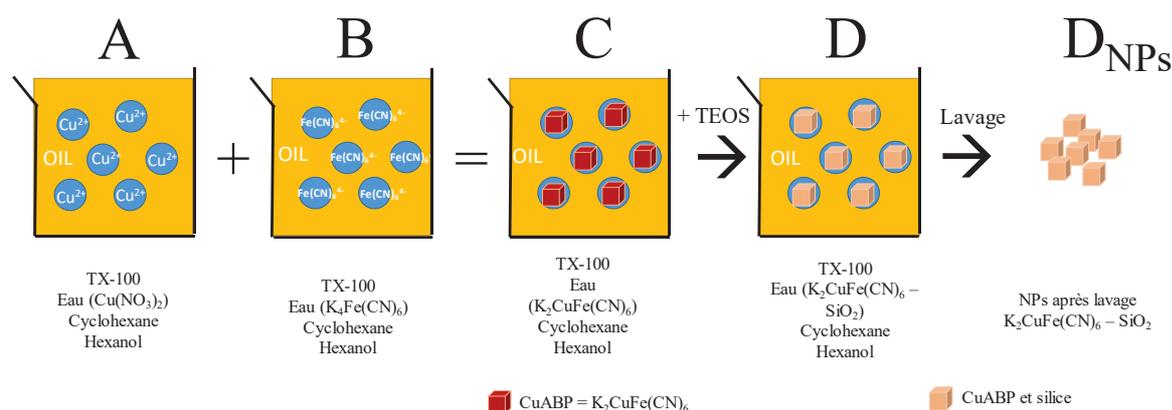
microémulsion. En effet, la microémulsion est utilisée en tant que « template » pour la formation des nanoparticules de type cœur-coquille. Ainsi des nanoparticules préformées de ZnO mesurant 4.6 nm et stabilisées à l'aide de PVP (polyvinylpyrrolidone) sont directement utilisées dans la microémulsion. Le procédé sol-gel est réalisé en catalyse basique avec l'ajout de 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 29.4% et de 100  $\mu\text{L}$  de TEOS (tetraéthoxyorthosilane) en tant que précurseur de silice. Le mélange est laissé à réagir pendant 48h afin que les réactions d'hydrolyse condensation aient lieu. Nous nous sommes librement inspirés de cette synthèse pour former les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre entourées de silice. Puis l'ajout de ligands, tels que le PDDA et l'APTES, ont été testés pour améliorer l'accroche de la silice sur les NPs CuABP. Un dernier essai a été réalisé en ajoutant un tensioactif aminé, appelé Ethomeen, afin d'améliorer la stabilité des NPs CuABP dans la microémulsion.

### I.1.1. Préparation d'une suspension colloïdale de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 2 mM<sup>4</sup>

Les particules de ferrocyanure de cuivre sont formées par l'ajout rapide de 400 mL d'une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à  $7.76 \cdot 10^{-2}$  M dans 400 mL d'une solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à 0.10 M sous vive agitation. Instantanément, un précipité rouge foncé est formé. Puis la solution est centrifugée afin d'éliminer les réactifs en excès et le solide récupéré est redispersé dans l'eau afin d'obtenir une suspension colloïdale à 8 g/L ou  $2.3 \cdot 10^{-2}$  M. Cette méthode de synthèse permet de préparer une grande quantité de suspension colloïdale à une concentration donnée. Afin d'ajouter cette suspension à une microémulsion inverse, la suspension colloïdale préparée précédemment est diluée dix fois pour être à une concentration en Analogue du Bleu de Prusse de  $2.3 \cdot 10^{-3}$  M.

### I.1.2. Protocole de synthèse de nanoparticules de ferrocyanures de cuivre-silice in situ

Figure 140 : Schéma de la synthèse dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100.



Deux microémulsions sont préparées contenant chacune les réactifs nécessaires à la synthèse des nanoparticules d'ABP, à savoir  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . La microémulsion A est formée de 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 1.7 g de TX-100 et d'un volume d'eau ( $V_{\text{eau}}$ ) de X  $\mu\text{L}$  (Tableau 39) dépendant du w d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) de concentrations variables 19

et 1.9 mM. Certaines synthèses ont été réalisées sans ajouter les réactifs en présence seulement d'eau afin d'étudier des systèmes simplifiés.

**Tableau 39 : Volume d'eau ajouté dans 7.5 mL de cyclohexane/ 1.8 mL d'hexanol et 1.7 g de TX-100.**

w	1.22	2.43	4.87	9.73	14.60
Veau X $\mu$ L	60	120	240	480	720

De plus, la variation de  $w=[\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$  relatif au volume d'eau introduit et donc à la taille des gouttes au sein de la microémulsion a été étudiée avec  $w$  allant de 1.22 à 14.60. La microémulsion B contenant l'autre réactif suit la même logique avec 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 1.7 g de TX-100 et X  $\mu$ L, selon le  $w$ , d'une solution de ferrocyanure de potassium ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) de concentrations variables 25 et 2.5 mM ou d'eau. Puis la microémulsion A est ajoutée rapidement à la microémulsion B sous agitation ultrasonore selon le rapport molaire  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=0.78$ . Très rapidement la microémulsion résultante, appelée C, se colore en rose signe que la réaction de formation des ferrocyanures de cuivre a bien eu lieu.

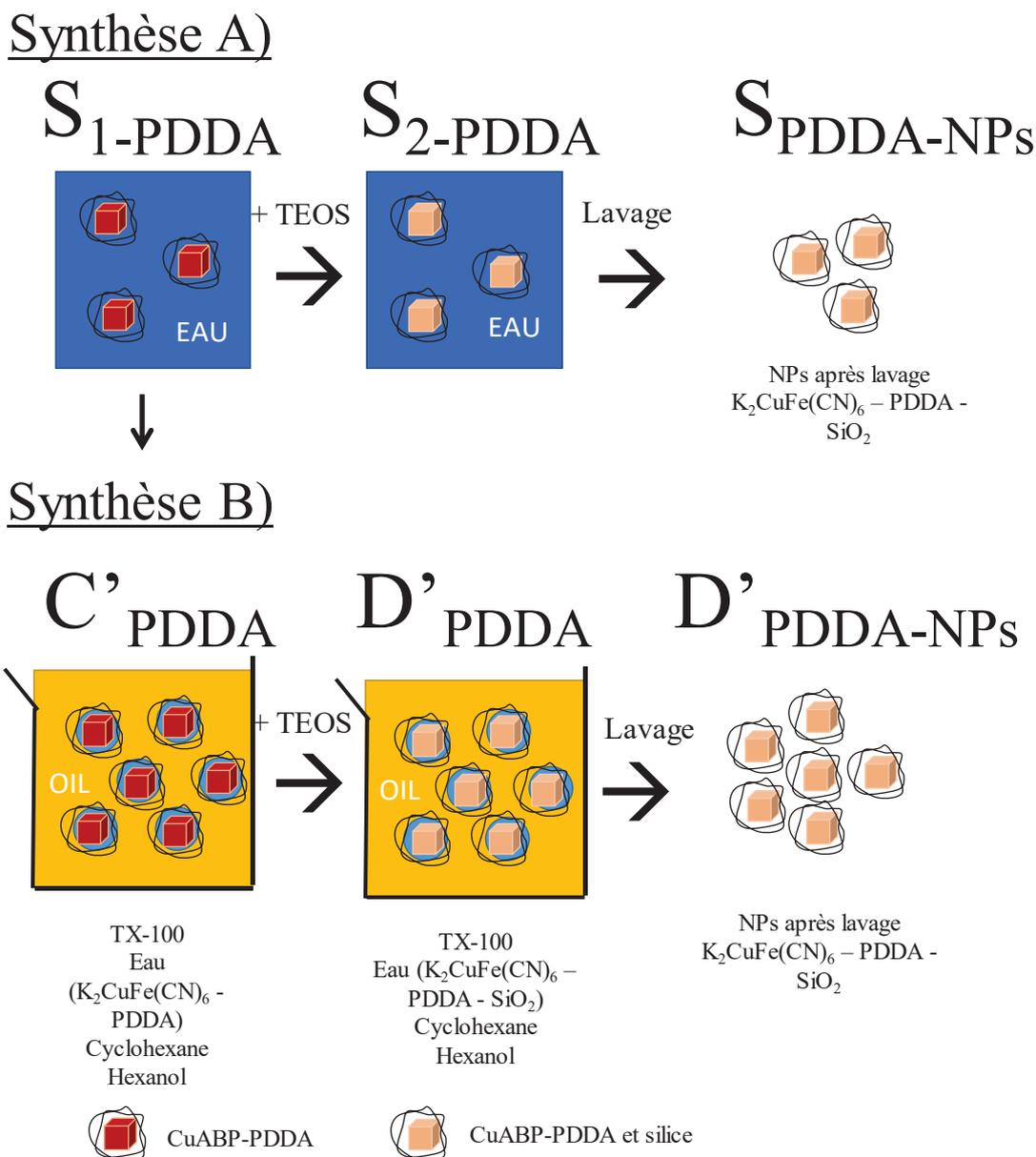
Afin de réaliser le procédé sol-gel, 60  $\mu$ L d'ammoniaque à 25 %, ou 0.25 % selon les synthèses, sont ensuite ajoutés au mélange sous agitation. Dans le cas où la solution d'ammoniaque est fortement diluée (0.25 %), 10  $\mu$ L de NaF à 8 g/L sont ajoutés afin de favoriser la polycondensation du précurseur de silice. Puis, 100  $\mu$ L de TEOS sont ajoutés au système. Au bout de 48h de réaction, les nanoparticules formées sont récupérées grâce à la centrifugation (4500 rpm pendant 10 min) et au lavage et à la redispersion dans l'éthanol. Ce cycle peut être répété deux ou trois fois pour éliminer le maximum de tensioactifs. La réaction est réalisée à température ambiante.

### I.1.3. Synthèse avec le ligand polydiallyldimethyl ammonium (PDDA)

Pour cette synthèse, nous nous sommes inspirés des travaux de Hang et al.<sup>5</sup> et de Mayer et al.<sup>6</sup> qui proposent d'utiliser le PDDA pour recouvrir de silice des nanoparticules d'or ou des nanoparticules CuABP.

## I.1.3.1. Synthèse en solution

Figure 141 : Schéma de synthèse des nanoparticules à base de PDDA.



Dans un premier temps, des tests en solution et non dans une microémulsion inverse comme vu précédemment ont été effectués (Figure 141, Synthèse A). Pour réaliser cette synthèse, une solution de PDDA à 0.085% wt. ou 0.170% wt. a été réalisée dans laquelle nous avons ajouté goutte-à-goutte un même volume d'une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  à 1 mM. Un même volume d'une solution de  $Cu(NO_3)_2$  à 1.5 mM est alors ajouté au mélange précédent à l'aide d'un pousse seringue (18 mL/h). Quand les différents ajouts sont terminés, le mélange est agité vigoureusement à l'aide d'un barreau aimanté jusqu'à l'apparition de la couleur rose/violette caractéristique des ferrocyanures de cuivre, et l'agitation est poursuivie généralement toute une nuit. Les nanoparticules ainsi formées sont centrifugées et lavées pour éliminer l'excès de PDDA puis redispersées dans de l'eau déionisée. Ce

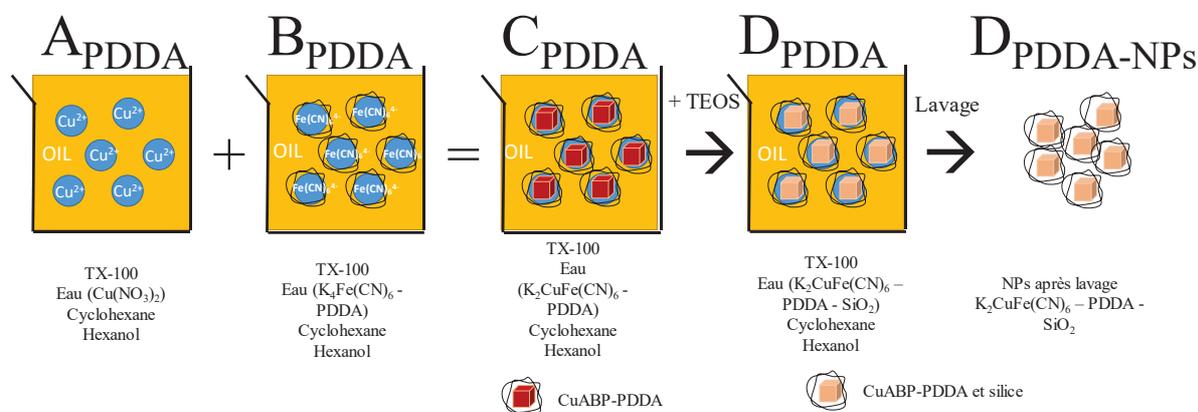
mélange est alors placé sous une lampe UV ( $\lambda=256$  nm) pendant 30 min à 1h. Pour former la silice autour des nanoparticules, un mélange de 0.1 mM  $\text{NH}_4\text{OH}$ /8.7 mL propan-2-ol (pH=10) et de X mL TEOS/1.2 mL propan-2-ol est ajouté. Les quantités de TEOS ajoutées sont :  $X= 0.120, 0.240, 0.360, 0.480$  mL. Deux paramètres susceptibles de varier au cours des différentes synthèses sont alors définis :  $v=(V_{\text{TEOS}}/V_{\text{propan-2-ol}}) \times 100$  et  $n=n_{\text{TEOS}}/n_{\text{CuABP}}$ .

### I.1.3.2. Synthèse en microémulsion inverse

Des expériences de croissance de la silice par la voie « microémulsion inverse » ont été réalisées (voir précédemment avec le TX-100<sup>1</sup>, I.1.2.) sur des nanoparticules CuABP-PDDA préparées en solution (voir I.1.3.1. ci-dessus) avec  $[\text{CuABP}]=1.33.10^{-4}$  mol/L (Figure 141, Synthèse B). Une microémulsion à  $w=9.73$  est préparée en mélangeant 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 1.7 g de TX-100 et 480  $\mu\text{L}$  d'une solution contenant les NPs CuABP-PDDA à  $1.33.10^{-4}$  mol/L. L'ensemble des ajouts se fait dans un bain à ultrasons afin d'homogénéiser le tout et d'obtenir une microémulsion inverse. Puis, 60  $\mu\text{L}$  d'ammoniaque,  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 0.25 % sont ajoutés suivi de 100  $\mu\text{L}$  de TEOS. Le mélange réagit pendant 48h avant que les particules ne soient récupérées par des cycles de centrifugation/lavage et une redispersion dans l'eau.

### I.1.3.3. Synthèse in situ en microémulsion inverse

Figure 142 : Synthèse in-situ des nanoparticules CuABP-silice dans une microémulsion à base de Triton X-100 et de PDDA.



Les derniers tests effectués sur cette synthèse à base de PDDA ont consisté à synthétiser les NPs CuABP et à les recouvrir de PDDA directement dans une microémulsion inverse à base de Triton X-100 puis de faire croître une coquille de silice grâce au procédé sol-gel (Figure 142, Synthèse C). Pour réaliser cette synthèse, une solution de PDDA à 0.170% wt., une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à 3 mM et une solution de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à 2 mM ont été préparées. Puis, la microémulsion est élaborée en ajoutant 3.55 g de TX-100, 3.6 mL d'hexanol et 15 mL de cyclohexane. A cette microémulsion sont ajoutés successivement 320  $\mu\text{L}$  d'une solution de PDDA à 0.170% wt, puis goutte à goutte 320  $\mu\text{L}$  de

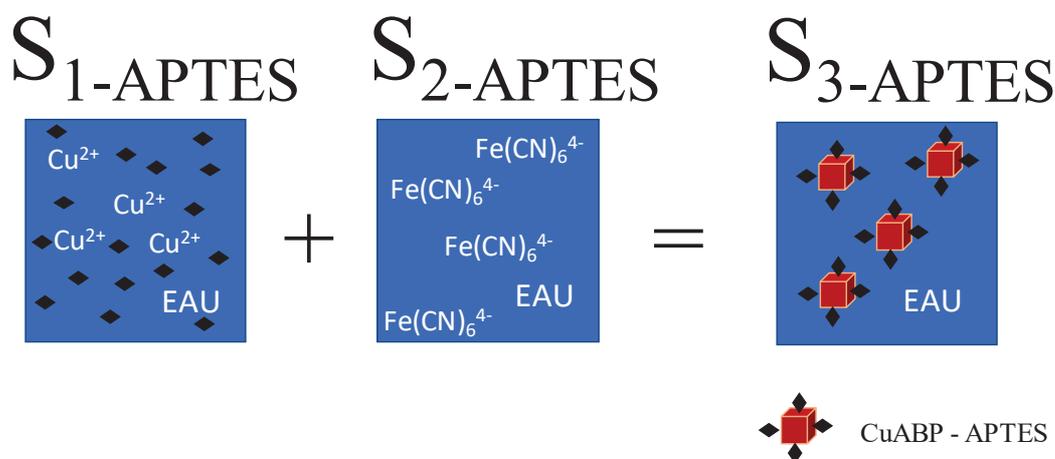
$K_4Fe(CN)_6$  (2 mM) et finalement 320  $\mu$ L de  $Cu(NO_3)_2$  (3 mM) à l'aide du pousse seringue (18 mL/h). Quand les différents ajouts sont terminés, le mélange est agité vigoureusement à l'aide d'un barreau aimanté jusqu'à l'apparition de la couleur rose/violette caractéristique des ferrocyanures de cuivre.

#### I.1.4. Synthèse avec le ligand aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

Afin de faciliter l'accroche de la silice sur des nanoparticules, il est possible d'ajouter un agent de couplage de type aminosilane <sup>7, 8, 9 et 10</sup>.

##### I.1.4.1. Synthèse en solution

Figure 143 : Synthèse en solution des nanoparticules CuABP en présence d'APTES.

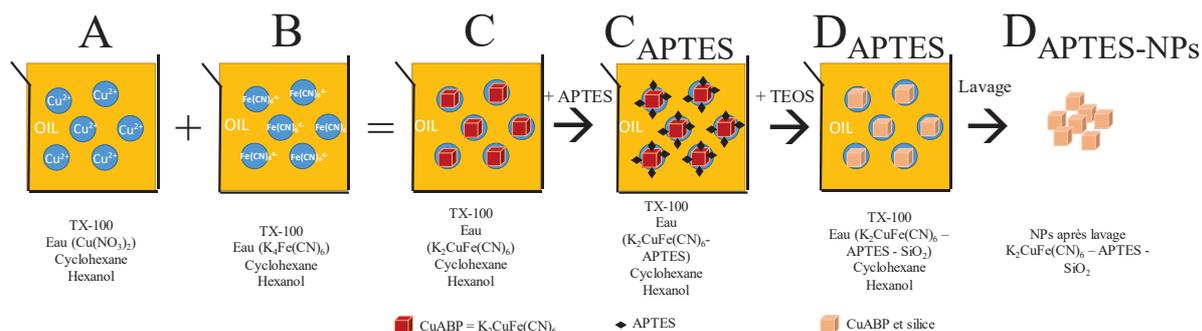


Un volume donné V d'APTES est ajouté à une solution de  $Cu(NO_3)_2$  à 1.9 mM. Le volume d'APTES est ajusté selon le paramètre k qui est le rapport molaire entre l'APTES et CuABP. Plusieurs k ont été testés dont  $k=0.1$  ; 1 et 10.

##### I.1.4.2. Synthèse in situ en microémulsion inverse

La synthèse des nanoparticules de ferrocyanures de cuivre est réalisée de la même manière que dans la partie I.1.2. avec une microémulsion inverse à base de TX-100 (voir Figure 144).

Figure 144 : Synthèse des nanoparticules CuABP-silice avec une microémulsion à base de Triton X-100 et d'APTES.



Deux microémulsions sont préparées contenant chacune les réactifs nécessaires à la synthèse des nanoparticules d'ABP, à savoir  $K_4Fe(CN)_6$  et  $Cu(NO_3)_2$ . La microémulsion A est formée de 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 1.7 g de TX-100 et d'une quantité (Veau) X  $\mu L$  (Tableau 39) dépendant du w d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre ( $Cu(NO_3)_2$ ) de concentrations variables 19 et 1.9 mM.

De plus, la variation de  $w=[\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$  relatif au volume d'eau introduit et donc à la taille des gouttes au sein de la microémulsion a été étudiée avec w allant de 1.22 à 14.60. La microémulsion B contenant l'autre réactif suit la même logique avec 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 1.7 g de TX-100 et X  $\mu L$ , selon le w, d'une solution de ferrocyanure de potassium ( $K_4Fe(CN)_6$ ) de concentrations variables 25 et 2.5 mM. Puis la microémulsion A est ajoutée rapidement à la microémulsion B sous agitation ultrasonore selon le rapport molaire  $n_{Cu}/n_{Fe}=0.78$ . Très rapidement la microémulsion résultante, appelée C, se colore en rose signe que la réaction de formation des ferrocyanures de cuivre a bien eu lieu. A cette microémulsion C, un volume V (20  $\mu L$  pour  $w=9.73$  et 10  $\mu L$  pour  $w=4.87$ ) d'une solution d'APTES est ajouté tel que  $k=0.1$  avec k, le rapport molaire entre l'APTES et CuABP

Afin de réaliser le procédé sol-gel, 60  $\mu L$  d'ammoniaque à 25 %, ou 0.25 % selon les synthèses, sont ajoutés au mélange sous agitation. Dans le cas où la solution d'ammoniaque est fortement diluée (0.25 %), 10  $\mu L$  de NaF à 8 g/L sont ajoutés afin de favoriser l'hydrolyse du précurseur de silice. Ensuite, 100  $\mu L$  de TEOS sont ajoutés au système. Au bout de 48h de réaction, les nanoparticules formées sont récupérées grâce à la centrifugation (4500 rpm pendant 10 min), au lavage et à la redispersion dans l'éthanol. Ce cycle peut être répété deux ou trois fois pour éliminer le maximum de résidus de tensioactifs. La réaction est réalisée à température ambiante.

#### I.1.5. Synthèse à l'aide d'un mélange de tensioactifs (TX-100 et Ethomeen C/25)

Dans cette synthèse, la moitié du tensioactif TX-100 (en mol) est remplacée par de l'Ethomeen C/25. Par exemple : 0.90 g de TX-100, 1.18 g d'Ethomeen, 1.8 mL d'hexanol et 7.5 mL de cyclohexane sont mélangés pour donner la base de la microémulsion inverse. Ainsi deux microémulsions sont préparées contenant chacune les réactifs nécessaires à la synthèse des nanoparticules d'ABP, à savoir  $K_4Fe(CN)_6$  et  $Cu(NO_3)_2$ . La microémulsion A est formée de 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 0.90 g de TX-100/1.18 g d'Ethomeen et 480  $\mu L$  d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre ( $Cu(NO_3)_2$ ) de concentration 5 mM ou d'eau.

De plus, la variation de  $w=[\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$  relatif au volume d'eau introduit et donc à la taille des gouttes au sein de la microémulsion a été étudiée avec w allant de 1.22 à 14.60. La microémulsion B contenant l'autre réactif suit la même logique avec 7.5 mL de cyclohexane, 1.8 mL d'hexanol, 0.90 g de TX-100/1.18 g d'Ethomeen et 480  $\mu L$  d'une solution de ferrocyanure de potassium ( $K_4Fe(CN)_6$ ) de concentration 6.25 mM ou d'eau. Puis la microémulsion A est ajoutée rapidement à la microémulsion

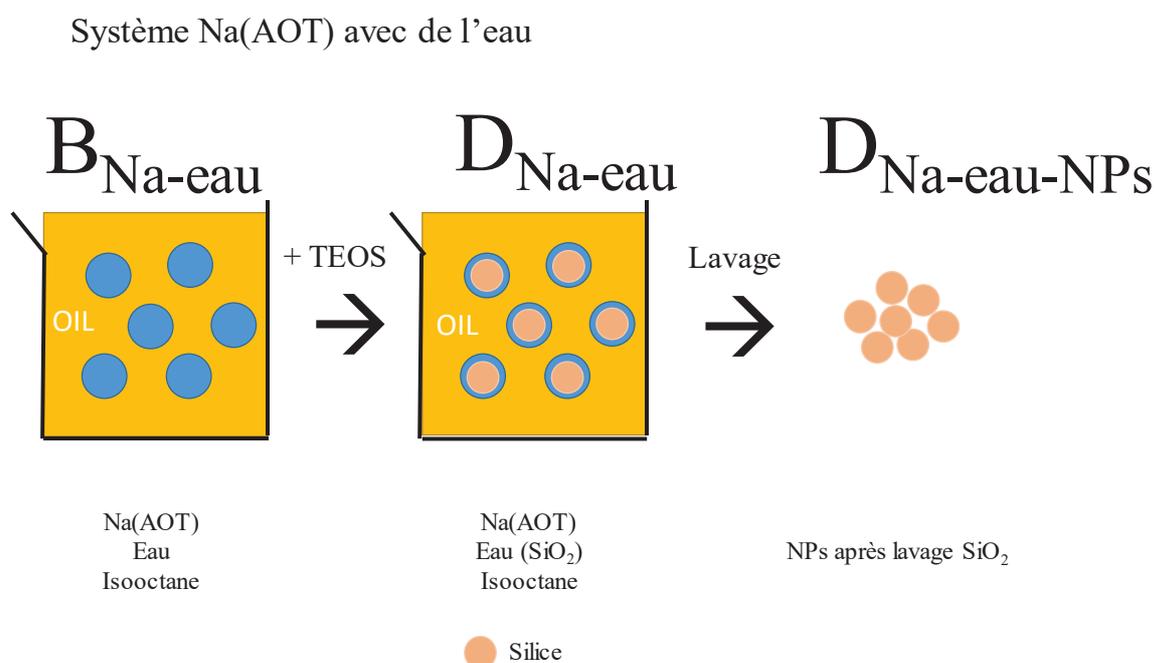
B sous agitation ultrasonore selon le rapport molaire  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=0.78$ . Très rapidement la microémulsion résultante, appelée C, se colore en rose signe que la réaction de formation des ferrocyanures de cuivre a bien eu lieu. A cette microémulsion C, soit 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 % sont ajoutés pour obtenir un pH de 11, soit aucune base n'est ajoutée et le milieu reste neutre ou faiblement basique. Sur les synthèses où une base a été ajoutée, 100  $\mu\text{L}$  de TEOS sont ajoutés afin de former de la silice grâce au procédé sol-gel. Au bout de 48h de réaction, les nanoparticules formées sont récupérées grâce à la centrifugation (4500 rpm pendant 10 min), au lavage et à la redispersion dans l'éthanol. Ce cycle peut être répété deux ou trois fois pour éliminer le maximum de tensioactifs. La réaction est réalisée à température ambiante.

## I.2. Microémulsions inverses à base d'AOT

Les synthèses présentées ici sont inspirées des travaux de S. Vaucher et al.<sup>11, 12</sup> qui présentent la synthèse de nanoparticules d'Analogue du Bleu de Prusse via une microémulsion à base d'AOT. L'intérêt de cette synthèse réside dans le fait que le tensioactif de base AOT est modifié afin de remplacer le sodium initialement présent par du cuivre. Ce cuivre servira directement à la synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Dans un premier temps, la préparation de nanoparticules de silice avec le système Na(AOT) est présentée. Puis, la synthèse du réactif  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  est décrite, suivie de la synthèse de nanoparticules Cu- $\text{SiO}_2$ . Finalement, la formation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et des nanoparticules cœur-coquille est exposée.

### I.2.1. Synthèse de nanoparticules de silice

Figure 145 ; Synthèse de nanoparticules de silice avec une microémulsion à base de Na(AOT).

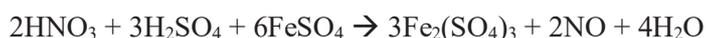


La synthèse des nanoparticules de silice est réalisée dans une microémulsion inverse à base de Na(AOT) à 0.1 M dans l'isooctane et d'une petite quantité d'eau déionisée selon le w (w=5, 10 et 20) (voir Figure 145). Les différents ajouts se font dans un bain à ultrasons afin de bien homogénéiser le mélange. Puis, une faible quantité de NH<sub>4</sub>OH à 2.5 % est introduite pour faciliter le procédé sol-gel. Typiquement, le volume d'ammoniaque ajouté correspond à 10% du volume d'eau ajouté à l'étape précédente. Un certain volume de TEOS est ensuite ajouté au mélange précédant selon h, le rapport molaire entre l'eau et le TEOS avec h=4.3 ; 18.5 et 60. Le procédé sol-gel en milieu basique réagit pendant 48h avant la récupération des nanoparticules. Afin de déstabiliser la microémulsion pour récupérer les nanoparticules, un mélange composé de 5 mL DMSO/ 10 mL d'éthanol est ajouté avec généralement le volume d'éthanol égal au volume de la microémulsion inverse. Il s'ensuit plusieurs cycles de centrifugation (4500 rpm, 20 min), puis récupération des nanoparticules après élimination du surnageant et redispersion dans l'éthanol. Ces étapes sont habituellement répétées trois fois. Les nanoparticules sont récupérées après évaporation totale de l'éthanol à l'air libre.

### I.2.2. Préparation du réactif Cu(AOT)<sub>2</sub>

Le protocole de modification du tensioactif AOT en remplaçant le contre ion Na<sup>+</sup> par d'autres ions (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>) est tiré des travaux de J. Eastoe<sup>13</sup>. Une solution aqueuse de 250 mL, saturée en Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est préparée. Le volume d'eau a tendance à augmenter du fait que les composés soient déjà hydratés. Il s'agit de filtrer sur Büchner la solution obtenue et d'y ajouter 125 mL d'une solution de Na(AOT) dans l'éthanol absolu à 1.0 mol/L. La filtration permet d'éliminer certaines impuretés. Après addition de 50 mL de diethyl ether, le mélange forme deux phases. La phase supérieure correspond à Cu(AOT)<sub>2</sub> .nH<sub>2</sub>O dans le diethyl ether et la phase inférieure à la phase aqueuse contenant NaNO<sub>3</sub> et l'excès de Cu<sup>2+</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La phase aqueuse est éliminée et le mélange est lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse ne contienne plus de nitrates ou que la couleur bleue, dans le cas du cuivre, disparaisse. Le test du « brown ring » peut être effectué pour déterminer s'il reste des nitrates en solution. Typiquement, une petite quantité de sulfate de fer (II) est ajoutée à la solution suivie d'un petit volume d'acide sulfurique concentré. Un cercle marron se forme en présence de nitrates. Les réactions ayant lieu dans le système sont les suivantes :

- La réduction des nitrates par l'ion fer (II) qui s'oxyde en fer (III).



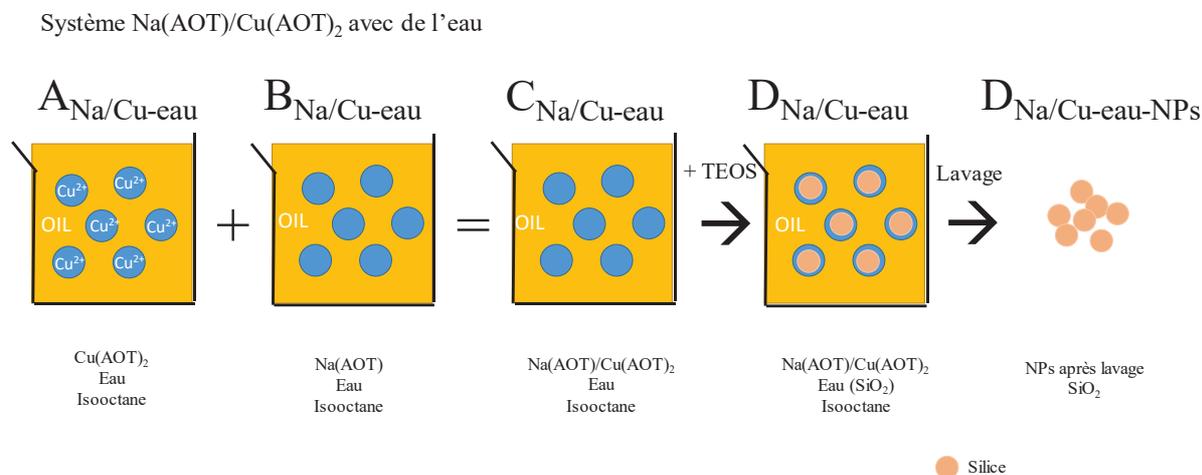
- Puis la formation d'un complexe nitrosonium où NO est réduit en NO<sup>-</sup>.



La phase organique supérieure contenant Cu(AOT)<sub>2</sub> est évaporée à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'une pâte bleue. Le mélange est placé sous vide à 35°C pendant au moins 24h pour éliminer l'eau. Le produit Cu(AOT)<sub>2</sub> se conserve dans un flacon pour éviter qu'il se réhydrate.

### I.2.3. Préparation de nanoparticules de silice grâce à la microémulsion à base de Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub>

Figure 146 : Synthèse de nanoparticules de silice via une microémulsion à base de Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub>.



La synthèse des nanoparticules de silice est présentée à la Figure 146. Deux microémulsions, ANa/Cu-eau et BNa/Cu-eau sont préparées pour donner, après mélange, la microémulsion CNa/Cu-eau. La microémulsion A contient le tensioactif Cu(AOT)<sub>2</sub> et la microémulsion B le tensioactif Na(AOT). La quantité d'eau peut varier au sein de la microémulsion et cela est quantifiée grâce à  $w$ , le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif,  $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{tensioactif}]$ . Ce paramètre est compris entre 5 et 30. La microémulsion A et la microémulsion B sont mélangées pour obtenir la microémulsion C avec le  $w(\text{A})=[\text{eau}]/[\text{Cu}(\text{AOT})_2]$  de la microémulsion A et le  $w(\text{B})=[\text{eau}]/[\text{Na}(\text{AOT})]$  de la microémulsion B; égaux,  $w(\text{A})=w(\text{B})$ .

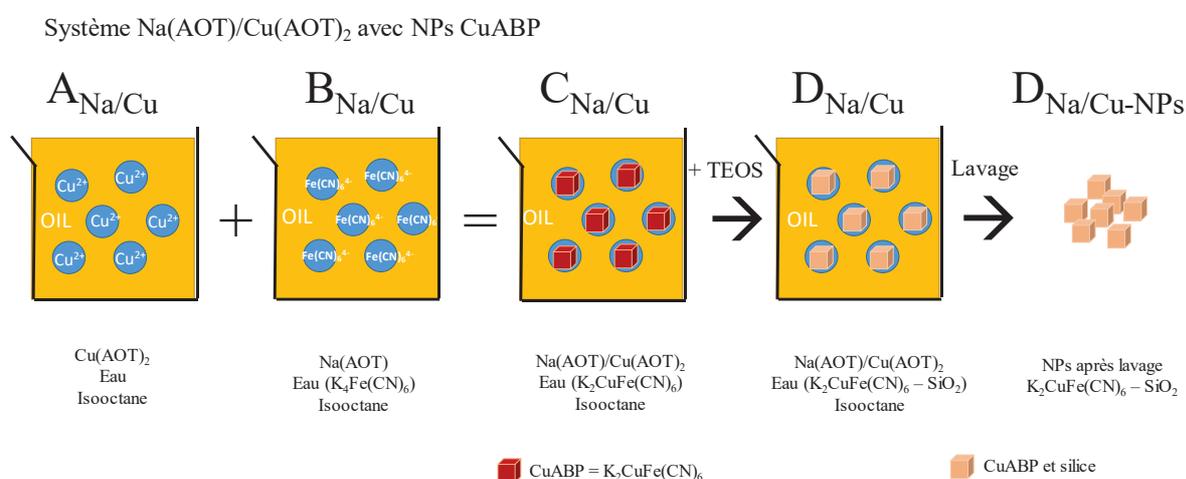
La microémulsion A contient Cu(AOT)<sub>2</sub> à une concentration de 0.044 M dans l'isooctane avec de faibles quantités d'eau selon  $w(\text{A})=5, 10, 20$  et 30. La microémulsion B est formée de Na(AOT) à une concentration de 0.1 M dans l'isooctane et d'une solution aqueuse dont le volume est ajusté suivant  $w(\text{B})=5, 10, 20$  et 30. Un volume donné de la microémulsion A est ajouté à la microémulsion B selon le rapport  $x=V(\text{microémulsion A})/V(\text{eau dans la microémulsion B})$  avec  $x=1.51$ . Le mélange des microémulsions A et B donne la microémulsion C avec  $w(\text{C})=[\text{eau}]/[\text{AOT}]=\varphi(\text{A})(w(\text{A})/2)+\varphi(\text{B})w(\text{B})$  où  $\varphi(\text{A})$  est la fraction volumique de la microémulsion A dans la microémulsion C et  $\varphi(\text{B})$  la fraction volumique de la microémulsion B dans la microémulsion C ( $\varphi(\text{A})=V(\text{A})/V(\text{C})$  et  $\varphi(\text{B})=V(\text{B})/V(\text{C})$  avec  $V(\text{C})=V(\text{A})+V(\text{B})$ ). Le volume de microémulsion A ajouté à la microémulsion B est très faible ainsi  $w(\text{C})\approx w(\text{B})$ . Les différents ajouts se font dans un bain à ultrasons afin de bien homogénéiser les microémulsions.

Puis, le procédé sol-gel en milieu basique est réalisé avec l'ajout d'un certain volume d'ammoniaque (2.5 %). Ce volume est adapté suivant le volume d'eau dans la microémulsion avec généralement  $V(\text{NH}_4\text{OH})=0.10*V(\text{eau ajoutée dans la microémulsion C})$ . Puis le précurseur de silice, TEOS, est ajouté selon le facteur  $h$  qui est le rapport molaire entre l'eau et le TEOS ( $h=n(\text{eau})/n(\text{SiO}_2)$ ). Trois

valeurs de  $h$  ont été choisies,  $h=4.3, 18.5$  et  $60$ . Au bout de 48h de réaction, la microémulsion peut être déstabilisée à l'aide d'un mélange 5 mL DMSO/ 10 mL d'éthanol. Généralement le volume d'éthanol dans le mélange de déstabilisation est égal au volume de la microémulsion C. La récupération des nanoparticules s'effectue après plusieurs cycles de centrifugation (4500 rpm, 20 min) où le surnageant est éliminé et les nanoparticules redispersées dans l'éthanol. Les étapes de centrifugation/lavage sont habituellement répétées trois fois. Les nanoparticules solides sont récupérées après évaporation totale de l'éthanol à l'air libre.

#### I.2.4. Préparation des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et silice avec la microémulsion inverse à base de Na(AOT) et Cu(AOT)<sub>2</sub>

Figure 147 : Synthèse des nanoparticules CuABP-silice grâce à une microémulsion à base de Na(AOT)/Cu(AOT)<sub>2</sub>



La synthèse des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre, présentée à la Figure 147, est réalisée à partir de deux microémulsions : la microémulsion A contient de l'eau et le tensioactif à base de cuivre Cu(AOT)<sub>2</sub> et la microémulsion B le ferrocyanure (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) avec le tensioactif Na(AOT). La quantité d'eau peut varier au sein de la microémulsion et cela est quantifié grâce au  $w$  qui est le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif,  $w=[H_2O]/[AOT]$ . Ce paramètre est compris entre 5 et 30 dans les microémulsions. La microémulsion A et la microémulsion B sont mélangées pour obtenir la microémulsion C avec le  $w(A)=[eau]/[Cu(AOT)_2]$  de la microémulsion A et le  $w(B)=[eau]/[Na(AOT)]$  de la microémulsion B égaux :  **$w(A)=w(B)$** .

La microémulsion A contient Cu(AOT)<sub>2</sub> à une concentration de 0.044 M dans l'isooctane avec de faibles quantités d'eau selon  $w(A)=5, 10, 20$  et  $30$ . La microémulsion B est formée de Na(AOT) à une concentration de 0.1 M dans l'isooctane et d'une solution de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> à 0.05 M ou 0.1 M dont le volume est ajusté suivant  $w(B)=5, 10, 20$  et  $30$ . Pour chaque valeur de  $w$ , le volume de la microémulsion A à base de Cu(AOT)<sub>2</sub> ajoutée à la microémulsion B est ajusté pour garder constant le rapport molaire  $n(Cu)/n(Fe)=4/3$ . Le mélange des microémulsions A et B donne la microémulsion C avec  $w(C)=[eau]/[AOT]=\phi(A)(w(A)/2)+\phi(B)w(B)$  où  $\phi(A)$  est la fraction volumique de la microémulsion A dans la microémulsion C et  $\phi(B)$  la fraction volumique de la microémulsion B dans

la microémulsion C ( $\varphi(A)=V(A)/V(C)$  et  $\varphi(B)=V(B)/V(C)$  avec  $V(C)=V(A)+V(B)$ ). Le volume de microémulsion A ajouté à la microémulsion B est très faible ainsi  $w(C)\approx w(B)$ . Les différents ajouts se font dans un bain à ultrasons afin de bien homogénéiser les microémulsions.

Le procédé sol-gel est réalisé en milieu basique avec l'ajout d'un certain volume d'ammoniaque (2.5 %). Ce volume est adapté suivant le volume d'eau dans la microémulsion avec généralement  $V(NH_4OH)=0.10*V(\text{eau ajouté dans la microémulsion C})$ . Puis le précurseur de silice, TEOS, est ajouté selon le facteur h qui est le rapport molaire entre l'eau et le TEOS ( $h=n(\text{eau})/n(\text{SiO}_2)$ ). Trois valeurs de h ont été choisies,  $h=4.3, 18.5$  et  $60$ . Au bout de 48h de réaction, la microémulsion peut être déstabilisée à l'aide d'un mélange 5 mL DMSO/ 10 mL d'éthanol. Généralement le volume d'éthanol dans le mélange de déstabilisation est égal au volume de la microémulsion C. La récupération des nanoparticules s'effectue après plusieurs cycles de centrifugation (4500 rpm, 20 min) où le surnageant est éliminé et les nanoparticules redispersées dans l'éthanol. Les étapes de centrifugation/lavage sont habituellement répétées trois fois. Les nanoparticules solides sont récupérées après évaporation totale de l'éthanol à l'air libre.

Les microémulsions issues des différentes synthèses sont analysées par la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles.

Les nanoparticules des différentes synthèses, quant à elles, ont fait l'objet d'analyses chimiques (FTIR-ATR et DRX) et d'observations en microscopie électronique.

### I.3. Synthèse de monolithes

La synthèse des monolithes de silice fonctionnalisés avec des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre est réalisée à partir de deux microémulsions : la microémulsion A contient de l'eau et le tensioactif à base de cuivre  $Cu(AOT)_2$  et la microémulsion B, du ferrocyanure ( $K_4Fe(CN)_6$ ) avec le tensioactif  $Na(AOT)$ . La quantité d'eau peut varier au sein de la microémulsion et cela est quantifiée grâce au w qui est le rapport molaire entre l'eau et le tensioactif,  $w=[H_2O]/[AOT]$ . Ce paramètre est pris égal à 11 dans les microémulsions finales. La microémulsion A et la microémulsion B sont mélangées pour obtenir la microémulsion C avec le  $w(A)=[\text{eau}]/[Cu(AOT)_2]$  de la microémulsion A et le  $w(B)=[\text{eau}]/[Na(AOT)]$  de la microémulsion B égaux :  $w(A)=w(B)$ .

La microémulsion A contient  $Cu(AOT)_2$  à une concentration de 0.44 M ou 1.32 M dans l'isooctane avec de faibles quantités d'eau selon  $w(A)=10$  ( $w(A)=w(B)$ ). La microémulsion B est formée de  $Na(AOT)$  à une concentration de 1 M ou 3 M dans l'isooctane et d'une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  à 0.05 M dont le volume est ajusté suivant  $w(B)=10$ . Pour chaque valeur de w, le volume de la microémulsion A à base de  $Cu(AOT)_2$  est ajusté pour garder constant le rapport molaire  $n(Cu)/n(Fe)=4/3$ . Un certain volume de la microémulsion A  $[Cu(AOT)_2]=0.44$  M est ajouté à la microémulsion B  $[Na(AOT)]=1$  M et un certain volume de la microémulsion A  $[Cu(AOT)_2]=1.32$  M est ajouté à la microémulsion B  $[Na(AOT)]=3$  M. Le mélange des microémulsions A et B conduit à la

microémulsion C avec  $w(C)=[\text{eau}]/[\text{AOT}]=\varphi(A)(w(A)/2)+\varphi(B)w(B)$  où  $\varphi(A)$  est la fraction volumique de la microémulsion A dans la microémulsion C et  $\varphi(B)$  la fraction volumique de la microémulsion B dans la microémulsion C ( $\varphi(A)=V(A)/V(C)$  et  $\varphi(B)=V(B)/V(C)$  avec  $V(C)=V(A)+V(B)$ ). Le volume de microémulsion A ajouté à la microémulsion B est très faible ainsi  $w(C)\approx w(B)$ . Les différents ajouts se font dans un bain à ultrasons afin de bien homogénéiser les microémulsions.

Afin de réaliser le procédé sol-gel en milieu basique, un certain volume d'ammoniaque (2.5%) est ajouté. Ce volume est adapté suivant le volume d'eau dans la microémulsion avec généralement  $V(\text{NH}_4\text{OH})=0.10*V(\text{eau ajouté dans la microémulsion C})$ . Ensuite, le précurseur de silice, TEOS, est ajouté selon le facteur h qui est le rapport molaire entre l'eau et le TEOS ( $h=n(\text{eau})/n(\text{SiO}_2)$ ) avec  $h=4.3$ . La microémulsion obtenue, appelée D, visqueuse dès le début de la réaction forme rapidement un gel. Les microémulsions D et les gels formés ont pu être étudiés grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles. Au bout de 48h de réaction, le gel de chaque réaction est divisé en deux et versé dans des vials de chromatographie afin de donner une forme cylindrique aux monolithes. Différentes méthodes de lavage et séchage ont été testées :

- Séchage à l'étuve à 80°C pendant une semaine puis les monolithes récupérés sont lavés au THF dans un Soxhlet pendant 48h.
- Séchage au four pour un chauffage plus « modéré » en utilisant une rampe de chauffage de 2.5°C/h puis un pallier de 48h à 80°C. Le refroidissement des monolithes se fait également de manière lente grâce au refroidissement naturel du four.

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

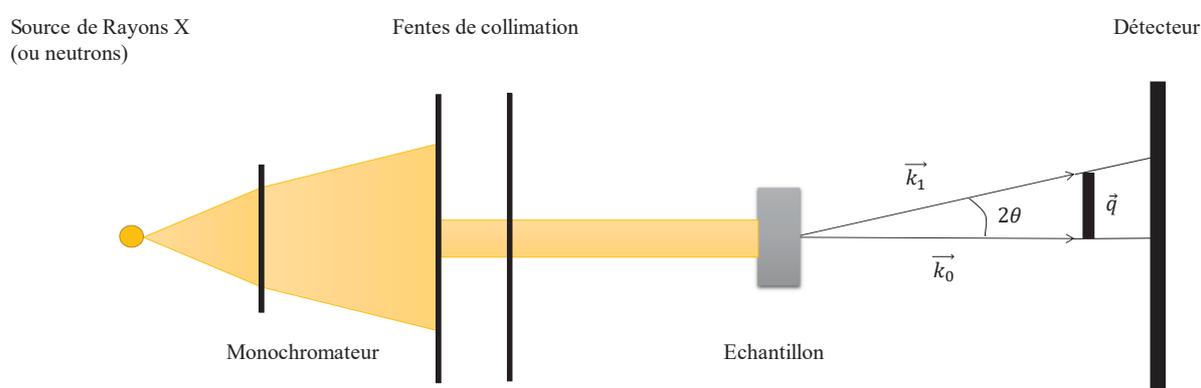
### II.1. Caractérisation des microémulsions grâce à des méthodes de diffusion

Les techniques de diffusion, que ce soit de lumière, de rayons X ou de neutrons, sont très utilisées pour étudier la structure des microémulsions. La diffusion de la lumière peut être utilisée pour déterminer des tailles de gouttes de 1 à 500 nm. La diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles permet d'étudier plus en détails la structure des microémulsions sur des échelles allant de quelques angströms à quelques centaines de nanomètres. Ces techniques sont utilisées pour analyser la forme et l'organisation des phases eau dans huile ou des phases huile dans eau. Dans nos systèmes, ce sont les tailles et les formes des gouttes d'eau dans l'huile qui sont étudiées. Ces techniques ne demandent pas de préparations préliminaires ce qui permet une analyse directe des microémulsions.

### II.1.1. Diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles (DXPA ou Small Angle X-ray Scattering SAXS et DNPA ou Small Angle Neutron Scattering SANS) <sup>14</sup>

Un faisceau de rayons X ou de neutrons monochromatiques de faible divergence angulaire, de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon d'épaisseur  $e$ . L'expérience permet alors de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ . Les longueurs caractéristiques sondées dépendent de la longueur d'onde utilisée et de la distance échantillon-détecteur. Les rayons X interagissent avec le cortège électronique des atomes alors que les neutrons réagissent avec les noyaux (voir Figure 148).

Figure 148 : Schéma du principe de la diffusion des rayons X ou es neutrons aux petits angles.



Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini selon :

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \quad (\text{eq. A.1})$$

Dans le cas d'une diffusion élastique, donc sans perte d'énergie, les normes des vecteurs  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_1$  sont identiques ainsi la norme du vecteur de diffusion  $q$  peut s'écrire en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  selon :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta \quad (\text{eq. A.2})$$

L'intensité diffusée est due à des fluctuations spatiales de densité de longueur de diffusion dans l'échantillon (un milieu homogène ne diffuse pas). La longueur de diffusion  $\rho(r)$  d'un élément dans l'échantillon est définie par :

$$\rho(r) = \sum \rho_i(r) b \quad (\text{eq. A.3})$$

Avec  $\rho_i(r)$ , la densité locale de l'élément diffusant et  $b$  la longueur de diffusion de l'électron (SAXS) ou de l'élément considéré dans le cas de la diffusion des neutrons (SANS) avec dans ce cas :

$$b = \sum \frac{b_i}{V} \quad (\text{eq. A.4})$$

Avec  $b_i$ , la longueur de diffusion neutronique de l'élément considéré et  $V$ , le volume moléculaire.

L'intensité diffusée peut être exprimée en fonction du vecteur de diffusion, ce qui donne :

$$I(q) = \varphi V_p \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (\text{eq. A.5})$$

Où  $\Delta\rho^2$  est le contraste électronique ou neutronique d'un objet diffusant ;  $\varphi$ , la fraction volumique des objets diffusants ;  $V_p$  le volume d'un objet ;  $P(q)$  le facteur de forme de l'objet diffusant qui fait intervenir la taille et la forme des objets et  $S(q)$ , le facteur de structure prenant en compte les interactions entre objets. Le contraste  $\Delta\rho^2$  correspond à la différence au carré des densités de longueur de diffusion moyenne entre deux milieux.

#### II.1.1.1. Instruments

Les analyses SAXS ont été faites sur deux types d'instrument, le premier à l'échelle laboratoire à l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule), le second est situé au Synchrotron Soleil, ligne SWING. A l'ICSM, les expériences SAXS ont été réalisées en transmission, en utilisant une anode au molybdène délivrant une longueur d'onde de 0.71 Å. Le monochromatisme est obtenu en utilisant un miroir Xenocs Fox2D. Le rayon est collimaté grâce à deux jeux de fentes permettant une taille de 0.8 mm. Les intensités de faisceau sont récoltées sur un détecteur plan, MAR345 2D, qui permet de détecter simultanément les vecteurs d'onde  $q$  de 0.3 à 10 nm<sup>-1</sup>. Les échantillons sont analysés dans des capillaires SAXS ( $\varnothing=2$  mm) en verre (n°14).

Suite à un proposal, des analyses SAXS ont pu être réalisées au Synchrotron Soleil, ligne SWING, permettant d'obtenir des gammes d'énergie comprises entre 5 et 17 keV avec une résolution en énergie d'environ 2 eV. L'énergie des rayons X est fixée à 12 keV. Les distances détecteur-échantillon sont de 2 m (grands angles) et 6 m (petits angles). Les échantillons sont analysés dans un capillaire fixe ( $\varnothing=1.5$  mm) en quartz, nettoyé à l'éthanol à chaque changement d'échantillon. Une mesure dure entre 250 à 750 ms suivant la diffusion de l'échantillon.

Des expériences de diffusion des neutrons, SANS, ont également été effectuées suite à un proposal au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), réacteur Orphée, sur les instruments PA20 et PACE. Les échantillons sont analysés à l'aide de cuve en quartz de 1 ou 2 mm d'épaisseur selon la teneur en hydrogène.

Sur PA20, trois configurations ont été utilisées : une configuration petits angles (distance échantillon-détecteur :  $d=16.43$  m, longueur d'onde :  $\lambda=5$  Å), une configuration moyens angles (distance échantillon-détecteur :  $d=8.43$  m, longueur d'onde :  $\lambda=5$  Å) et une configuration grands angles (distance échantillon-détecteur :  $d=1.63$  m, longueur d'onde :  $\lambda=5$  Å).

Sur PACE, trois configurations ont été utilisées : une configuration petits angles (distance échantillon-détecteur :  $d=5$  m, longueur d'onde :  $\lambda=12$  Å), une configuration moyens angles (distance échantillon-

détecteur :  $d=3$  m, longueur d'onde :  $\lambda=5$  Å) et une configuration grands angles (distance échantillon-détecteur : 1 m, longueur d'onde :  $\lambda=5$  Å).

### II.1.1.2. Traitement des données

En SANS ou SAXS, le traitement des données est similaire. Dans ce paragraphe, seul le traitement des données SAXS est expliqué en détail puisque cela correspond à la majorité des résultats de diffusion obtenus dans cette thèse. L'intensité brute diffusée par l'échantillon, notée  $I_m$ , s'écrit :

$$I_m = (\Phi_{Eff} \Delta\Omega) \cdot e \cdot T \cdot t(s) \cdot I_{abs} \quad (\text{eq. A.6})$$

Avec  $\Phi_{Eff}$ , la section efficace de détecteur ;  $\Delta\Omega$ , l'angle solide,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon en cm;  $T$ , la transmission de l'échantillon ;  $t(s)$  la durée de l'expérience en s et  $I_{abs}$ , l'intensité absolue de l'échantillon.

Généralement, le facteur  $(1/(\Phi_{Eff} \Delta\Omega))$ , lié à l'instrumentation est déterminé grâce à la valeur connue de l'intensité absolue du polyéthylène  $I_{abs} = 4.9 \text{ cm}^{-1}$  à  $q = 0.37 \text{ nm}^{-1}$  pour une épaisseur  $e = 0.236 \text{ cm}$ . Ainsi l'intensité absolue donne :

$$I_{abs} = \frac{1}{\Phi_{Eff} \Delta\Omega} \frac{I_m}{e T t(s)} \quad (\text{eq. A.7})$$

L'intensité mesurée est divisée par l'épaisseur de l'échantillon ( $e$ ), la transmission ( $T$ ) et le temps de comptage de l'expérience ( $t(s)$ ). De plus, à cette intensité mesurée est enlevée la contribution de la diffusion de la cellule vide ( $cv$ ). Ainsi, nous obtenons :

$$I_{abs}(ech) = \frac{1}{\Phi_{Eff} \Delta\Omega} \frac{1}{e} \left[ \frac{I_m(ech+cv)}{T(ech+cv) t(ech+cv)} - \frac{I_m(cv)}{T(cv) t(cv)} \right] \quad (\text{eq. A.8})$$

Avec  $I_m(ech + cv)$ ,  $T(ech+cv)$  et  $t(ech+cv)$  l'intensité mesurée, la transmission et le temps d'acquisition de l'échantillon avec la cellule vide et  $I_m(cv)$ ,  $T(cv)$  et  $t(cv)$  l'intensité mesurée, la transmission et le temps d'acquisition de la cellule vide seule.

La dernière étape consiste à soustraire la contribution du solvant,  $I_{abs}(solvant)$ , à l'intensité absolue de l'échantillon,  $I_{abs}(ech)$ , ce qui donne :

$$I_{abs}(ech. corr.) = I_{abs}(ech) - \Phi_S I_{abs}(solvant) \quad (\text{eq. A.9})$$

Avec  $\Phi_S$  la fraction volumique de solvant dans l'échantillon.

Ainsi les spectres  $I_{abs}(ech)$  en fonction de  $q$  peuvent être tracés avec  $I_{abs}(ech)$  en  $\text{cm}^{-1}$ . Ces données font ensuite l'objet de simulations pour déterminer quelles sont les formes et tailles des objets diffusants. Les modèles utilisés dans la simulation sont présentés à la suite de cette présentation.

### II.1.1.3. Calculs des spectres SAXS

Tous les calculs de spectres SAXS ont été réalisés grâce au logiciel SASfit, version 0.94.2. Les paramètres et les modèles théoriques<sup>15</sup> utilisés dans cette thèse sont présentés ci-dessous avec d'abord les termes correspondant aux facteurs de forme puis viennent les expressions liées aux facteurs de structure.

#### Calculs des contrastes électroniques

Les contrastes électroniques utilisés dans les simulations peuvent être estimés grâce aux calculs suivants en calculant d'abord la densité de longueur de diffusion du composé considéré :

$$\rho_e = \frac{N_A \times \rho \times nbr(e^-)}{M} \times b_e \quad (\text{eq. A.10})$$

Avec  $N_A$ , le nombre d'Avogadro ( $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;  $\rho$ , la masse volumique du composé considéré ( $\text{g/cm}^3$ ) ;  $nbr(e^-)$ , le nombre d'électrons du composé ;  $M$ , la masse molaire du composé ( $\text{g/mol}$ ) ;  $b_e$ , la longueur de diffusion de l'électron ( $2.82 \cdot 10^{13} \text{ cm}$ ) et  $\rho_e$ , la densité de longueur de diffusion ( $\text{e-/cm}^2$ ).

Puis le contraste électronique ( $\Delta\rho$ ) d'un composé considéré par rapport à un autre composé, par exemple le contraste électronique entre une goutte d'eau ( $\rho_1$ ) et l'huile ( $\rho_2$ ) est donné par :

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \quad (\text{eq. A.11})$$

Sachant que ( $\rho_1$ ) et ( $\rho_2$ ) sont calculés d'après l'équation (eq. A.10) et que  $\Delta\rho$  est en  $\text{e-/cm}^2$ .

#### Calcul du % vol. (eau) à partir des paramètres de fit

Le volume d'une goutte ( $\text{cm}^3$ ) peut être déterminé grâce aux rayons des cœurs selon (eq. A.12) :

$$V_{goutte} = \frac{4}{3} \pi (r_{coeur})^3 \quad (\text{eq. A.12})$$

Puis le % volumique d'eau dans le système est calculé selon (eq. A.13) :

$$\%vol. \text{ eau } (fit) = NV_{goutte} \quad (\text{eq. A.13})$$

N correspond au nombre d'objets par  $\text{cm}^3$ .

#### Facteur de forme

- Approximation de Guinier

L'approximation de Guinier peut être utilisée pour estimer le rayon de gyration d'une particule sphérique. Elle n'est valable que pour  $qR_g < 1$  et s'écrit :

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (\text{eq. A.14})$$

Grâce au rayon de gyration, le rayon « réel » de la particule sphérique peut être estimé grâce à la formule suivante :  $R = \sqrt{5/3}R_g$ .

- Régime de Porod

Aux grands vecteurs d'onde, l'intensité diffusée peut s'exprimer en fonction d'une loi puissance  $I(q)$  proportionnel à  $q^{-(6-D_s)}$  dans le cas de surface de pores où  $D_s$  est la dimension fractale de la surface. Lorsque l'intensité suit une évolution en  $q^{-4}$ , il s'agit du régime de Porod où  $D_s=2$ . Cette évolution correspond à une interface lisse et franche entre le matériau et les pores. Une dimension fractale,  $D_s=3$ , est à relier à des objets aux contours plus rugueux.

Lorsque le profil de diffusion se comporte selon un régime de Porod ( $I(q) \propto q^{-4}$ ), il est possible de déterminer la surface spécifique du matériau en évaluant la quantité d'interface  $\Sigma$  ( $m^{-1}$ ).

$$\Sigma = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4}{2\pi(\Delta\rho)^2} \quad (\text{eq. A.15})$$

Cette méthode est indépendante de la forme des pores. Ce calcul est possible si la limite de  $I(q)q^4$  quand  $q$  tend vers l'infini peut être estimée lorsque le profil de diffusion ( $I(q) \propto q^{-4}$ ) est tracé en fonction de  $q$ .  $(\Delta\rho)^2$  correspond, dans les systèmes étudiés, au contraste électronique entre la silice et le solvant car nous sommes en milieu liquide.

- Modèle de Teubner et Strey <sup>16</sup>

Ce modèle est utilisé pour les microémulsions bicontinues et l'intensité diffusée est définie telle que :

$$I(q) = \frac{8\pi\langle(\Delta\rho)^2\rangle/\zeta}{a^2 - 2bq^2 + q^4} \quad (\text{eq. A.16})$$

Où  $a^2 = (k^2 + \frac{1}{\zeta^2})^2$  est une quantité positive et  $b = k^2 - 1/\zeta^2$  peut être une quantité positive ou négative selon la valeur relative de  $d = \frac{2\pi}{k}$  et  $\zeta$ . Les autres paramètres  $(\Delta\rho)^2$  et  $\zeta$  représentent le contraste de densité de longueur de diffusion au carré et la longueur de corrélation respectivement.

Pour  $b>0$ , c'est-à-dire  $\zeta > d/2\pi$  un pic apparaît à  $q_{max} = \sqrt{b}$  alors que pour  $b<0$ ,  $\zeta < d/2\pi$ , aucun pic n'apparaît. La longueur  $d$  représente une distance quasi périodique qui se répète entre les régions riches en huile et en eau alors que la longueur de corrélation,  $\zeta$ , correspond à la longueur caractéristique de corrélation.  $k$  est défini comme  $2\pi/d$ .

La fonction de corrélation de l'espace réel isotropique,  $\gamma(r)$ , qui incorpore des régions alternées de deux phases dans un système bicontinu s'écrit alors :

$$\gamma(r) = \frac{\sin(kr)}{kr} \exp\left(-\frac{r}{\zeta}\right) \quad (\text{eq. A.17})$$

Ce modèle permet de déterminer  $\zeta$  ou  $\xi$ , la longueur de corrélation soit le rayon des gouttes dans la microémulsion inverse et  $d$  (distance quasi périodique), la distance entre deux gouttes. Le modèle de Teubner et Strey a été utilisé pour simuler les spectres SAXS obtenus dans le cadre des microémulsions à base de Triton X-100. Dans ce cas le contraste de diffusion entre l'eau des gouttes et le solvant (cyclohexane) est égal à  $\Delta\rho = 1.88 \times 10^{10} e^-/cm^2$ .

- Modèle cœur-coquille sphérique

Certaines microémulsions inverses peuvent être modélisées grâce à un modèle cœur-coquille constitué d'un cœur d'eau et d'une coquille constituée des têtes polaires du tensioactif.

Ce modèle est paramétré à l'aide d'un rayon intérieur  $r$  de contraste de diffusion  $\Delta\rho_1$  ( $\Delta\rho_1 = 3.04 \times 10^{10} e^-/cm^2$ ) et de l'épaisseur d'une coquille  $\Delta r$  de contraste de diffusion  $\Delta\rho_2$  ( $\Delta\rho_2 = 4.39 \times 10^{10} e^-/cm^2$ ).

$$I_{shell}(q, r, \Delta r, \Delta\rho_1, \Delta\rho_2) = [K(q, r + \Delta r, \Delta\rho_2) - K(q, r, \Delta\rho_2 - \Delta\rho_1)]^2 \text{ (eq. A.18)}$$

avec

$$K(q, r, \Delta\rho) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho \frac{\sin qr - qr \cos qr}{(qr)^3} \text{ (eq. A.19)}$$

L'intensité diffusée pour  $q=0$  s'écrit alors :

$$\lim_{q=0} I_{shell}(q, r, \Delta r, \Delta\rho_1, \Delta\rho_2) = \left( \frac{4}{3}\pi [(r + \Delta r)^3 \Delta\rho_2 - r^3 (\Delta\rho_2 - \Delta\rho_1)] \right)^2 \text{ (eq. A.20)}$$

Ce modèle permet donc de déterminer le rayon du cœur d'eau et de l'épaisseur de la coquille de tensioactifs.

- Modèle particules sphériques

La synthèse de nanoparticules au sein des microémulsions inverses a parfois nécessité l'ajout d'un facteur de forme sphère définit selon :

$$I_{sphere}(q, r) = K^2(q, r, \Delta\rho) \text{ (eq. A.21)}$$

Les paramètres utilisés sont alors  $r$ , le rayon de la sphère et  $\Delta\rho$ , le contraste électronique entre la particule (silice) et le solvant (isooctane) soit  $\Delta\rho = 1.23 \times 10^{11} e^-/cm^2$ .

Puis,

$$K(q, r, \Delta\rho) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho \frac{\sin qr - qr \cos qr}{(qr)^3} \text{ (eq. A.22)}$$

Lorsque  $q=0$ , nous obtenons alors :

$$\lim_{q=0} I_{Sphere}(q, r) = \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\rho \right)^2 \quad (\text{eq. A.23})$$

Ce modèle permet alors de déterminer le rayon des particules de silice.

- Distribution LogNormale

Les distributions de tailles des objets diffusants peuvent être simulées grâce à la distribution log-normale.

$$LogNorm(X, \mu, \sigma, p) = \frac{N}{c_{LN}} \frac{1}{X^p} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{X}{\mu}\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{eq. A.24})$$

$$c_{LN} = \sqrt{2\pi} \sigma \mu^{1-p} \exp\left((1-p)^2 \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (\text{eq. A.25})$$

Avec  $\sigma^2$ , l'écart type ;  $p$  le paramètre de forme ;  $\mu$ , la moyenne ;  $c_{LN}$  est choisi tel que :

$$\int_0^{\infty} LogNorm(X, \mu, \sigma, p) dX = N \quad (\text{eq. A.26})$$

#### Facteur de structure

- Masse fractale

Pour un objet fractal, le facteur de structure  $S(q)$  peut être calculé via la fonction de corrélation paire  $g(r)$  qui décrit le nombre de particules dans une sphère de rayon  $r$  centrée sur une particule centrale et donné par :

$$N(r) = \phi \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{eq. A.27})$$

Ou

$$dN(r) = \phi g(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{eq. A.28})$$

Par ailleurs, un objet fractal est caractérisé par une distribution spatiale des objets diffusant individuels donnée par :

$$N(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^D \quad (\text{eq. A.29})$$

Où  $r_0$  est la dimension caractéristique de chaque objet individuel diffusant. La différenciation de l'équation (eq. A.28) et l'identification avec l'équation (eq. A.29) donne :

$$\phi g(r) = \frac{D}{4\pi r_0^D} r^{D-3} \quad (\text{eq. A.30})$$

$D$  est plus petit que 3 donc  $g(r)$  tend vers 0 quand  $r$  est grand, ce qui est physiquement impossible. Ainsi une fonction d'arrêt est introduite,  $h(r, \zeta)$  où  $\zeta$  est la distance d'arrêt qui décrit le comportement de la fonction de corrélation paire aux grandes distances. L'équation (eq. A.30) devient alors :

$$4\pi\phi[g(r) - 1] = \frac{D}{r_0^D} r^{D-3} h(r, \zeta) \quad (\text{eq. A.31})$$

La valeur de  $\zeta$  est seulement qualitative, cela représente la distance caractéristique au-delà de laquelle la distribution de masse de l'échantillon ne peut plus être décrite par la loi fractale. En pratique, cela représente la taille d'un agrégat ou la longueur de corrélation dans un matériel désordonné.

$$S(q) = 1 + 4\pi\phi \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (\text{eq. A.32})$$

L'équation (eq.A.31) combinée avec l'équation (eq. A.32) donne :

$$S(q) = 1 + \frac{D}{r_0^D} \int_0^\infty r^{D-3} h(r, \zeta) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (\text{eq. A.33})$$

L'expression de la fonction d'arrêt peut être exprimée par :

$$h_{Exp}(r, \zeta) = \exp\left[-\frac{r}{\zeta}\right] \quad (\text{eq. A.34})$$

Ainsi le facteur de structure défini comme ci-dessus à l'équation (eq. A.33) permet de déterminer la dimension fractale ( $D$ ), la taille des objets individuels diffusant ( $r_0$ ) et la taille des agrégats ( $\zeta$ ).

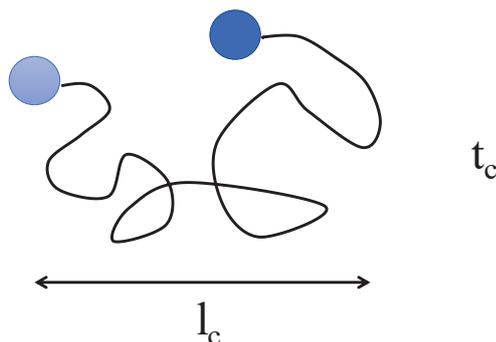
### II.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL ou Dynamic Light Scattering DLS) <sup>17</sup>

La diffusion dynamique de la lumière est une technique non destructive qui permet d'accéder à des rayons hydrodynamiques de gouttes ou de particules en suspension dans un liquide. Les gammes de tailles pouvant être atteintes avec cette technique sont de l'ordre de 1 à 500 nm de diamètre environ.

#### II.1.2.1. Principe

La lumière d'un laser, en atteignant un objet, va diffuser dans toutes les directions de l'espace. Il s'agit essentiellement de la diffusion élastique de Rayleigh où les particules sont plus petites que la longueur d'onde du laser. Puis le mouvement Brownien des particules, dû à l'agitation thermique, va créer des interférences constructives et destructives ce qui va modifier l'intensité diffusée.

Figure 149 : Schéma de diffusion des particules ou gouttes dans un liquide.



Le mouvement Brownien (Figure 149) va permettre de déterminer le rayon hydrodynamique des particules grâce au coefficient de diffusion (eq. A.35) et à la relation de Stokes-Einstein (eq. A.36).

$$D \sim l_c^2 / t_c \quad (\text{eq. A.35})$$

Avec  $l_c$ , la longueur de corrélation et  $t_c$ , le temps de corrélation. Puis la relation de Stokes-Einstein permet de relier le coefficient de diffusion au rayon hydrodynamique des objets diffusant :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{eq. A.36})$$

( $k_B$ , constante de Boltzmann ;  $T$ , la température ;  $\eta$ , la viscosité du fluide et  $R_h$  le rayon hydrodynamique des objets diffusants).

Ainsi cette technique permet de déterminer un rayon hydrodynamique. Ce rayon n'est pas strictement le rayon des particules ni celui des micelles mais cela correspond généralement au rayon d'une particule avec une couche adsorbée en surface et au rayon d'une micelle inverse en rajoutant la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif.

#### II.1.2.2. Instrument et mesures

Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz sur des microémulsions au préalable filtrées sur filtre seringue (Whatman<sup>TM</sup>, 4mm, 0.2  $\mu\text{m}$  membrane PTFE) sur l'instrument Zetasizer Nanoseries Nano-ZS, Malvern Instrument.

Cette technique simple présente certains désavantages car les conditions d'utilisation pour obtenir des résultats représentatifs sont très contraignantes. Par exemple, un milieu dilué et non coloré ainsi que des objets sphériques monodisperses et non agrégés sont nécessaires pour obtenir des résultats exploitables.

De nombreux tests ont été menés sur les microémulsions et nanoparticules réalisées dans cette thèse sans obtenir de résultats concluants. En effet, le système utilisé est coloré (à cause des CuABP) et les objets ne sont pas réellement sphériques, monodisperses en tailles et bien dispersés. Ainsi cette technique n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables.

## II.2. Caractérisation des nanoparticules formées

Les nanoparticules synthétisées grâce aux protocoles décrits en première partie ont été analysées à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction des rayons X.

### II.2.1. Caractérisations chimiques et structurales

#### II.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)<sup>18</sup>

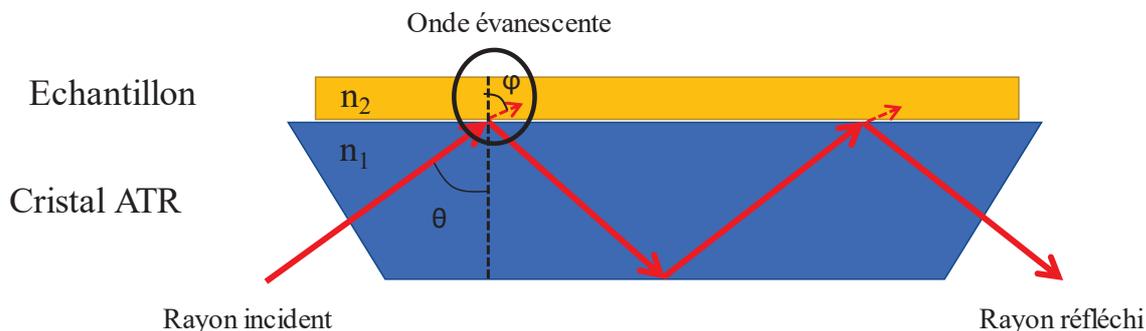
Cette technique est utile pour déterminer les principales fonctions chimiques d'un échantillon. Le rayonnement infrarouge moyen (4000 à 400 cm<sup>-1</sup>) a la particularité de mettre en vibration ou en rotation les liaisons des molécules et ce pour des fréquences spécifiques. Un mode vibrationnel est actif en infrarouge lorsque le moment dipolaire de la molécule est modifié. La transformée de Fourier est nécessaire pour convertir les données brutes en données spectrales compréhensibles par l'expérimentateur.

Les échantillons analysés sont des poudres de nanoparticules récupérées après déstabilisation de la microémulsion et après plusieurs cycles de lavages-centrifugation. Les nanoparticules finalement obtenues sont séchées à l'air libre et étudiées grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Cette méthode demande peu de préparation de l'échantillon et permet de mesurer autant des liquides que des solides. L'ATR se sert du phénomène de réflexion totale lorsqu'un faisceau arrive sur la surface de séparation de deux milieux d'indices optiques différents avec un angle d'incidence supérieur à une valeur critique. La réflexion totale indique qu'il n'y a pas de rayon réfracté et seul subsiste un rayon réfléchi avec une onde évanescente. Cette réflexion à l'interface suit la loi de Snell-Descartes :

$$(n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi) \quad (\text{eq. A.37})$$

avec  $n_1$  et  $n_2$ , les indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et  $\theta$  et  $\varphi$  les angles incidents et réfractés du cristal et de l'échantillon respectivement (voir Figure 150). Au moment où le faisceau incident se trouve à l'interface et vient frapper l'échantillon, une onde évanescente pénètre de quelques microns. Ainsi le faisceau incident perd une partie de son énergie dans l'onde évanescente ce qui conduit à une réflexion totale atténuée

Figure 150 : Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance).



Dans cette étude, les analyses ont permis de déterminer la présence de ferrocyanure de cuivre ainsi que celle de la silice.

### II.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) <sup>19</sup>

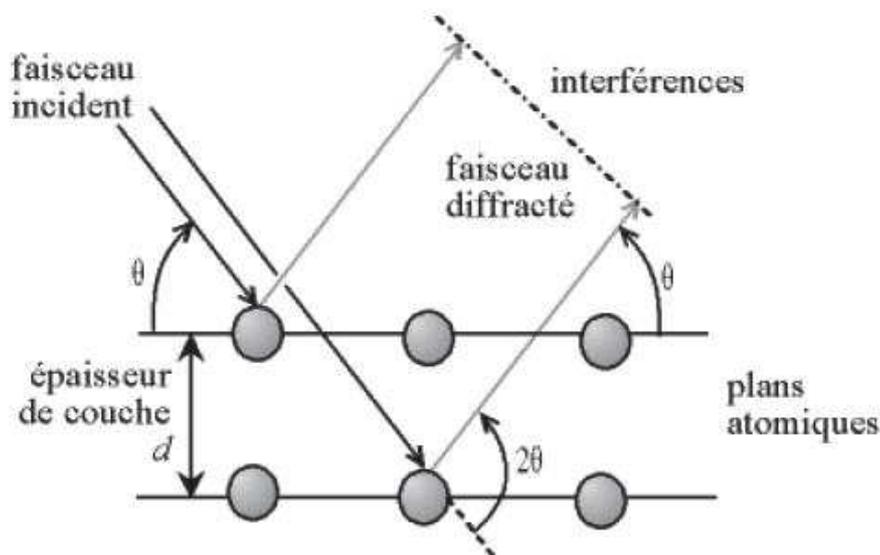
La diffraction des rayons X (DRX) est utile pour identifier la nature et la structure de produits cristallisés. En atteignant un échantillon cristallin, le rayonnement X est diffusé élastiquement par les différents plans cristallins créant des interférences constructives ou destructives. Ainsi selon les directions de l'espace ; les flux de photons X sont plus ou moins importants ce qui correspond au phénomène de diffraction des rayons X. Ce phénomène est modélisé par la loi de Bragg (Figure 151) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{eq. A.38})$$

où  $d_{hkl}$  désigne la distance interréticulaire des plans de la famille (hkl),  $\theta$  est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) et  $\lambda$  la longueur d'onde des photons diffusés. Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées grâce à une anode au cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$ ). Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incidents et diffractés sont réfléchis par ces mêmes plans.

Les échantillons analysés, sous forme de poudre, présentent peu de quantité de matière c'est pourquoi des supports bas bruit de fond ont été utilisés. Les résultats n'ont pas toujours été concluants à cause des faibles quantités utilisées. Cette technique a surtout été utile pour déterminer la présence et la structure des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre. Généralement ces nanoparticules cristallisent dans le réseau cubique faces centrées dont les plans diffractés et les pics associés sont présentés dans la fiche n°01-075-0023. Par contre la silice, qui ne cristallise pas, présente seulement une large bosse amorphe.

Figure 151 : Représentation de la loi de Bragg avec deux plans hkl en condition de diffraction. La loi de Bragg met en évidence que la diffraction est possible quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à  $\lambda$  (condition constructive).



### II.2.1.3. Mesure du potentiel zêta <sup>17</sup>

Le potentiel zêta est le potentiel d'une particule chargée entourée d'ions dans un liquide. Cette couche d'ions est composée de la couche de Stern où les ions sont fortement liés à la particule et d'une couche diffuse où les ions sont moins fermement attachés. La valeur du potentiel zêta donne des indications sur la stabilité de la suspension colloïdale. Le potentiel zêta est fortement modifié par le pH, ainsi la valeur du potentiel zêta est donnée en fonction du pH. La mesure du potentiel zêta est réalisée grâce à l'électrophorèse et à l'application d'un champ électrique. Quand un champ électrique est appliqué, les particules chargées suspendues dans un électrolyte sont attirées vers l'électrode de signe opposé. Quand l'équilibre est atteint entre la viscosité et le mouvement des particules, les particules migrent à une vitesse constante. La vitesse d'une particule dans un champ électrique est communément appelée la mobilité électrophorétique et grâce à l'équation d'Henry, nous pouvons remonter au potentiel zêta des particules. L'équation d'Henry est définie comme suit :

$$U_E = \frac{2\varepsilon z k f(ka)}{3\eta} \quad (\text{eq. A.39})$$

Avec  $z$ , le potentiel zêta ;  $U_E$ , la mobilité électrophorétique ;  $\varepsilon$ , la constante diélectrique ;  $\eta$ , la viscosité et  $f(ka)$ , la fonction d'Henry qui est généralement approximée à 1.5 ou 1.0.

La valeur de 1.5 correspond à l'approximation de Smoluchowski qui est utilisée pour des particules de l'ordre de  $0.2 \mu\text{m}$  dispersées dans des électrolytes contenant des concentrations molaires en sels supérieures à  $10^{-3}$ .

La valeur de 1.0 correspond à l'approximation d'Huckel pour des petites particules dans des milieux de faible constante diélectrique.

Cette technique a été utilisée pour déterminer les modifications du potentiel zêta des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre en présence du polymère PDDA. Les analyses ont été réalisées sur l'instrument Zetasizer Nanoseries Nano-ZS Malvern Instrument.

#### II.2.1.4. Adsorption-désorption d'azote <sup>20</sup>

Cette technique est utilisée pour déterminer la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) de matériaux pulvérulents ou poreux. Elle se base sur l'adsorption de molécules gazeuses, telles que N<sub>2</sub>, à la surface du matériau et pouvant remplir progressivement les pores accessibles. La quantité de gaz adsorbé (généralement en volume, V<sub>ads</sub> en cm<sup>3</sup>/g) est tracée en fonction de la pression relative P/P<sup>0</sup> à température constante, où P est la pression relative d'équilibre du gaz adsorbable et P<sup>0</sup>, la pression de vapeur saturante du même gaz. Cette courbe est aussi appelée isotherme d'adsorption.

La méthode la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique à partir des mesures d'adsorption de gaz découle de la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (théorie BET). Cette théorie suppose l'adsorption de plusieurs couches monomoléculaires à la surface de l'échantillon et est valable tant que P/P<sup>0</sup> < 0.35. La surface spécifique peut alors être déterminée grâce à l'équation linéarisée suivante :

$$\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_{ads.f}C} + \left[ \frac{C-1}{V_{ads.f}C} \right] \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{eq. A.40})$$

Elle fait intervenir P/P<sup>0</sup>, la pression relative ; V<sub>ads</sub>, le volume de gaz adsorbé ; V<sub>ads.f</sub>, le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et C, la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E<sub>1</sub>, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E<sub>l</sub>, à la température T et à la constante molaire des gaz R ( $C = \exp \left[ \frac{E_1 - E_l}{RT} \right]$ ).

Ainsi, en traçant ce terme  $\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)}$  en fonction de  $\left( \frac{P}{P^0} \right)$  et en réalisant une régression linéaire, les inconnus V<sub>ads.f</sub> et C peuvent être déterminés. En effet, grâce à la pente s et à l'ordonnée à l'origine b, les inconnues peuvent s'exprimer de cette manière :  $C = \frac{s}{b} + 1$  et  $V_{ads.f} = \frac{1}{b \times C}$ . La valeur finale de la surface spécifique, notée a, en m<sup>2</sup>/g est obtenue en multipliant V<sub>ads.f</sub> par le volume occupé par une molécule de diazote.

Les adsorptions-désorptions de gaz ont été réalisées sur l'appareil Micromeritics ASAP 2020.

#### II.2.2. Caractérisations morphologiques

La synthèse des nanoparticules fait souvent intervenir des techniques d'imageries telles que la microscopie électronique à balayage ou en transmission. Généralement pour atteindre des tailles

nanométriques, il est souhaitable d'utiliser des microscopes électroniques en transmission (MET) ou en haute résolution (HRTEM). Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé différents types d'instruments permettant d'obtenir des informations le plus souvent complémentaires.

#### II.2.2.1. *Microscope Electronique Environnemental à Balayage – Microscope Electronique en Transmission en mode Balayage (MEBE-STEM)*<sup>21, 22</sup>

Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électron qui balaie la surface de l'échantillon. Les électrons réémis par le matériau sont alors collectés et ce sont eux qui vont former une image permettant d'étudier la morphologie du matériau. Le faisceau d'électron interagit avec la matière et émet différents types d'électrons dont les plus utilisés sont les électrons secondaires et rétrodiffusés. De faibles énergies ( $\approx 50$  eV), les électrons secondaires conduisent à des informations liées à la surface. Ces électrons donnent donc des informations importantes sur l'état de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, d'énergies importantes environ 30 keV, pénètrent plus profondément dans l'échantillon. Ainsi ces électrons ne permettent pas d'accéder à des informations de surface mais plutôt à des informations liées au numéro atomique des atomes de l'échantillon. Les atomes plus lourds vont réémettre plus d'électrons que les éléments légers ce qui peut être utile pour étudier l'homogénéité des matériaux et faire des analyses élémentaires qualitatives. Le microscope utilisé, soit un microscope électronique à balayage environnemental, est un peu particulier parce qu'il permet de faire des mesures en mode environnemental c'est-à-dire en présence de gaz et non sous vide comme c'est habituellement le cas.

La microscopie électronique à balayage a été peu utilisée dans cette étude à part en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Cette technique allie les caractéristiques d'un MEB avec un faisceau d'électrons qui balaie l'échantillon ainsi que celles d'un MET car ce sont les électrons transmis qui sont analysés. Ainsi les images sont formées par les électrons qui sont passés au travers l'échantillon. Ce type d'instrumentation ne permet pas d'atteindre les mêmes résolutions qu'un MET classique mais cela aide à déterminer si la préparation des échantillons est satisfaisante ou pas. De plus, cela permet d'obtenir des informations générales sur les échantillons. Dans un premier temps, les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un MEBE FEI Quanta 200 à l'ICSM (Marcoule).

#### II.2.2.2. *Microscope Electronique en Transmission - Transmission Electron Microscopy (MET ou TEM) et Haute Résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM)*<sup>23</sup>

Ce type de microscope n'utilise pas les mêmes électrons pour former des images que ceux dans un microscope à balayage. Le faisceau d'électrons, en traversant l'échantillon, interagit avec les atomes de l'échantillon ce qui modifie les électrons et peut produire un rayonnement X. Les électrons transmis peuvent être de deux types, issus d'une diffusion élastique ou inélastique. Ces deux types d'électrons vont fournir les contrastes des images. Les électrons issus de la diffusion élastique constituent la

principale contribution au contraste des images. La diffusion inélastique, quant à elle, est surtout présente aux petits angles de diffusions. Ces électrons diffusés ne contribuent pas à l'imagerie haute résolution mais l'énergie perdue par ces électrons peut être utilisée pour de l'analyse élémentaire.

Ce type de microscope permet différents modes d'imagerie qui ont chacun leurs avantages.

- En champ clair

En présence d'un diaphragme objectif, seul les électrons transmis forment une image. Ainsi les zones sombres de l'image correspondent aux endroits où les électrons sont diffractés donc où se trouve l'échantillon. L'échantillon apparaît sombre sur fond clair.

Sans diaphragme objectif, les images formées sont liées au numéro atomique et à l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas les électrons transmis et diffractés sont utilisés pour former une image. Les éléments lourds ont plus de probabilité de dévier les électrons c'est pourquoi les éléments lourds apparaissent plus sombres que les éléments légers.

- En champ sombre

Grâce à un diaphragme placé dans le plan focal, un faisceau diffracté à un angle particulier peut être sélectionné pour former une image. Ainsi les zones qui diffractent sont celles où se trouve l'échantillon, c'est pourquoi l'échantillon apparaît clair dans un fond sombre.

- Haute résolution

Ce mode d'imagerie permet d'observer la matière à l'échelle atomique ce qui permet de visualiser l'organisation cristalline et les défauts présents dans la matière. Cette technique peut être utile pour visualiser les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre qui cristallisent selon un réseau cubique faces centrées.

- Scanning Transmission Electron Microscopy- High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF)<sup>24</sup>

Ce type d'imagerie est réalisé en transmission mais avec un balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les images sont formées après collecte des électrons par un détecteur champ sombre annulaire. Cette technique permet de collecter les électrons diffusés avec un grand angle qui sont très sensibles au numéro atomique des atomes. Des images dont le contraste dépend de Z sont alors formées, ce qui permet de repérer les zones riches en atomes lourds. Cet outil a largement été utilisé dans ces travaux car le contraste électronique est faible entre la silice et le ferrocyanure de cuivre. Cette technique permet également d'observer des atomes lourds seuls tels que le cuivre, le fer ou le césium.

- Analyse dispersive en énergie ou EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ou Energy Dispersive Spectrometry)<sup>25</sup>

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon analysé. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, un rayon X est émis caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. Ainsi cette analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de l'échantillon ou parfois même à faire des cartographies de la distribution des éléments.

- Spectroscopie en perte d'énergie des électrons- Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) <sup>26</sup>

La spectroscopie EELS est une technique d'analyse qui est complémentaire de l'EDS. Lors de l'impact des électrons sur l'échantillon, certains sont soumis à des interactions inélastiques avec les atomes de l'échantillon. Une partie de l'énergie de ces électrons est transmise aux atomes conduisant à des excitations de phonons, à des transitions entre couches électroniques, à des ionisations par pertes d'électrons internes et à l'excitation de plasmons. Les ionisations par pertes d'électrons de la couche interne sont intéressantes pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon. En effet, il faut une certaine énergie fournie par les électrons pour réaliser l'ionisation d'un atome. Ainsi cette perte d'énergie, reliée à l'ionisation d'un atome en particulier, permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Cette technique permet une analyse plus fine du matériau mais elle est aussi plus difficile à mettre en œuvre car il existe peu d'électrons de ce type pour réaliser l'analyse.

### II.2.2.3. *Microscopes utilisés*

Plusieurs microscopes ont été utilisés pour mener à bien la caractérisation des nanoparticules. Les premières analyses de routine constituées de microscopie classique ont été réalisées à la plateforme de Microscopie Electronique et Analytique de l'Université de Montpellier (MEA) sur le microscope MET JEOL 1200EXII (120 kV) avec une source au tungstène. Un autre microscope haute résolution a également été employé mais dans une moindre mesure suite : MET FEG JEOL 2200 FS (200 kV). Une analyse plus poussée des nanoparticules a pu être réalisée au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse de l'Université Aix-Marseille. Dans cette unité, le microscope MET FEI Technai G2 équipé d'une source LaB6 de 80 à 200 kV a été utile pour caractériser les nanoparticules à l'aide du dispositif STEM et de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS). Un autre microscope haute résolution HRTEM FEI Titan 200 kV a également été utilisé pour réaliser de l'imagerie haute résolution, de l'observation en STEM-HAADF, de l'analyse EDS et EELS. Dans la cadre de l'acceptation d'un projet METSA, des analyses encore plus poussées ont été réalisées à l'aide d'un MET Haute Résolution, JEOL ARM 200F cold FEG à 80 kV et 200 kV couplé à un analyseur EDS et EELS au Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de l'Université Paris 7 Denis Diderot.

### II.2.2.4. *Préparation des échantillons*

L'analyse des échantillons dans les microscopes électroniques à transmission est réalisée à l'aide de grilles où l'échantillon est déposé. Ce sont des grilles de cuivre ou d'or (50 mesh) sur lesquelles un film de carbone est déposé. Majoritairement des grilles avec un film en carbone troué (holey) ont été

utilisées ce qui permet d'avoir une analyse plus fine des nanoparticules lorsqu'elles ne sont pas sur la peau de carbone. Les grilles à base d'or sont préférées aux grilles en cuivre car elles permettent de faire des analyses chimiques (EDX et EELS) plus représentatives de l'échantillon qui contient du cuivre.

Les échantillons sont déposés sur la grille de manières différentes selon les cas comme cela est expliqué ci-dessous.

Méthode 1 :

Les nanoparticules, après séparation et lavage, sont redispersées dans de l'eau ou de l'éthanol. Généralement, cette préparation est très peu concentrée en nanoparticules (1 mg pour 1 mL mais cela dépend du type d'échantillon). Une goutte de cette redispersion est alors déposée sur une grille puis laissée à sécher.

Méthode 2 :

Pour les synthèses à base d'AOT, une goutte de microémulsion est directement déposée sur une grille. Puis, les grilles sont séchées à l'étuve (50°C) et lavées pendant 20 min dans un bain d'éthanol. Après cette étape, les grilles sont séchées à l'air libre jusqu'à ce que tout l'éthanol se soit évaporé.

Méthode 3 :

Les nanoparticules utilisées pour la sorption du césium ont été synthétisées d'après le protocole défini dans la partie I.2.4.. Puis ces nanoparticules ont été mises en contact avec une solution contenant du césium et du sodium (détails dans la partie Annexe A II.3.) et récupérées grâce à la centrifugation. Les nanoparticules ainsi récupérées sont redispersées dans de l'eau ou de l'éthanol (1 mg pour 1 mL mais cela dépend du type d'échantillon) et une goutte est déposée sur une grille TEM.

Méthode 4 :

Afin d'améliorer les contrastes de certaines images, une goutte d'une solution de nitrate de césium ( $[Cs]=0.225$  M) a été déposée sur une grille TEM sur laquelle des nanoparticules cœur-coquille avaient été déposées au préalable selon la méthode 2.

Méthode 5 :

L'analyse des monolithes en microscopie électronique en transmission a nécessité une préparation un peu différente parce qu'ils sont de grandes tailles. Ainsi, les monolithes ont été sectionnées à froid en cryo-ultramicrotomie (-15°C à -150 °C), appareil Leica EM UC7, afin d'obtenir une lamelle d'une épaisseur d'environ 70 nm. Cela a été réalisé à la plateforme de Microscopie Electronique et Analytique de l'Université de Montpellier (MEA). Cette fine lamelle est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trou.

Les échantillons ainsi préparés peuvent être ensuite analysés dans les différents microscopes.

Les images sont traitées grâce au logiciel Image J.

### II.3. Sorption du césium par des nanoparticules

Les nanoparticules synthétisées dans cette thèse ont vocation à décontaminer des effluents aqueux pollués avec du césium radioactif. Ainsi pour prouver l'efficacité des nanoparticules de type cœur-coquille vis-à-vis de la décontamination du Cs radioactif, des essais de sorption du Cs ont été effectués.

#### II.3.1. Cinétiques de sorption<sup>27, 28</sup>

##### II.3.1.1. Théorie

Le matériel d'intérêt est mis en contact avec une solution contenant les ions à adsorber, soit le césium. Généralement, du sodium est également ajouté à la solution mère afin de simuler un effluent réel et visualiser la compétition de sorption entre le sodium et le césium. De plus les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre sont plus sélectives du césium donc en ajoutant du sodium, nous sommes certains que le césium a été adsorbé par les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre et non par la silice. Les concentrations des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , et  $\text{Cs}^+$  sont dosées (si la mesure s'applique) par chromatographie ionique dans la solution initiale ou solution mère et dans la solution mise en contact avec les nanoparticules, après une durée de contact de 24 ou 48 heures. Ainsi la concentration en Cs restant à l'équilibre est mesurée par chromatographie ionique ce qui permet de calculer la capacité de sorption  $Q$  (en mg ou mmol de Cs adsorbé par mg de matériau) grâce à l'équation (eq. A.41).

La capacité de sorption,  $Q$ , peut être déterminée grâce à l'équation suivante :

$$Q = ([Cs]_0 - [Cs]_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad (\text{eq A.41})$$

Avec  $[Cs]_0$  et  $[Cs]_{eq}$ , les concentrations initiales et à l'équilibre en Cs (mol/L),  $V$  le volume de solution utilisée (L) et  $m$ , la masse de matériau utilisé pour le test (mg).

La capacité de sorption peut alors être tracée en fonction du temps pour obtenir les cinétiques de sorption.

##### II.3.1.2. Conditions expérimentales

Les tests sont réalisés avec 5 mg de nanoparticules, et 10 mL d'une solution aqueuse contenant les ions  $\text{Cs}^+$  provenant de  $\text{CsNO}_3$  et  $\text{Na}^+$  de  $\text{NaNO}_3$  avec une concentration en césium :  $[Cs]=0,077$  mmol/L, et une concentration en sodium :  $[Na]=0,751$  mmol/L. Les nanoparticules utilisées pour les cinétiques de sorption sont toutes issues des synthèses à base de Na(AOT) avec  $\text{DNa/Cu-22-h=4.3}$  (nanoparticules  $\text{CuABP@SiO}_2$ ) et  $\text{DNa/Cu-eau-22-h=4.3}$  (nanoparticules cuivre-silice). Ces expériences ont également permis de déterminer des capacités de sorption maximale de deux autres échantillons de nanoparticules cœur-coquille ( $\text{CuABP@SiO}_2$ ) synthétisées avec des w différents :  $\text{DNa/Cu-22-h=4.3}$  et  $\text{DNa/Cu-32-h=4.3}$ . Afin d'obtenir les capacités maximales, les cycles de contact

entre les nanoparticules et une solution fraîche contenant du césium ( $[Cs]=0,077$  mmol/L) et du sodium ( $[Na]=0,751$  mmol/L) sont répétés deux fois.

Les nanoparticules sont mises en contact avec la solution aqueuse pendant une durée totale de 48 heures sous agitation mécanique constante dans un agitateur rotatif.

Les concentrations en ions  $Na^+$ ,  $K^+$ , et  $Cs^+$  sont dosées (si la mesure s'applique) par chromatographie ionique dans la solution initiale ou solution mère et dans la solution mise en contact avec les nanoparticules, après une durée de contact de 24 ou 48 heures. Ainsi la concentration en Cs restant à l'équilibre est mesurée par chromatographie ionique ce qui permet de calculer la capacité de sorption  $Q$  (en mg ou mmol de Cs adsorbé par mg de matériau) grâce à l'équation (eq. A.41).

La capacité de sorption peut alors être tracée en fonction du temps pour obtenir les cinétiques de sorption.

### II.3.2. Isothermes de sorption <sup>27, 28</sup>

Pour réaliser des isothermes de sorption, les mesures sont obtenues à l'équilibre thermodynamique. Les isothermes de sorption sont utiles pour obtenir des informations telles que la capacité maximale de sorption et la sélectivité du matériau vis-à-vis du césium.

#### II.3.2.1. Théorie

Les isothermes sont réalisées en préparant plusieurs solutions de concentrations initiales en Cs différentes placées avec une même quantité de matériau. Au bout de 48h, quand l'équilibre thermodynamique est atteint, la solution est prélevée et filtrée afin de déterminer la quantité de Cs qui n'a pas été adsorbée par le matériau. Ainsi la concentration en Cs restant à l'équilibre est mesurée par chromatographie ionique ce qui permet de calculer la capacité de sorption  $Q$  (en mg ou mmol de Cs adsorbé par mg de matériau) selon l'équation (eq A.41). Les concentrations en autres ions tels que  $Na^+$  et  $K^+$  peuvent également être déterminées par la même méthode.

Si la capacité de sorption  $Q$  est tracée en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre, l'isotherme de sorption est obtenue. La capacité de sorption maximale est atteinte lorsque la valeur de  $Q$  correspond à un palier de sorption. Les isothermes de sorption expérimentaux peuvent être simulés grâce au modèle de Langmuir défini comme suit :

$$Q = \frac{Q_{max} \cdot L \cdot [Cs]}{1 + L \cdot [Cs]} \quad (\text{eq. A.42})$$

Avec  $Q$ , la capacité de sorption en mmol/g ou mg/g ;  $Q_{max}$  la capacité de sorption maximale du matériau (mmol/g ou mg/g) ;  $L$  la sélectivité et  $[Cs]$  la concentration en solution du césium (mmol/L). Le coefficient  $L$  correspond simplement à la pente au début de l'isotherme de sorption.

Ce modèle est intéressant car il permet de déterminer la capacité maximale de sorption du matériau ainsi que la sélectivité du matériau vis-à-vis de l'élément adsorbé.

### II.3.2.2. Conditions expérimentales

Pour réaliser ces expériences, une masse de 5 mg de nanoparticules est mis en contact avec 10 mL d'une solution de nitrate de césium et de nitrate de sodium pendant 24h sous agitation mécanique constante dans un agitateur rotatif.

Afin de réaliser une isotherme, plusieurs concentrations en Cs et en Na ont été testées :  $[Cs]=0.93$  ; 2.14 et 3.65 mM et  $[Na]=9.60$  ; 19.71 et 32.07 mM. Les nanoparticules cœur-coquille utilisées pour réaliser les isothermes sont :

- CNa/Cu-22, des nanoparticules de ferrocyanure de cuivre seules, sans coquille de silice réalisées à partir d'une microémulsion inverse à base d'AOT.
- DNa/Cu-22-h=4.32, des nanoparticules cœur de ferrocyanure de cuivre et coquille de silice réalisées dans une microémulsion inverse à base d'AOT. La réaction sol-gel a duré exactement 48h.

Ainsi pour chaque échantillon, trois essais ont été réalisés et les concentrations en ions  $Cs^+$ ,  $K^+$  et  $Na^+$  en solution sont mesurées par chromatographie ionique. La quantité de césium adsorbée est déterminée par différence entre la concentration en Cs après contact et celle avant contact. Cette valeur est alors multipliée par le volume de solution et divisée par la masse d'échantillon (eq. A.41) pour pouvoir tracer les isothermes de sorption soit  $Q$  (mmol/g) en fonction de la concentration en solution après un contact de 24h,  $[Cs]$  (mmol/L). Les courbes expérimentales peuvent alors être simulées grâce au modèle de Langmuir (eq. A.42) ce qui permet de déterminer la capacité de sorption maximale ( $Q_{max}$ ) ainsi que la sélectivité ( $L$ ) du matériau.

### II.3.3. Instrument

La détection du Cs restant en solution est réalisée grâce à la chromatographie ionique<sup>29</sup>. Cette technique fait généralement intervenir une résine échangeuse d'ions. Dans notre cas ce sera une résine échangeuse de cations à base de groupements sulfonates. Grâce à un éluant, les ions à analyser sont conduits au niveau de la résine où ils vont remplacer les contre ions initialement présents dans la résine. Les temps de rétention des ions vont être différents suivant l'affinité des ions avec la résine ce qui permettra de les séparer. Généralement la détection des ions se fait grâce à la conductivité des ions dans l'éluant.

Ces analyses, simple à mettre en œuvre, sont réalisées à l'aide d'une Chromatographie Ionique Dionex ICS-5000, colonne IonPac® CS12A 5  $\mu m$  (3 x 150 mm), éluant methanesulfonic acid (MSA) 33 mM et la détection se fait grâce à la conductivité.

### III. RAPPELS SUR LA NUCLEATION CROISSANCE DES NANOPARTICULES

#### III.1. Nucléation

La théorie de la nucléation a été introduite dans les années 30 par les travaux de Volmer et Weber (1926) ainsi que Becker, Döring, Kaischew, Stranski, Turnbull et Fisher (1934-1949)<sup>30</sup>. Dans un premier temps, les concepts à l'origine de cette théorie sont abordés<sup>31</sup>. Tout d'abord, les systèmes sursaturés possèdent des énergies libres très élevées qui ne peuvent se réduire que par une séparation de phase, une nucléation et une croissance. Une nucléation a donc lieu dans des systèmes où un composé est en sursaturation. Elle peut apparaître dans des transitions liquide-gaz (condensation de la vapeur d'eau) ou bien lors d'une transition liquide-solide (formation de glace lorsque l'eau est refroidie en dessous de 0°C). La nucléation est dite homogène si elle n'est pas facilitée par la présence d'impuretés. Ici, la nucléation homogène d'une phase solide, par exemple des particules, dans une solution sursaturée en soluté sont présentés plus en détail. Les nuclei sont formés parce que les solutés sont peu solubles et qu'un précipité est plus stable thermodynamiquement même si cette formation engendre un coût énergétique. Les petits noyaux vont avoir tendance à disparaître parce que le rapport surface sur volume est trop important et demande plus d'énergie. Ainsi seuls les noyaux atteignant un certain rayon, appelé rayon critique resteront en solution. La nucléation peut d'ailleurs être décrite en plusieurs étapes (Figure 152 et Figure 153) :

I . Etape d'incubation. La solution est métastable et des fluctuations de concentrations apparaissent. Des petites particules apparaissent et disparaissent continuellement.

II . Etape de nucléation. Des particules stables dont le rayon est suffisamment grand apparaissent à un taux constant ( $C_{\max} > C_{\text{nucl}} > C_s$ ).

III . Dans cette étape, le taux de nucléation diminue en raison de la diminution de la sursaturation et le nombre de particules dans le système devient à peu près constant.

IV . Dans cette dernière étape le taux de nucléation devient négligeable devant un phénomène nouveau qui est la croissance des particules. En effet, les particules les plus petites vont disparaître au profit des plus grosses, c'est pourquoi le nombre de particules diminue.

Figure 152 : Evolution du nombre de noyaux formés au cours du temps. Etape I : incubation, II : nucléation, III : stabilisation du système, IV : croissance des particules.

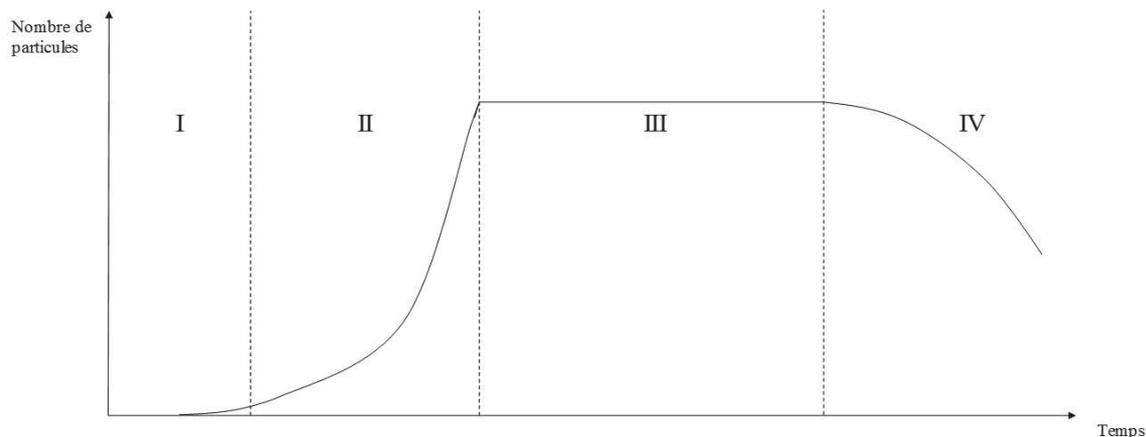
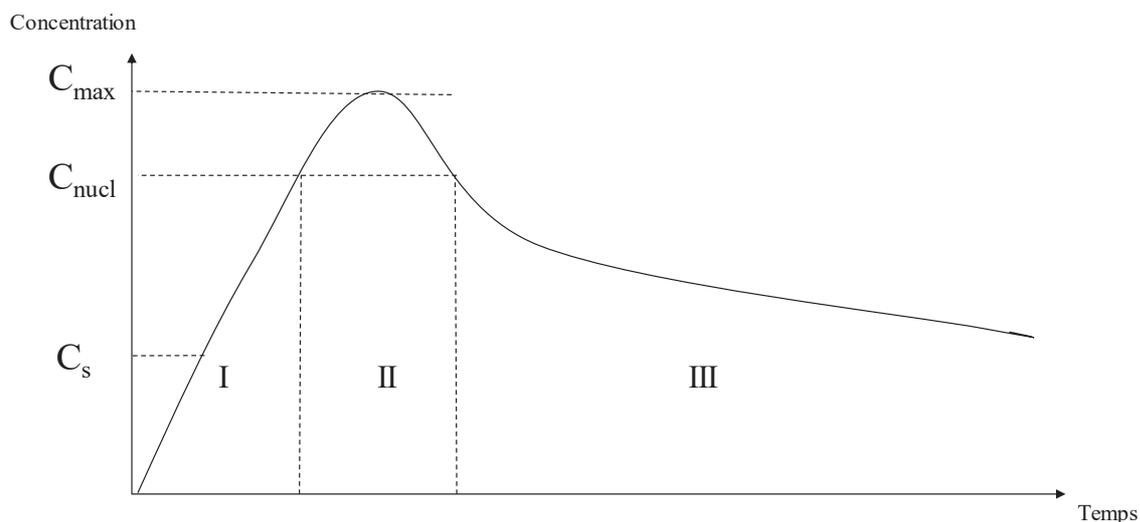


Figure 153 : Evolution de la concentration en soluté en fonction du temps ( $C_s$  : concentration de sursaturation,  $C_{nucl}$  : concentration de nucléation et  $C_{max}$ , concentration maximale).



### III.1.1. Théorie classique nucléation homogène

Pour un système sursaturé, la sursaturation peut s'écrire :

$\Delta\mu = \mu_L - \mu_S$  (eq. A.43) où  $\mu_L$  est le potentiel chimique du composé en solution et  $\mu_S$  celui du composé dans la phase condensée qui peut nucléer.

Le potentiel chimique s'écrit de manière générale comme  $\mu = \mu_0 + kT \ln(a/a_0)$  (eq. A.44) avec  $\mu_0$  et  $a_0$  respectivement le potentiel chimique et l'activité de référence et  $a$  l'activité de l'espèce considérée. Pour les systèmes dilués, les activités sont assimilées aux concentrations d'où  $\Delta\mu = kT \ln(C_L/C_S) = kT \ln S$  (eq. A.45) avec  $C_L$ , la concentration en précurseurs solides et  $C_S$ , la concentration de sursaturation et  $S$  le rapport de sursaturation de la solution ( $C_L/C_S$ ). Lors du processus de nucléation,

l'enthalpie libre de formation d'un nucléus de rayon R considéré sphérique peut être décomposée en deux termes :

$$\Delta G = \Delta\mu_V + \mu_S \quad (\text{eq. A.46})$$

Avec  $\Delta\mu_V$ , la variation de potentiel chimique lié au volume qui s'exprime par :

$$\Delta\mu_V = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V, \text{ avec } \Delta G_V = \rho_S (\mu_S - \mu_L) \quad (\text{eq. A.47})$$

et  $\mu_S$ , le potentiel chimique de la surface. En effet, la croissance des nucléi s'accompagne d'une augmentation de leur surface, dont le potentiel peut s'écrire ainsi, si on considère des nucléi de rayon R :

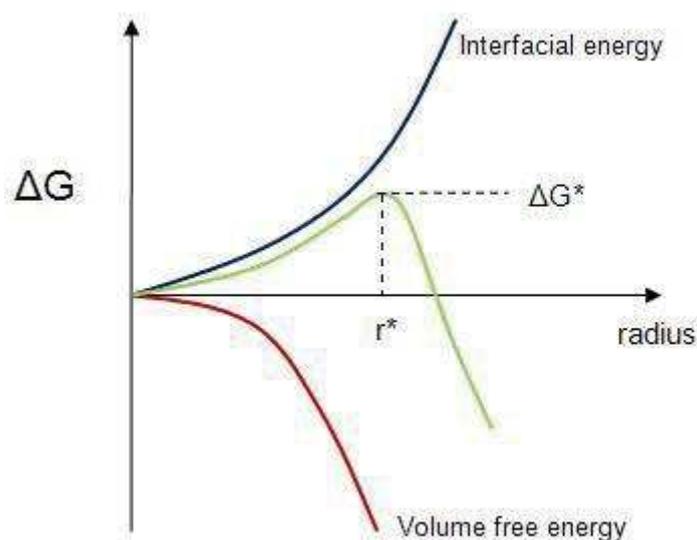
$$\mu_S = 4\pi\gamma R^2 \quad (\gamma > 0) \quad (\text{eq. A.48})$$

Ainsi, l'énergie libre de création d'un nucléus s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi\gamma R^2 + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_S \Delta\mu \quad (\text{eq. A.49})$$

Avec  $\gamma$ , la tension de surface de l'interface solide/liquide,  $\rho_S$  la densité du solide et  $\Delta\mu = \mu_S - \mu_L$  la différence de potentiel chimique entre la phase solide et la phase liquide. Lors de la nucléation, cette grandeur est négative puisque la transition de phase est induite par une plus grande stabilité thermodynamique de la phase solide ( $\mu_S < \mu_L$ ). Dans cette expression le premier terme positif est proportionnel à la surface des particules ( $R^2$ ) et le second terme, négatif est proportionnel au volume ( $R^3$ ) (Figure 154).

Figure 154 : Représentation de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) en fonction du rayon des particules formées.



Le rayon pour lequel l'enthalpie libre est maximale est nommé le rayon critique (Figure 154) et équivaut à  $d(\Delta G)/dR=0$  soit pour:

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\rho_s \Delta\mu} = \frac{-2\gamma}{\rho_s kT \ln S} \quad (\text{eq. A.50})$$

La barrière de nucléation  $\Delta G^*$  vaut alors :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\rho_s \Delta\mu)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\rho_s kT \ln S)^2} \quad (\text{eq. A.51})$$

Pour les particules dont le rayon est inférieur au rayon critique, une augmentation de la taille a pour conséquence un accroissement de l'énergie libre ce qui est défavorable. Ainsi les particules les plus petites ne peuvent pas grossir et vont avoir tendance à se dissoudre. Par contre lorsqu'un nucléus a un rayon supérieur au rayon critique, sa croissance est thermodynamiquement favorisée. D'un point de vue cinétique, nous pouvons calculer le taux de nucléation à l'aide de la mécanique statistique :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{eq. A.52})$$

Cette théorie de sursaturation permet de résoudre la plupart des problèmes mais elle reste incapable d'expliquer certains résultats expérimentaux comme la forte dépendance en température, c'est pourquoi des théoriciens continuent de travailler sur l'amélioration de ce modèle.

### III.2. Croissance-mûrissement

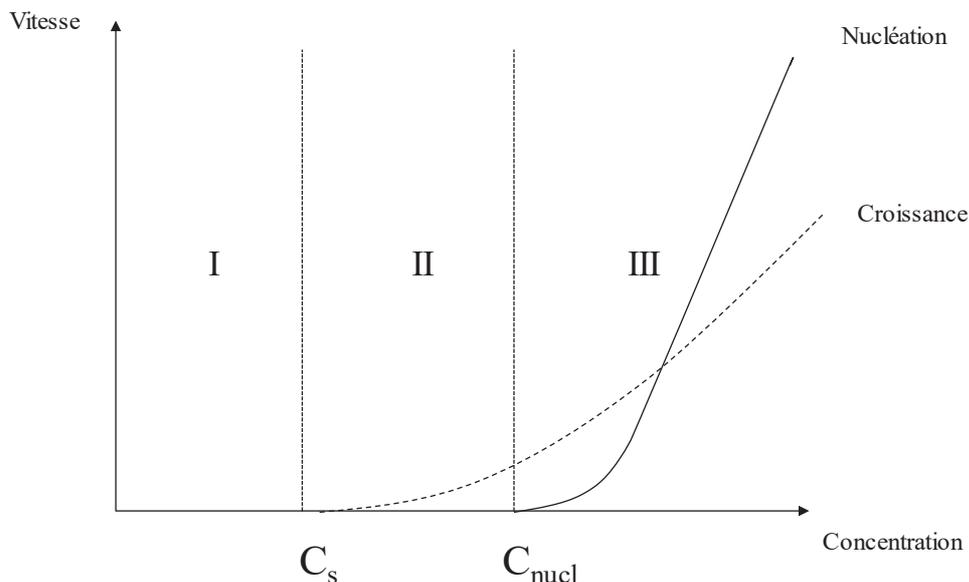
Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un nucléus critique est formé, sa croissance est thermodynamiquement favorisée par un abaissement de l'enthalpie libre. Cependant cette croissance ne sera pas infinie à cause de l'apparition de nouveaux phénomènes tels que la diffusion.

La croissance peut être dirigée par la diffusion des espèces à la surface des particules ou contrôlée par des processus de surface (incorporation des espèces adsorbées en surface de la structure solide de la particule).

#### III.2.1. Croissance homogène contrôlée par la diffusion

Nous nous plaçons dans des conditions de croissance seule donc avec une concentration comprise entre la concentration à l'équilibre de sursaturation  $C_s$  et la concentration de nucléation  $C_{\text{nucl}}$  (Figure 155).

Figure 155 : Evolution de la vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la concentration en soluté dans le système.



Le taux de croissance s'exprime par :

$$\frac{dR}{dt} = D(C - C_S) \frac{V_m}{R} \quad (\text{eq. A.53})$$

Avec  $R$ , le rayon du nucléus sphérique ;  $D$ , le coefficient de diffusion et  $V_m$ , le volume molaire du noyau. Si nous intégrons cette expression, nous obtenons,  $R^2 = 2D(C - C_S)V_m t + R_0^2$  avec  $R_0$ , le rayon initial du nucléus.

Si deux particules sont choisies avec  $\delta R_0$  comme différence entre deux rayons à  $t_0$  :

$$\delta R = \frac{R_0}{R} \delta R_0 \quad (\text{eq. A.54})$$

Cette expression implique que  $\delta R$  diminue lorsque  $R$  augmente.

$$\text{Puis } \delta R = \frac{R_0 \delta R_0}{\sqrt{2D(C - C_S)V_m t + R_0^2}} \quad (\text{eq. A.55})$$

Ainsi la croissance des particules contrôlée par diffusion favorise la formation de particules de taille uniforme.

### III.2.2. Croissance homogène contrôlée par des processus de surface

Si la croissance est mononucléaire (couche par couche), le taux de croissance peut s'écrire :

$$\frac{dR}{dt} = K_m R^2 \quad (\text{eq. A.56})$$

( $K_m$  une constante)

Soit après intégration :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} - K_m t \quad (\text{eq. A.57})$$

Si nous considérons, deux particules avec  $\delta R_0$  comme différence entre deux rayons à l'étape initiale  $t_0$ , nous obtenons :

$$\delta R = \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \delta R_0 \quad (\text{eq. A.58})$$

Ce qui a pour conséquence, une augmentation de  $\delta R$  avec l'augmentation de  $R$ . Ainsi :

$$\delta R = \frac{\delta R_0}{(1 - K_m R_0 t)^2} \quad (\text{eq. A.59})$$

avec  $K_m R_0 t < 1$ .

Ce processus ne favorise pas la formation de particules uniformes parce que les particules croissent sans limite.

Par contre si la croissance est poly-nucléaire donc quand la seconde couche se forme avant que la première ne soit terminée, le taux de croissance est exprimé par :

$$\frac{dR}{dt} = K_p \quad (\text{eq. A.60})$$

( $K_p$  une constante)

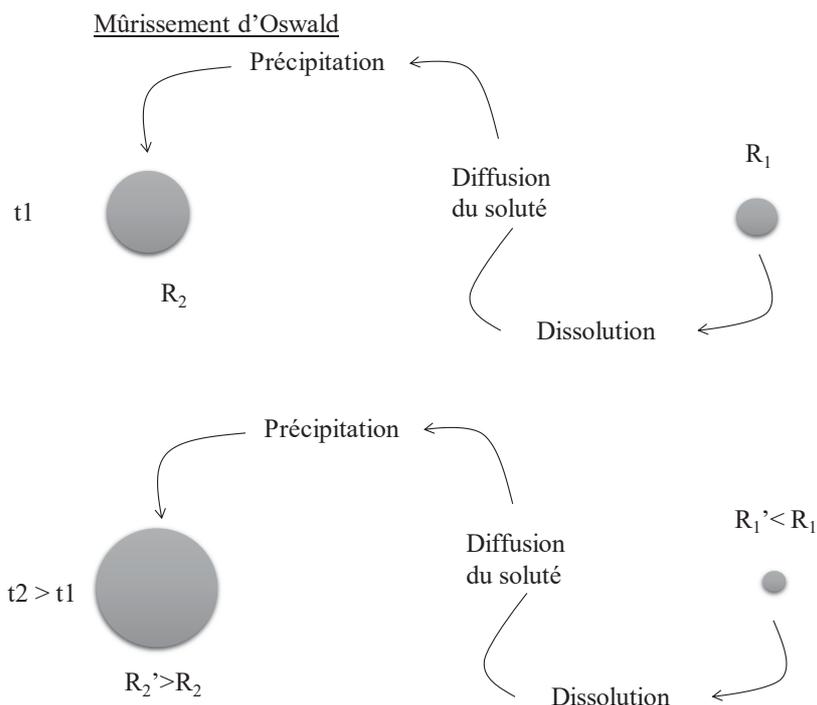
$$\text{Soit après intégration : } R = K_p t + R_0 \quad (\text{eq. A.61})$$

Ainsi  $\delta R = \delta R_0$  et le rayon reste inchangé au cours du grossissement.

D'autres phénomènes peuvent apparaître après la croissance des nuclei comme le mûrissement d'Oswald, l'agrégation et la coalescence. Le mûrissement d'Oswald est présenté à la Figure 156.

Le mûrissement d'Oswald a pour moteur la réduction de l'énergie à l'interface. En effet les particules les plus petites ( $R_1$ ) ont une grande surface par rapport au volume et donc leur énergie est plus grande que celle des particules plus grosses ( $R_2$ ). En conséquence le système va tendre vers une diminution de cette énergie en favorisant la dissolution des petites particules ( $R_1$ ) au profit des plus grandes ( $R_2$ ) par un mécanisme de dissolution, diffusion et précipitation. Ainsi au bout d'un certain temps ( $t_2$ ), la particule  $R_1'$  sera plus petite que  $R_1$  et  $R_2'$  sera plus grande que  $R_2$  grâce à un mécanisme de dissolution, diffusion et précipitation.

Figure 156 : Schéma représentant le mûrissement d'Oswald.



L'agrégation peut avoir lieu pendant la phase de nucléation et/ou de croissance des nanoparticules. Les particules s'attirent entre elles à cause de l'attraction électrostatique ou à d'autres phénomènes conduisant à une diminution de la taille de l'interface et donc à une stabilisation thermodynamiquement favorable. Ce phénomène conduit majoritairement à des structures fractales ou dendrites et s'accompagne d'un élargissement de la distribution des tailles.

L'autre phénomène pouvant intervenir dans le mûrissement des particules est la coalescence où les particules agrégées fusionnent sous l'effet notamment de l'augmentation de température.

## IV. CALCULS SUPPLEMENTAIRES

### IV.1. Calcul de la quantité d'APTES

Nous avons estimé le nombre d'atomes de cuivre en surface par rapport au nombre total d'atomes de cuivre. Nous savons qu'une maille cristalline de ferrocyanure de cuivre mesure 1 nm et contient 4 atomes de cuivre, 4 atomes de fer et 8 atomes de potassium. Ainsi, si les nanoparticules de ferrocyanure de cuivre mesurent 5 nm de côté ; il faut 125 mailles contenant en tout 500 atomes de cuivre pour former la particule. Sur une face, en excluant les atomes des arêtes et des sommets, il y a 41 atomes de cuivre ce qui donne en multipliant par les 6 faces : 246 atomes de cuivre. Les 12 arêtes contiennent chacune 4 atomes de cuivre en excluant les atomes des sommets, ce qui donne  $4 \times 12 = 48$  atomes de cuivre. Maintenant en sommant le tout, sans oublier les atomes de cuivre des sommets, nous

obtenons :  $41 \times 6 + 4 \times 12 + 8 = 302$  atomes de cuivre en surface. Dans ce cas, 6 atomes de cuivre sur 10 se trouve en surface soit si nous voulons tous les recouvrir d'une amine donc d'APTES, il faudrait 6 moles d'APTES pour 10 moles de  $K_2CuFe(CN)_6$ . En refaisant le même type de calcul pour des nanoparticules de 10 nm, nous trouvons qu'il y aurait 1202 atomes de cuivre en surface pour 4000 atomes de cuivre au total. Ainsi, il y aurait 1 atome de cuivre en surface pour 4 atomes de cuivre au total soit 1 mole d'APTES pour 4 moles de  $K_2CuFe(CN)_6$ . Finalement, nous avons choisi d'utiliser le rapport d'une mole d'APTES pour 10 moles de  $K_2CuFe(CN)_6$  car la taille exacte des nanoparticules n'est pas connue et pour prendre en compte la gêne stérique occasionnée par le greffage d'APTES à la surface des nanoparticules CuABP. Ce rapport, appelé k par la suite ( $k = n_{APTES} / n_{CuABP}$ ), lorsqu'il est égal à  $k = 0.1$  correspond par exemple à la présence d'APTES sur la moitié des atomes de cuivre de surface et ce pour des particules de 10 nm.

## IV.2. Calcul du pH

Les pH donnés dans le Chapitre 3 ont été estimés grâce aux calculs suivants :

$$pH = -\log \frac{K_e}{x_{OH^-}} \quad (\text{eq. A.62})$$

Avec  $K_e = 10^{-14}$  ;  $x_{OH^-} = (K_a [OH^-])^{1/2}$  et  $K_a = 10^{-4.8}$  (de l'acide conjugué sachant que  $pK_a(NH_4^+; NH_3) = 9.3$ ).



# Bibliographie

1. Wang, J.; Tsuzuki, T.; Sun, L.; Wang, X., Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of SiO<sub>2</sub>-Coated ZnO Composite Nanoparticles: Multiple Cores with Tunable Shell Thickness. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2 (4), 957-960.
2. Yang, Y.; Gao, M. Y., Preparation of Fluorescent SiO<sub>2</sub> Particles with Single CdTe Nanocrystal Cores by the Reverse Microemulsion Method. *Advanced Materials* **2005**, 17 (19), 2354-2357.
3. Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W., Optimization of Dye-Doped Silica Nanoparticles Prepared Using a Reverse Microemulsion Method. *Langmuir* **2004**, 20 (19), 8336-8342.
4. Causse, J.; Tokarev, A.; Ravoux, J.; Moloney, M.; Barre, Y.; Grandjean, A., Facile one-pot synthesis of copper hexacyanoferrate nanoparticle functionalised silica monoliths for the selective entrapment of <sup>137</sup>Cs. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (25), 9461-9464.
5. Hang, L.; Li, C.; Zhang, T.; Li, X.; Wu, Y.; Men, D.; Liu, G.; Li, Y., A novel process to prepare a thin silica shell on the PDDA-stabilized spherical Au nanoparticles assisted by UV light irradiation. *Rsc Advances* **2014**, 4 (110), 64668-64674.
6. Mayer, M.; Dedovets, D.; Guari, Y.; Larionova, J.; Long, J.; Causse, J., Synthesis of poly(diallyldimethylammonium) capped copper hexacyanoferrate (CuHCF) nanoparticles: An efficient stabiliser for Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 505, 364-372.
7. Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T., Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10 (6), 1259-1270.
8. Botella, P.; Corma, A.; Navarro, M. T., Single Gold Nanoparticles Encapsulated in Monodispersed Regular Spheres of Mesostructured Silica Produced by Pseudomorphic Transformation. *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (8), 1979-1983.
9. Nakagawa, K.; Tanimoto, Y.; Okayama, T.; Sotowa, K.-I.; Sugiyama, S.; Takenaka, S.; Kishida, M., Sintering Resistance and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Covered with a Microporous Silica Layer Using Methyltriethoxysilane. *Catal Lett* **2010**, 136 (1-2), 71-76.
10. Sun, X.; Wei, W., Electrostatic-Assembly-Driven Formation of Micrometer-Scale Supramolecular Sheets of (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES)-HAuCl<sub>4</sub> and Their Subsequent Transformation into Stable APTES Bilayer-Capped Gold Nanoparticles through a Thermal Process. *Langmuir* **2010**, 26 (9), 6133-6135.
11. Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S., Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (10), 1793-1796.
12. Vaucher, S.; Fielden, J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S., Molecule-Based Magnetic Nanoparticles: Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate, Cobalt Pentacyanonitrosylferrate, and Chromium Hexacyanochromate Coordination Polymers in Water-in-Oil Microemulsions. *Nano Letters* **2001**, 2 (3), 225-229.
13. Eastoe, J.; Fragneto, G.; Robinson, B. H.; Towey, T. F.; Heenan, R. K.; Leng, F. J., Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of Aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, 88 (3), 461-471.
14. Lindner, P.; Zemb, T., *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier: 2002.
15. Kohlbrecher, J. *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*, 2011.
16. Teubner, M.; Strey, R., Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 87 (5), 3195-3200.
17. Instruments, M., *Zetasizer Nano- User Manual*. 2007.
18. Humbert, B.; Mevellec, J.-Y.; Grausem, J.; Dossot, M.; Carteret, C., Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur* **2012**, P 2 850-1 - P 2 850-27.
19. Broll, N. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* [Online], 2013, p. PE 1 080-1 - PE 1 080-17.

20. Rouquerol, F.; Luciani, L.; LLewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* [Online], 2013, p. P 1050-1 - P 1050-24.
21. Ruste, J., Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* **2014**, P 865v3-1 - P 865v3-19.
22. Ruste, J., Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements. *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* **2014**, P 866-1 - P 866-15.
23. Karlik, M.; Jouffrey, B., Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'ingénieur* **2008**.
24. Ruste, J., Microanalyse X par sonde électronique - Applications et développements. *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* **2014**, P 886-1 - P886-15.
25. Ruste, J., Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation. *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* **2014**, P 885v2-1 - P 885v2-18.
26. Thiry, P. A.; Caudano, R.; Pireaux, J.-J. Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons dans les solides *Techniques de l'Ingénieur Techniques d'analyse* [Online], 2013, p. PE 2 635-1 - PE 2 635-13.
27. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Applications au césium. Université Montpellier 2, Montpellier, 2013.
28. Michel, C. Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs. Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2015.
29. Caudron, E.; Pradeau, D., Chromatographie ionique minérale - Phases stationnaires et méthodes de séparation. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, P1450v1.
30. Cormier, L., La théorie classique de la nucléation. Cours disponible sur internet, téléchargement en 2017 ed.; 2013.
31. (a) Cao, G.; Wang, Y., *Nanostructures and nanomatériaux: Synthesis, Properties, and Applications (2nd Edition)*. 2nd ed.; World Scientific Series in Nanosciences and Nanotechnology: 2011; (b) Abécassis, B. Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or. Ecole Polytechnique, Paris, 2006; (c) Desforges, A. Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse: application à la catalyse. Université Bordeaux I, Bordeaux, 2004; (d) Boutinaud, P., Nanocrystals. In *Cours- Ecole nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand (3ème année)*, 2014.

---

---

## RESUME

Le travail décrit dans cette thèse est basé sur la synthèse et l'étude de nanoparticules cœur-coquille capables de capter du césium radioactif. Ces travaux s'inscrivent dans l'amélioration d'un procédé de sorption du césium déjà existant et utilisant des monolithes de silice poreux fonctionnalisés avec des nanoparticules (NPs) d'Analogie du bleu de Prusse (ABP) ou plus précisément  $K_2CuFe(CN)_6$  (CuABP). Les nanoparticules issues de cette famille sont très connues pour leur capacité de sorption et leur sélectivité vis-à-vis du césium. Ainsi afin d'éviter l'agrégation des NPs au sein du monolithe et d'augmenter les capacités de sorption, il a été décidé de synthétiser des nanoparticules cœur-coquille avec un cœur d'ABP protégé par une coquille de silice poreuse.

La voie de synthèse choisie pour réaliser ce type de nanoparticules est celle qui utilise une microémulsion inverse afin de contrôler la forme et la taille des nanoparticules finales. Ce choix a permis de réaliser la synthèse *in situ* des NPs d'ABP avec une excellente stabilité des nanoparticules dans les gouttes d'eau dans certaines conditions opératoires. Les microémulsions ont été caractérisées grâce aux SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Grâce à des modèles de simulation, des tailles de gouttes d'eau allant de 0.5 à 3 nm de rayon ont été déterminées selon la quantité d'eau introduite. Le paramètre  $w$  correspondant au rapport molaire entre l'eau et le tensioactif ( $w=[H_2O]/[tensioactif]$ ) est un bon moyen d'exprimer la quantité d'eau présente dans le système. La croissance de la coquille de silice est réalisée grâce au procédé sol-gel en milieu basique en présence de TEOS. La morphologie des nanoparticules cœur-coquille a ensuite été étudiée grâce à la microscopie électronique (HRTEM/STEM/HAADF) et l'analyse chimique et structurale a été réalisée grâce à la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) et à la DRX. Ainsi, pour la première fois, des nanoparticules cœur-coquille telles que définies ici ont été synthétisées. Des tests de sorption du césium par ces nanoparticules cœur-coquille ont également été mis en œuvre avec des résultats encourageants ( $Q_{max}(NPs \text{ cœur-coquille})=125 \text{ mg/g}$ ). De plus ces nanoparticules ne sont pas seulement utiles pour la décontamination d'effluents aqueux, elles ouvrent aussi de nouvelles portes pour l'auto-irradiation et l'auto-confinement de radioéléments.

---

## ABSTRACT

The research work described below is based on the synthesis and the study of core-shell nanoparticles able to entrap radioactive cesium. A sorption process of radionuclides on porous silica monoliths has already been described to capture radioactive cesium and to anchor it on a solid phase. Those materials were therefore functionalized with Prussian Blue Analogous (PBA) nanoparticles or more precisely  $K_2CuFe(CN)_6$  (CuPBA) that are well known to be highly selective towards Cs. However, those materials did not allow optimal Cs sorption because of strong aggregation of PBA nanoparticles within the monoliths. Thereby, the solution developed is the use of core-shell nanoparticles in order to avoid the PBA aggregation. The core of these nanoparticles is made with PBA and protected by a porous silica shell.

A reverse microemulsion is chosen as main synthetic route to synthesize and control the size and shape of these nanoparticles. That synthetic route allows in-situ synthesis of CuPBA nanoparticles in the microemulsion with an excellent stability of the particles in the water droplets. Microemulsions, characterized with SAXS, show droplets radius varying from 0.5 to 3 nm with regard to the water content defined by  $w$  parameter ( $w=[H_2O]/[surfactant]$ ). The growth of the silica shell is then achieved after the synthesis of CuPBA, using a classical basic conditions sol-gel process. The morphology of the core-shell nanoparticles is controlled with HRTEM/STEM-HAADF and the structural and chemical analysis are followed by XRD and FTIR-ATR. Finally, this study enables, for the first time, the synthesis of these core-shell nanoparticles. Then, recent sorption experiments highlighted that these core-shell nanoparticles can be used to entrap cesium with interesting capacity ( $Q_{max}(\text{core-shell NPs})=125 \text{ mg/g}$ ). Moreover, these nanoparticles are useful for decontamination process and they open the way in the study of the self-irradiation and self-containment of radionuclides.

